

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ionic Polymers, ed. L. Holliday, Applied Science, N. Y., 1975.
2. A. Eisenberg, M. King, Ion Containing Polymers — Physical Properties and Structure, Academic Press, N. Y., 1977.
3. A. Eisenberg, Macromolecules, 3, 147, 1970.
4. О. А. Пономарев, И. А. Ионова, Высокомолек. соед., A16, 1023, 1974.
5. I. M. Hodge, A. Eisenberg, Macromolecules, 11, 283, 1978.
6. С. Р. Рафиков, Ю. Б. Монаков, И. А. Ионова, Г. П. Гладышев, А. А. Андрусенко, О. А. Пономарев, А. И. Воробьева, А. А. Берг, Л. Ф. Антонова, Э. И. Аблякимов, М. Ф. Сисин, А. А. Смородин, Высокомолек. соед., A15, 1974, 1973.
7. M. H. Jones, Canad. J. Chem., 34, 948, 1956.
8. Л. Ф. Антонова, И. А. Ионова, Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, ВИНИТИ, Деп. № 3026—75, 1975.
9. Л. Ф. Антонова, Г. В. Леплянин, Е. Е. Заев, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., A20, 687, 1978.
10. В. И. Ионов, И. С. Станчиц, Приборы и техника эксперимента, 1976, № 3, 275.
11. Б. И. Сажин, Электрические свойства полимеров, «Химия», 1970.

УДК 541.64:542.945.22

## О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ АРИЛЕНОВ

Григоровская В. А., Давыдова Г. И., | Берлин А. А.

Изучение полимераналогичных превращений олигомеров с системой сопряжения, характеризующихся высокой устойчивостью к термическим, термоокислительным и радиационным воздействиям, представляется весьма интересным и актуальным. В настоящей работе исследованы олигоарилены на основе нафталина (ПН) [1], синтезированные в октане при 90°. Основной структурной единицей ПН является 1,4-дизамещенное нафтиленовое звено [2].

Сульфирование проводили обработкой ПН концентрированной серной кислотой при 40–140°. Очистку от солей, образовавшихся при нейтрализации избытка  $H_2SO_4$  щелочью, осуществляли при помощи электродиализа в трехкамерном диализаторе. ИК-спектры полученных продуктов снимали по стандартной методике на приборе UR-20. Степень сульфирования (количество  $SO_3H$ -групп на мономерное звено олигоарилена) определяли потенциометрическим титрованием КОН на автоматическом титриметре «Radiometer».

Наибольшей интенсивностью в ИК-спектрах продуктов сульфирования ПН характеризуются полосы 1040 и 1200  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям  $SO_3H$ -групп. Относительная интенсивность этих полос тем выше, чем выше степень сульфирования олигоарилена, по данным потенциометрического титрования. Так, для сульфокислоты ПН, содержащей 0,64 сульфогруппы на звено, отношение оптических плотностей  $D_{1040}/D_{1800}=2,39$ ;  $D_{1200}/D_{1800}=2,72$ ; для сульфокислоты, содержащей 2,21 сульфогруппы на звено, соответствующие значения равны 4,41 и 5,65.

В ИК-спектрах сульфирированных ПН обнаруживается также полоса в области 610–620  $\text{cm}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям  $\rightarrow S=O$ . Вместе с тем относительная интенсивность полос поглощения 750 и 820  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для внеплоскостных деформационных колебаний нафтиленовых колец исходного ПН, резко уменьшается. Однако наличие достаточно интенсивной полосы 1625  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствует о сохранении в сульфирированных продуктах ароматической структуры, присущей исходным олигоариленам.

В области внеплоскостных деформационных колебаний ароматических колец, начиная со степени сульфирования 1,3  $SO_3H$ -группы на звено, появляется сильная полоса 870  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для изолированного атома

водорода [3]. Это дает основание полагать, что присоединение сульфогрупп идет, в первую очередь, в 1,4-дизамещенное кольцо нафталинового звена. Таким образом, продукты сульфирования представляют собой сульфокислоты олигоариленов. Все они хорошо растворимы в воде и нерастворимы в органических растворителях, не размягчаются и не возгоняются при повышенной температуре вплоть до разложения. На воздухе сульфокислоты устойчивы до 250°.

Отметим, что полифенилены (ПФ) значительно менее реакционноспособны в процессе сульфирования, чем олигоарилены на основе нафталина.

**Влияние температуры и времени сульфирования ПН с  $\bar{M}_n = 870$  на выход и степень сульфирования**

T°	Время, час	Доля прореагированного олигомеров *	Содержание SO <sub>3</sub> H-групп на звено в продукте реакции	$\bar{M}_n$ непрореагированного олигомера **
40	0,5	0,10	5,20	790
60	0,5	0,23	1,70	740
	4,0	0,61	1,30	720
80	0,50	0,73	1,20	720
	4,0	0,93	0,81	700
100	0,5	1,00	0,64	—
	19	1,00	0,74	—
140	0,5	1,00	2,21	—

\* Определяли как разность между единицей и долей непрореагированного ПН, нерастворимого в воде, но растворимого в хлороформе.

\*\* Разброс результатов во всех случаях не превышал ± 5.

Действительно, обработка серной кислотой при 100° в течение 19 час приводит к содержанию 0,16 сульфогрупп на мономерное звено ПФ, по сравнению с 0,74 для ПН. Содержание 0,67 сульфогруппы на звено достигается в ПФ после обработки при 200° в течение 48 час [4], тогда как для ПН — в результате сульфирования при 100° в течение 0,5 час. Такое различие в реакционноспособности может быть связано с различием в степени сопряжения исходных олигоариленов. По-видимому, чем выше степень сопряжения, тем выше реакционная способность олигоарилена. Эта особенность еще более ярко проявляется при рассмотрении результатов сульфирования ПН с  $\bar{M}_n = 870$  при различных температурах и временах синтеза (таблица). Из таблицы видно, что при температуре ниже 100° сульфированию подвергается не весь исходный ПН. Как и следовало ожидать, чем меньше время и ниже температура, тем меньшая доля исходного продукта вступает в реакцию. Однако интересно, что во всех случаях с уменьшением доли прореагированного ПН степень сульфирования увеличивается (таблица). Эти данные согласуются с результатами работы [4], согласно которым «по мере уменьшения степени сульфирования полифениленов увеличивается выход сульфирированного продукта, но уменьшается его растворимость».

Обнаруженная особенность связана, очевидно, с неодинаковой реакционной способностью полимер-гомологических фракций, входящих в состав исходного олигоарилена. При этом в первую очередь в реакцию вступают наиболее высокомолекулярные фракции, обладающие наиболее высокой реакционной способностью и приводящие к получению продукта с наибольшей степенью замещения ароматических колец. Чем жестче условия, тем большая часть исходного олигоарилена способна вступать в реакцию замещения, при этом средняя степень сульфирования уменьшается. Одновременно наблюдается тенденция к понижению  $\bar{M}_n$  непрореагированного

олигомера (таблица). Следует отметить, что анализ экспериментальных данных свидетельствует об отсутствии деструкции олигомерных цепей при сульфировании.

Положение о повышении реакционной способности с увеличением  $\bar{M}_n$  проявляется также в условиях, когда олигоарилен сульфируется полностью. Так, сульфирование ПН с  $\bar{M}_n=870$  при  $100^\circ$  в течение 19 час приводит к получению продукта с содержанием 0,74 сульфогруппы на звено, в то время как в результате подобной обработки ПН с  $\bar{M}_n=1890$  содержание сульфогрупп в конечном продукте достигает 1,7 на звено.

Таким образом, приведенные в настоящей статье данные свидетельствуют об увеличении реакционной способности олигоариленов в процессе сульфирования с возрастанием  $\bar{M}_n$ . Интересно подчеркнуть, что столь высоких степеней сульфирования, какие можно получить в мягких условиях реакции для ПН, невозможно достичь для мономерного нафтилина даже в самых жестких условиях [5]. Особо отметим, что дополнительным фактором, обеспечивающим аномально высокие степени сульфирования ПН в мягких условиях реакции, может быть комплексообразование наиболее высокомолекулярных фракций и промежуточных продуктов их сульфирования с низкомолекулярными гомологами, не вступившими в реакцию в этих условиях. Влияние π-комплексообразования на реакционную способность сопряженных систем показано, например, в работе [6].

Подобная же зависимость реакционной способности от величины  $\bar{M}_n$  олигоарилена отмечена нами и ранее для процессов дегидрополиконденсации [7], а также при ингибиции олигоариленами термоокислительной деструкции насыщенных полимерных соединений [6]. По-видимому, эту особенность необходимо учитывать для всех олигосопряженных систем.

Выявленная зависимость может обеспечить протекание целого ряда полимераналогичных превращений олигомеров с системой сопряжения, невозможных для соответствующих мономерных соединений.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
23 V 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Berlin, B. A. Григоровская, B. P. Парини, G. B. Белова, N. C. Черникова, Высокомолек. соед., B9, 423, 1967.
2. A. A. Berlin, B. A. Григоровская, Ю. В. Киссин, Высокомолек. соед., A12, 1497, 1970.
3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 97.
4. P. Cassidy, C. Marvel, S. Ray, J. Polymer Sci., A3, 1553, 1965.
5. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. Гос. научно-техн. изд-во химич. лит., 1955, стр. 98.
6. A. P. Фирсов, B. A. Григоровская, Н. В. Пажитнова, A. A. Иванов, A. A. Berlin, Высокомолек. соед., A15, 1881, 1973.
7. W. A. Grigorowskaya, O. G. Selskaja, N. J. Astrachanewa, A. A. Berlin, Plaste und Kautschuk, 21, 897, 1974.