

## КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 9,10-ДИБРОМАНТРАЦЕНА С ТЕТРАСУЛЬФИДОМ НАТРИЯ

Анненкова В. З., Антоник Л. М., Халиуллин А. К.,  
Банникова О. Н., Воронков М. Г.

Ранее нами показано [1], что при поликонденсации 9,10-дибромантрансцена (ДБА) с полисульфидами натрия образуются полимеры, относящиеся к классу полиариленсульфидов и обладающие комплексом технически ценных свойств [2]. Настоящее сообщение посвящено исследованию кинетики поликонденсации ДБА с тетрасульфидом натрия. Сведения, характеризующие процесс поликонденсации дигалогенароматических соединений с полисульфидами натрия, в литературе практически отсутствуют.

В исследованиях использовали хроматографически чистый ДБА. Тетрасульфид натрия, полученный по методике работы [1], имел среднюю степень сульфидности 3,99 [3]. Процесс проводили в инертной атмосфере в среде водного ДМФ (объемное отношение  $H_2O : DMF = 0,18$ ). Концентрацию реагирующих веществ варьировали от 40 до 240 моль/м<sup>3</sup>. Контроль за процессом конденсации осуществляли по количеству бромида натрия в пробах реакционной смеси, отбираемых в ходе реакции. Полимер осаждали трехкратным разбавлением водой, затем смесь подкисляли азотной кислотой для окисления сульфидных ионов. Полученный раствор освобождали от катионов натрия на катионите КУ-2 и титровали раствором азотнокислой ртути в присутствии дифенилкарбазона. Применимость методики проверена титрованием смеси  $Na_2S_4 - DMF$ , содержащей заданное количество  $NaBr$ . Точность определения  $Br^-$  0,05 абс. %.

Выделенные полимеры переосаждали из N-метилпирролидона (МП) и сушили в вакууме до постоянного веса. Характеристическую вязкость определяли в хлорбензоле при 293 К, ИК-спектры полимеров получены на спектрометре UR-20 (таблетки с КBr), ПМР-спектры снимали в растворе МП на приборе «Tesla-480» на частоте 80 МГц.

Большая, чем у галогенбензолов, активность ДБА в реакциях нуклеофильного замещения и повышение нуклеофильности полисульфидных ионов с увеличением их средней степени сульфидности позволяют осуществлять изучаемый процесс поликонденсации в значительно более мягких условиях (359–390 К, давление 0,1 МПа) по сравнению с описанными для синтеза полифениленсульфида из *n*-дихлорбензола и сульфида натрия (523–973 К, до 1,47 МПа) [4].

Изучение поликонденсации ДБА с  $Na_2S_4$  во времени при различных температурах показало, что степень завершенности реакции  $P^1$  наиболее быстро возрастает в течение первого часа (рис. 1, а). Значительное влияние на этот процесс оказывает температура. Так, ее повышение от 373 до 383 К понижает в 2 раза период полупревращения. Зависимость величины  $P$  от начальной концентрации исходных веществ приведена на рис. 1, б. При увеличении начальной концентрации тетрасульфида натрия от 80 до 160, а затем до 240 моль/м<sup>3</sup> период полупревращения по  $NaBr$  составляет 870; 450 и 270 с соответственно, что свидетельствует о первом порядке реакции по  $Na_2S_4$  [5]. Определение указанного частного порядка по методу работы [6] дает аналогичный результат.

Повышение начальных концентраций реагирующих веществ с 40 до 80 моль/м<sup>3</sup> при сохранении их эквимольности понижает период полупревращения вдвое, что характерно для реакций второго порядка [7]. Определение общего порядка реакций по интегральным уравнениям для первого, второго и третьего порядка показало, что константы скорости сохраняют постоянное значение в случае уравнения второго порядка до степени

<sup>1</sup>  $P$  рассчитывали по соотношению количества  $NaBr$ , выделившегося в данный момент, к общему количеству  $NaBr$ , которое должно выделяться при 100%-ной конверсии мономера.

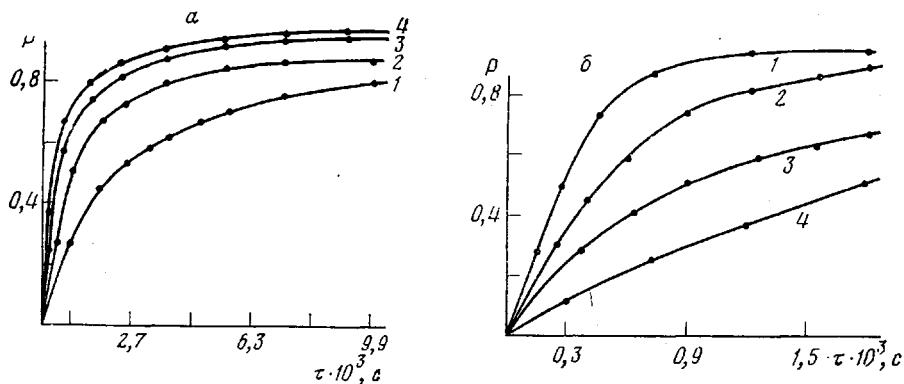


Рис. 1. Зависимость степени завершенности  $P$  от времени реакции  $t$ . а: 1 – 359, 2 – 373, 3 – 383, 4 – 390 К; соотношение ДБА :  $\text{Na}_2\text{S}_4$  = 1 : 1; начальная концентрация реагентов 80 моль/м<sup>3</sup>; б: соотношение ДБА :  $\text{Na}_2\text{S}_4$ : 1 – 1 : 3, 2 – 1 : 2, 3 – 1 : 1, 4 – 1 : 1, [ДБА] = 80 (1–3) и 40 моль/м<sup>3</sup> (4). Температура 373 К

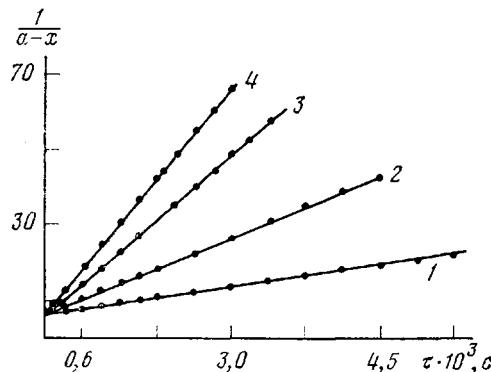


Рис. 2. Зависимость  $1/(a-x)$  от продолжительности поликонденсации ДБА и  $\text{Na}_2\text{S}_4$ . Мольное соотношение ДБА :  $\text{Na}_2\text{S}_4$  = 1 : 1; здесь и на рис. 3: 1 – 359, 2 – 373, 3 – 383, 4 – 390 К

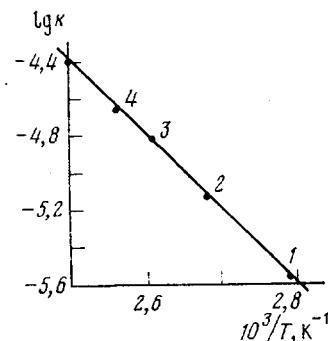


Рис. 3. Зависимость логарифма констант скоростей взаимодействия равномольных количеств ДБА с  $\text{Na}_2\text{S}_4$  от температуры

превращения 0,8–0,9 (рис. 2). Значение констант скоростей при различных температурах приведены в табл. 1. Зависимость логарифма константы от обратной температуры (рис. 3) линейна; методом наименьших квадратов получено уравнение Аррениуса следующего вида:  $\lg k = -8,7 - 9301/T$ , из которого найдено значение энергии активации поликонденсации ДБА с  $\text{Na}_2\text{S}_4$ , равное 77 500 Дж/моль. Рассчитана энтропия активации  $\Delta S^*$ , которая, согласно теории скоростей реакций, определяется разностью энтропий активации реагентов и активированного состояния. При 373 К  $\Delta S^* = -96$  Дж/К·моль. Отрицательное значение  $\Delta S^*$  свидетельствует об упорядочении реагентов при образовании активированного состояния, а также на значительный сольватационный эффект.

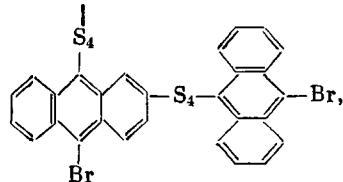
Таблица 1

Численка поликонденсации ДБА с тетрасульфидом натрия

$T, \text{К}$	$k \cdot 10^{-6}, \text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	Степень завершенностии реакции через 3600 с	$T, \text{К}$	$k \cdot 10^{-6}, \text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	Степень завершенностии реакции через 3600 с
359	2,60	0,61	383	15,01	0,87
373	7,08	0,80	390	20,67	0,91

Сравнение величин предэкспоненциального множителя в полученном уравнении Аррениуса ( $4,9 \cdot 10^6$  м<sup>3</sup>/моль·с) с соответствующей величиной для бимолекулярной реакции с нормальной скоростью и нулевой энтропией активации ( $\sim 10^8$  м<sup>3</sup>/моль·с [7]) показывает, что скорость исследуемой реакции ниже, чем предсказывает теория столкновений.

Изучение строения продуктов поликонденсации методами ИК- и ПМР-спектроскопии показало, что в начальный период реакции наряду с замещением брома наблюдается также замещение атома водорода. В ИК-спектрах олигомеров, полученных на первых стадиях реакции ( $P=0,5-0,6$ ), появляются полосы поглощения в области 11,23; 11,76 и 12,65 мкм, отвечающие неплоским деформационным колебаниям изолированного, двух и трех смежных атомов водорода соответственно. В спектрах ПМР олигомеров наблюдали удлиненный синглет  $\delta=6,58$  м.д. и два мультиплета  $\delta=5,11$  и 5,81 м.д. в отличие от исходного мономера (два симметричных мультиплета при  $\delta=5,49$  и 6,05 м.д.). Наличие низкопольного синглета свидетельствует о появлении структуры типа I



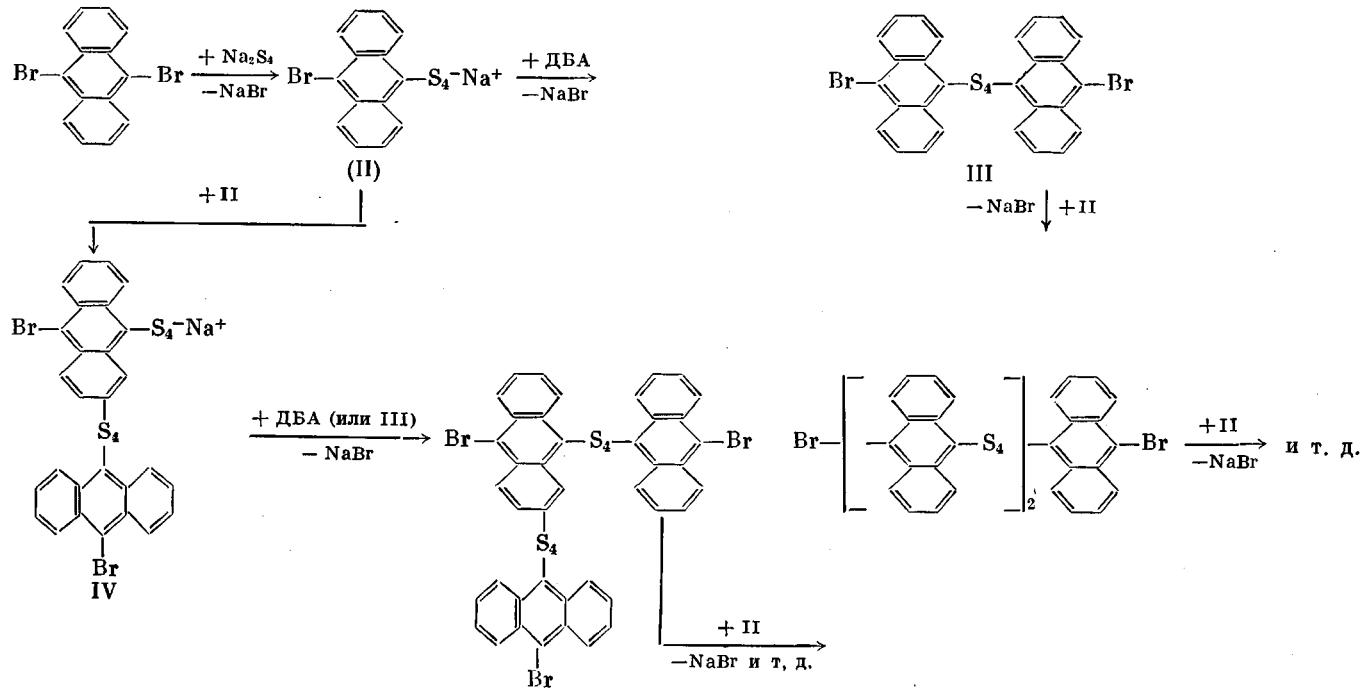
но не исключает замещение водорода в  $\alpha$ -положении.

С увеличением величины  $P$  до 0,85–0,86 в спектрах ПМР продуктов реакции появляется еще один синглет  $\delta=6,42$  м.д., относящийся к структуре типа I, в которой второй атом брома замещен на полисульфидную группу. При этом вклад синглетов в общую интенсивность сигналов ПМР monotонно понижается с увеличением продолжительности реакции до 3–4 ч. В ИК-спектрах исследуемых образцов полоса при 13,33 мкм, отвечающая неплоским деформационным колебаниям четырех смежных атомов водорода, на первых стадиях превращается в дублет при 13,60 и 13,33 мкм, в котором низкочастотная составляющая, обусловленная соединением ароматического кольца с группировкой  $-\text{S}_4-$ , становится преобладающей вплоть до перехода в одиночную полосу 13,60 мкм. При этом интегральная интенсивность этой полосы значительно выше, чем у полос поглощения 11,23, 11,76 и 12,65 мкм особенно при значениях  $P>0,8$ . Даные элементного анализа (табл. 2) также подтверждают, что рост макромолекул осуществляется преимущественно за счет замещения атомов брома.

Таблица 2

Поликонденсация ДБА с тетрасульфидом натрия

Время, с	Элементный анализ, %		Мольная доля антраценовых звеньев с замещенным атомом водорода
	S	Br	
<i>T=373K</i>			
360	28,71	26,91	0,66
900	31,91	18,69	0,40
1800	33,12	13,26	0,29
3600	36,40	10,61	0,20
5400	36,18	8,87	0,14
<i>T=390K</i>			
300	30,80	18,82	0,50
480	35,47	12,02	0,38
1200	36,30	10,78	0,30
2400	35,07	6,93	0,17
3600	39,55	2,93	0,07



Характеристическая вязкость полученных продуктов до  $P=0,9$  изменяется мало (от 0,0019 до 0,0025 м<sup>3</sup>/кг). Однако с увеличением продолжительности реакции до 3–4 ч она возрастает до 0,005 м<sup>3</sup>/кг.

На основании вышеизложенного представлена схема поликонденсации ДБА с Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (см. стр. 768).

Большая подвижность атомов брома, расположенных в мезо-положении антраценового цикла, обусловливает высокую скорость замещения одного из них и быстрое превращение мономера в анион II, который, присоединяя новую молекулу мономера, превращается в димер III. Поскольку обе эти реакции приводят к быстрому расходу мономера, дальнейший процесс удлинения макромолекул представляется совокупностью последовательных актов взаимодействия олигомеров с анионом II. Замещение второго атома брома в этом анионе затруднено вследствие повышения электронной плотности на атомах углерода антраценового цикла под влиянием полисульфидного аниона. Поэтому взаимодействие двух анионов II может приводить к замещению атома водорода с образованием продукта типа I. Возможно, что в росте макроцепи особую роль играет резонансный эффект, возникающий за счет взаимодействия полисульфидной группы и ароматической системы, облегчающий дальнейшее замещение брома. Поэтому побочный процесс наиболее вероятен в начальный период, когда концентрация аниона II максимальна, концентрация мономера уже достаточно понизилась, а концентрация димеров и тримеров еще невелика.

Необходимо отметить, что наличие указанного побочного процесса не влияет на справедливость полученных нами кинетических результатов, так как они основаны на определении побочного продукта основной реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Халиуллин А. К., Антоник Л. М. Поликонденсация 9,10-дигромантрацена с полисульфидами натрия.— Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 235.
2. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. Н. Полиариленсульфиды: способы получения, строение и свойства.— Успехи химии, т. 47, № 11, с. 2065.
3. Feher F., Berthold H. J. Die Titrimetrische Bestimmung reiner Alkalipolysulfide.— Z. Analyt. Chem., 1953, B. 138, s. 248,
4. Пат. 3354129 (США).
5. Чубар Е. Механизмы химических реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 73.
6. Huisgen R. Methoden der organischen Chemie, B. 3/1. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1955, s. 99.
7. Эвери Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций. М.: Мир, 1978, с. 84.

Иркутский институт органической  
химии СО АН ССР

Поступила в редакцию  
7.VII.1980

УДК 541.64:539.3

#### ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ НА ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Бартенев Г. М., Сидорова Т. Н.

В серии работ [1–3] для некристаллических полимеров (эластомеров) было установлено, что в высокоэластическом состоянии (в области высокоэластического плато) релаксационные процессы (релаксация напряжения, вязкое течение) и процессы разрушения полимеров при длительном (долговечность) и кратковременном нагружениях (разрывное напряже-