

УДК 541.64:542.954

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ПОЛИХЛОРДИФЕНИЛОВ
ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ С СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ

Сергеев В. А., Неделькин В. И.

Исследована реакция поликонденсации полихлордифенилов с сульфидом натрия при различных соотношениях исходных мономеров и получены поли-(дифенилен)сульфиды, содержащие атомы хлора и тиольные группы в боковой цепи. Показано, что протекание побочной реакции внутримолекулярной циклизации полихлордифенилов в хлорзамещенные производные дibenзтиофена и тиантрена приводит к получению растворимых полимеров, несмотря на полифункциональность мономера. Изучены некоторые свойства синтезированных поли-(дифенилен)сульфидов.

В последнее время большое внимание привлекают продукты поликонденсации дигалогенароматических соединений с сульфидом натрия [1]. С целью дальнейшего изучения этой реакции нам представлялось интересным использовать в качестве исходных мономеров полигалогенароматические соединения, при поликонденсации которых могли бы быть получены химически модифицированные полиариленсульфиды, содержащие свободные функциональные группы в боковой цепи. Интерес к полифункциональным мономерам такого типа обусловлен еще и тем, что вследствие установленного недавно изменения реакционноспособности функциональных групп в процессе поликонденсации [2], а также вследствие зависимости реакционноспособности атомов галогена в реакциях нуклеофильного замещения от их положения в ароматическом ядре [3] следовало ожидать новых специфических особенностей данной реакции.

В качестве исходного полигалогенароматического соединения для поликонденсации с сульфидом натрия был взят промышленный продукт «совол», представляющий собой смесь изомерных тетра- и пентахлордифенилов [4].

Совол перед употреблением был перегнан в вакууме при $212^{\circ}/4\text{ torr}$ и соответствовал по элементному составу примерно эквимольной смеси тетра- и пентахлордифенилов. Найдено, %: C 45,79; H 1,57; Cl 52,81. Вычислено для эквимольной смеси $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_4$ и $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Cl}_5$, %: C 46,56; H 1,78; Cl 51,66.

Синтез поли-(дифенилен)сульфидов при эквимольном соотношении полихлордифенилов: сульфид натрия. В трехгорлую колбу объемом 2 л, снабженную мешалкой, водом аргона и прямым холодильником, загружали 319,5 г (1,0 моль) полихлордифенилов, 240,2 г (1,0 моль) сульфида натрия в виде кристаллогидрата и 1 л N-метилпирролидона и нагревали смесь в токе аргона при кипении реакционной массы до температуры отгонных паров $200-202^{\circ}$. После полного удаления кристаллизационной воды переключали прямой холодильник на обратный и кипятили смесь 6 час. Охлажденную реакционную массу выливали в 4 л ацетона, подкисленного 400 мл концентрированной соляной кислоты. Выпавший в осадок полимер отфильтровывали, промывали на фильтре ~ 5 л дистилированной воды до исчезновения следов ионов хлора (проба с азотнокислым серебром), 1 л ацетона и сушили в вакууме при 60° до постоянного веса. Выход 186,0 г (65,0% от теоретич.). Аналогично получали полимеры при других соотношениях исходных мономеров.

В основу методики определения тиольных групп был положен известный аргентометрический способ [5], однако вследствие высокой склонности ароматических тиолов к окислению на воздухе до дисульфидов навеску полимера в водно-пиридиновом растворе предварительно обрабатывали трифенилфосфином для расщепления дисульфидных связей [6] и дальнейшее титрование проводили, не выделяя полимера из раствора.

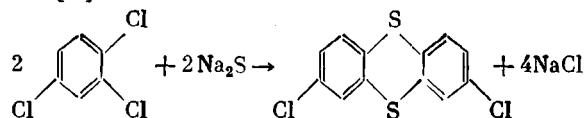
ИК-спектры полимеров снимали на приборе UR-20 в таблетках с КВг. Температуры размягчения определяли по термомеханическим кривым. Приведенную вязкость растворов полимеров измеряли в N-метилпирролидоне при 20° (0,05 г полимера на 10 мл растворителя).

С целью изучения влияния соотношения функциональных групп на процесс поликонденсации была проведена реакция полихлордифенилов с сульфидом натрия при различных их мольных соотношениях. Результаты опытов приведены в таблице. Как видно, вследствие различной функциональности исходных мономеров при эквимольной их загрузке соотношение функциональностей будет около 5 : 2, т. е. берется 2,5-кратный избыток атомов хлора к тиолят-анионам. Такой разбаланс функциональностей приводит к получению олигомерных продуктов с приведенной вязкостью 0,04, имеющих $M=2500$ (эбуллиоскопия в хлороформе). Полученный таким образом олигомер представляет собой порошок белого цвета, хорошо растворимый в ряде органических растворителей, размягчающийся при температуре $\sim 210^\circ$, содержащий следы тиольных групп и большое количество непрореагировавшего хлора (32, 33%).

Увеличение мольного соотношения полихлордифенил : сульфид натрия до 1 : 2,5, т. е. до эквивалентного соотношения функциональных групп (таблица) приводит к повышению выхода полимера, содержания в нем тиольных групп и общей серы при одновременном понижении содержания хлора.

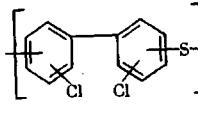
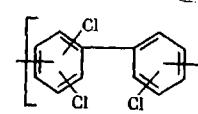
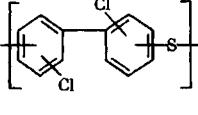
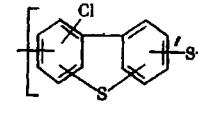
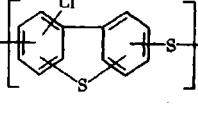
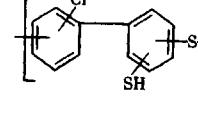
Интересным и необычным для поликонденсационных процессов является тот факт, что, исходя из соотношения функциональностей, в этом случае следовало бы ожидать образования неплавкого и нерастворимого продукта трехмерного строения, однако полученный полимер имел довольно высокую вязкость ($\eta_{sp}=0,18 \text{ дL/g}$), был хорошо растворим в высококинящих полярных органических растворителях, таких как ДМФ, ДМАА, ДМСО, N-метилпирролидон и др., и размягчался при температуре $\sim 220^\circ$ (по термомеханическим кривым).

Необычность протекания поликонденсации в этом случае обусловлена, на наш взгляд, изменением функциональности полихлордифенила в ходе синтеза и нарушением стехиометрии реакции. Это является следствием специфиичности реакции нуклеофильного замещения галогенов в ароматических системах, поскольку известно, что атомы галогена, находящиеся в *ортоположениях* относительно друг друга, в полигалогенбензолах имеют наибольшую подвижность по сравнению с другими их положениями в ароматическом ядре [3]. Поэтому они в первую очередь вступают в реакцию с тиолят-анионами сульфида натрия с образованием в конечном итоге устойчивых фрагментов циклических сульфидов, нарушая тем самым исходную функциональность полигалогенарила. Например, известна реакция 1,2,4-трихлорбензола с сульфидом натрия, приводящая к 2,7-дихлортиантрену, в результате которой шесть исходных функциональностей в двух молекулах трихлорбензола реализуются в дифункциональный мономер по следующей схеме [7]:



В этой связи представляло интерес оценить порядок взаимного расположения заместителей в использованном нами полихлордифениле. Наиболее информативным методом такой оценки является, по-видимому, метод ЯКР ^{35}Cl . Однако нам не удалось получить кристаллические образцы полихлордифенила, поскольку он затвердевал в аморфное стекло независимо от способа охлаждения. В то же время качественную информацию о порядке замещения можно получить из ИК-спектров полихлордифенила, в которых имелись интенсивные полосы поглощения в области 860 cm^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям 1,2,4-трехзамещенных бензольных колец.

Влияние соотношения исходных мономеров на свойства поли-(дифенилен)сульфидов

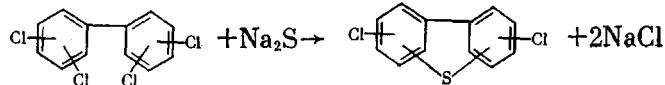
Соотношение полихлордифенил : сульфид натрия		Предполагаемая структура	Выход, %	Т. разм-мягч., °C	$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г	SH, вес.%	Элементный состав, % (найдено/вычислено на предполагаемую структуру)			
мольное	по функциональностям *						C	H	S	Cl
1:1	5:2	 ... 	65,0	210	0,04 **	0,36	52,74 53,23	2,06 2,04	11,99 11,83	32,33 32,90
1:2,5	4:1	 ... 	89,5	220	0,18	0,82	56,38 57,48	2,26 2,22	18,65 19,16	18,77 21,14
4:5	1:2	 ... 	98,2	240	0,14	6,20	56,90 57,71	2,93 2,40	26,31 25,66	14,32 14,23

* Принимали функциональность сульфида натрия, равную двум, а полихлордифенила — пяти.

** Соответствует молекулярной массе 2500 (эбуллиоскопия в хлороформе).

и указывающие на наличие *ортого*-расположения атомов хлора по отношению друг к другу или к атому углерода дифенила, находящемуся в положении 1.

Исходя из этого, можно заключить, что описанная выше реакция внутримолекулярной циклизации имеет место, на наш взгляд, и при взаимодействии полихлордифенила с сульфидом натрия с той лишь разницей, что наряду с тиантреновыми циклами в данном случае возможно образование устойчивых дibenзтиофеновых циклов, по-видимому, по следующей общей схеме:

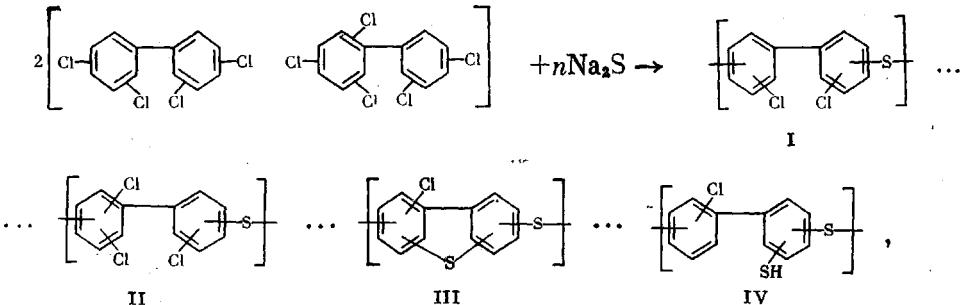


При этом реакция внутримолекулярной циклизации полихлордифенила с образованием дibenзтиофеновых циклов, по-видимому, более вероятна, поскольку для ее осуществления достаточно замещения двух атомов хлора в жесткофиксированных положениях дифенила, в то время как образование тиантренового цикла требует замещения четырех атомов хлора из разных молекул полихлордифенила.

В результате побочных реакций внутримолекулярной циклизации существенно уменьшается функциональность полихлордифенила и понижается, таким образом, вероятность ветвлений и спивки. Подтверждением этому служат данные по растворимости, температуре размягчения, а также результаты элементного анализа полимеров (таблица, опыты 2, 3), удовлетворительно совпадающие с расчетными для циклических структур.

Реакция внутримолекулярной циклизации в полихлордифенилах протекает также и при использовании двукратного избытка сульфида натрия по отношению к функциональности полихлордифенила (таблица, опыт 3), однако полимеры в этом случае, кроме фрагментов циклических сульфидов, содержат, согласно данным аргентометрического анализа, свободные тиольные группы, количество которых находится в пределах одной группы на элементарное звено полимера. Важно отметить, что свежевыделенный из реакционной массы полимер с боковыми тиольными группами был хорошо растворим в разбавленных водных растворах щелочей, в полярных органических растворителях и размягчался при температуре около 240°. Однако по мере нахождения на воздухе он утрачивал растворимость в растворах щелочей и других растворителях и примерно через месяц пребывания на воздухе содержал всего 0,6% тиольных групп, что свидетельствует о высокой склонности этих групп, связанных с ароматическим кольцом, к окислению кислородом воздуха в дисульфидные связи, которые в свою очередь были легко восстановлены до свободных тиольных групп по известной методике [6].

На основании вышеизложенного наиболее вероятные пути реакции поликонденсации полихлордифенила с сульфидом натрия в зависимости от соотношения могут быть представлены следующей общей схемой:



где $n=2-10$, т. е. при эквимольном соотношении полихлордифенила и сульфида натрия в структуре полимера будут преобладать хлорзамещенные

дифениленовые фрагменты типа I и II. С увеличением доли сульфида натрия возрастает вероятность циклизации и образования свободных тиольных групп, вследствие чего полимеры будут содержать преимущественно звенья типа III и IV.

По данным рентгеноструктурного анализа, все полученные полимеры аморфны. В ИК-спектрах имеются полосы поглощения, характерные для колебаний связей фенил — сера (1090 см^{-1}), фенил — хлор (680 и 730 см^{-1}), а также для колебаний 1,2,4- и 1,3,5-трехзамещенных бензольных колец (860 и 880 см^{-1} соответственно), что не противоречит предполагаемым структурам. Результаты элементного анализа, приведенные в таблице, также удовлетворительно совпадают с расчетными для вышеприведенных полимерных структур.

Таким образом, особенностью реакции поликонденсации полигалогенированных дифенилов с сульфидом натрия является то, что не только молекулярная масса, но и строение образующихся поли-(дифенилен)сульфидов зависит от соотношения исходных мономеров. В случае недостатка сульфида натрия по функциональным группам происходит преимущественное образование хлорзамещенных полимеров, а избыток сульфида натрия приводит к внутримолекулярной циклизации и появлению свободных тиольных групп в структуре полимера.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, Успехи химии, 47, 2092, 1978.
2. В. А. Сергеев, В. И. Неделькин, Н. П. Иванов, А. В. Ливен, Высокомолек. соед., Б20, 395, 1978.
3. Е. А. Крюгер, М. С. Беднова, Ж. общ. химии, 3, 67, 1933.
4. Промышленные хлорорганические продукты, под ред. Л. А. Ошина, «Химия», 1978, стр. 541.
5. И. Денеш, Титрование в неводных средах, «Мир», 1971, стр. 369.
6. R. E. Humphrey, J. M. Hawkins, Analyt. Chem., 36, 1812, 1964.
7. R. W. Lenz, C. E. Handlovits, J. Polymer Sci., 43, 167, 1960.

ON THE CHANGE OF THE FUNCTIONALITY OF POLYCHLORODIPHENYLS DURING THE POLYCONDENSATION WITH SODIUM SULFIDE

Sergeev V. A., Nedel'kin V. I.

Summary

Polycondensation of polychlorodiphenyls with sodium sulfide at various initial monomers ratios has been studied and poly(diphenylene)sulfides with chlorine atoms and thiol groups in the side chains have been obtained. It is shown that the side reaction of the intramolecular cyclization of polychlorodiphenyls results in the formation of soluble polymers in despite of the polyfunctionality of the monomer. Some properties of poly(diphenylene)sulfides synthesized are studied.
