

УДК 541.64:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДОВ
НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФТАЛЕИНА И ДИХЛОРИДФЕНИЛСУЛЬФОНА
МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C

*Булат А.Х., Урман Я.Г., Слоним И.Я., Болотина Л.М.,
Рейтбурд Л.Е., Гольдер М.М.*

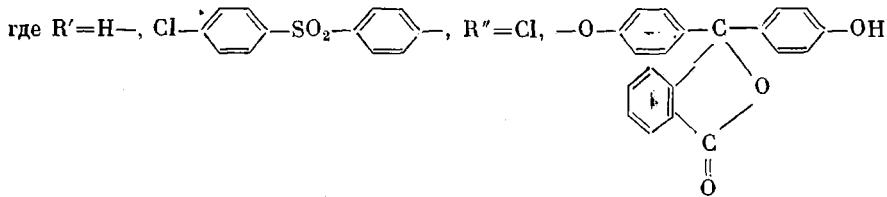
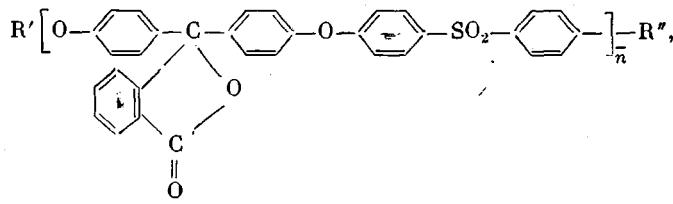
Методом ЯМР ^{13}C исследована реакционная смесь, образующаяся при синтезе олигоариленсульфоноксидов на основе натриевой соли фенолфталеина и дихлоридфенилсульфона. Проведены количественные определения содержания различных концевых групп, мономерных продуктов, а также среднечисленной молекулярной массы олигомеров в реакционной смеси на отдельных этапах реакции.

Карбовый полисульфон на основе фенолфталеина (Φ) и дихлоридфенилсульфона (Δ) обладает по сравнению с традиционным полисульфоном на основе дифенилопропана и дихлоридфенилсульфона лучшими физико-механическими свойствами; этот полимер применяют в качестве конструкционного материала, и для его производства имеется дешевое сырье.

Более детальное изучение реакции синтеза полииариленсульфоноксида на основе Φ и Δ позволит ускорить отработку технологии производства этого полимера.

Для решения таких задач, как определение на отдельных этапах реакции различных концевых групп в цепи, ММ полимера и содержания в реакционной смеси мономерных продуктов, мы использовали (так же как и в работе [1]) ЯМР-спектроскопию углерода-13.

Исследовали олигоариленсульфоноксиды (ОАС), полученные по реакции нуклеофильного замещения в гомогенных условиях: к раствору натриевой соли Φ в ДМСО, нагретому до температуры синтеза 150°, добавляли раствор Δ в ДМСО. Пробы отбирали в начале процесса через 5–10, а в конце – через 20–30 мин. Смесь, содержащую исходные соединения и продукты конденсации общей формулы



обрабатывали по методике, описанной в работе [1].

Регистрацию спектров ЯМР ^{13}C ОАС проводили так же, как и в работе [1].

Спектры ЯМР ^{13}C олигоариленсульфоноксидов. Для удобства изложения рассмотрим отдельно область сигналов углеродных атомов остатка Δ (рис. 1) и остатка Φ (рис. 2). Отнесение сигналов в спектре ОАС, представленное в табл. 1 и 2, было выполнено с помощью спектров мономеров [1, 2], высокомолекулярного полисульфона [3], а также путем анализа изменения углеродных спектров реакционных смесей, полученных на разных стадиях синтеза.

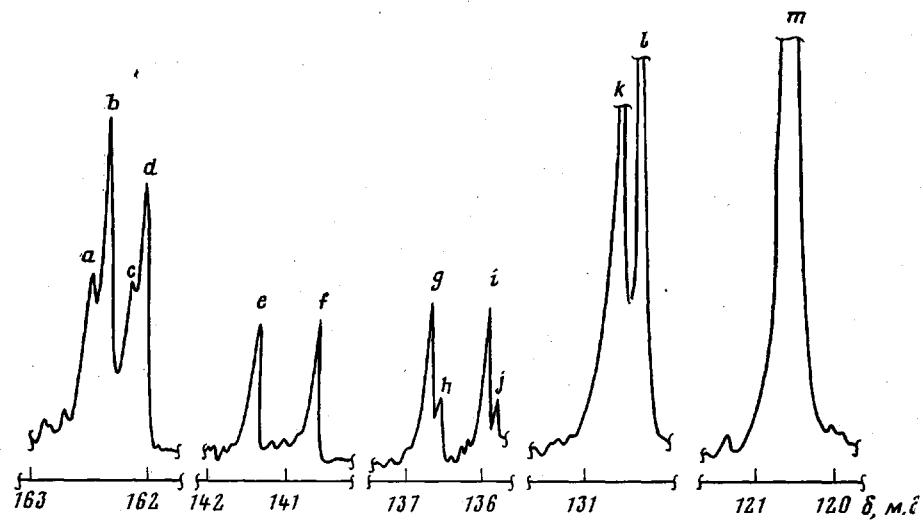
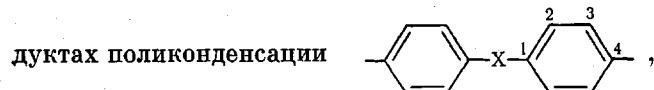
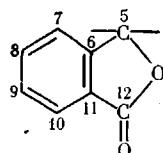


Рис. 1. Сигналы остатков Д в спектре ЯМР ^{13}C ОАС на основе Ф и Д. Раствор в миленхлориде, время реакции – 43 мин, число накоплений – 35 000

Химические сдвиги ЯМР ^{13}C ароматических атомов углерода в остатках Ф (атомов углерода бензольных циклов, входящих в цепь) и Д в про-



где $\text{X}=\text{SO}_2$ или



можно описать аддитивной схемой

$$\delta_m^{(i)} = \delta_{m\alpha}^{(i)} + \Delta_{m\alpha}^{(i)} + \Delta_{m\alpha'}^{(i)} + \Delta_{m\beta}^{(i)} + \Delta_{m\beta'}^{(i)}, \quad (1)$$

где $M=F, D$; $i=1-4$ (положение атома углерода в ароматическом кольце); $\delta_m^{(i)}$ – химические сдвиги углеродных атомов в мономерах; α, β – инкременты замещения (м.д.) группы OH или Cl на звенья Д или Ф со стороны ароматического кольца, углеродные атомы которого пронумерованы; α', β' – инкременты замещения (м.д.) группы OH или Cl на звенья Д или Ф со стороны ароматического кольца, углеродные атомы которого не пронумерованы¹.

Химические сдвиги мостиковых углеродных атомов ($\delta^{(5)}, \delta^{(6)}, \delta^{(8)}, \delta^{(9)}$ и $\delta^{(12)}$) в остатке Ф также подчиняются правилу аддитивности, например, $\delta^{(12)}$ в последовательности FD равен среднему значению между $\delta^{(12)}$ в свободном Ф и $\delta^{(12)}$ в последовательности DFD .

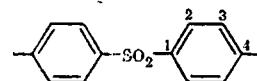
Значения инкрементов, рассчитанные на ЭВМ методом наименьших квадратов, приведены в табл. 3, а величины химических сдвигов ароматических углеродных атомов в остатке Д и Ф, вычисленные на основе инкрементов α, α', β и β' , приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Анализ данных табл. 1 и 2 указывает на хорошее согласие рассчитанных δ_p и экспериментальных $\delta_{\text{эксп}}$ значений химических сдвигов, что подтверждает приведенное отнесение.

Отметим, что для всех углеродных атомов в остатке Д одному значению $\delta_{\text{эксп}}$ отвечает только одно значение δ_p . Исключение составляет углерод-

¹ Пример: $\text{F}\text{D}\text{F}\text{D}\text{F}\text{D}\text{F}$.
 $\beta' \alpha' - \alpha \beta$

Таблица 1

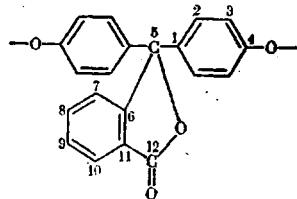
Отнесение сигналов остатка Д в спектре ЯМР ^{13}C ОАС на основе Ф и Д

Атом углерода	Хим. сдвиги сигналов атомов углерода * δ (м.д) в последовательностях									
	<u>Д</u>	<u>ДФ</u>	<u>ФД</u>	<u>ФДФ</u>	<u>ДФД</u>	<u>ДФД</u>	<u>ФДФД</u>	<u>ДФДФ</u>	<u>ДФДФД</u>	
C-1	140,73 —	135,87(j) 135,96	141,25(e) 141,34	136,62(h) 136,57	135,96(i) 136,05	141,25(e) 141,34	136,71(g) 136,66	136,62(h) 136,57	136,71(g) 136,66	
C-2	130,40 —	130,81(k) 130,55	130,81(k) 130,55	130,57(l) 130,70	130,81(k) 130,55	130,81(k) 130,55	130,57(l) 130,70	130,57(l) 130,70	130,57(l) 130,70	
C-3	129,89 —	120,83(m) 120,56	130,57(l) 130,30	120,83(m) 120,97	120,83(m) 120,56	130,57(l) 130,30	120,83(m) 120,97	120,83(m) 120,97	120,83(m) 120,97	
C-4	140,49 —	162,51(a) 162,40	140,44(f) 140,34	162,19(c) 162,25	162,38(b) 162,29	140,44(f) 140,34	162,09(d) 162,14	162,19(c) 162,25	162,09(d) 162,14	

* Буквенные обозначения, как на рис. 1; в числителе — экспериментальные, в знаменателе — рассчитанные значения хим. сдвигов.

Отнесение сигналов остатка Ф в спектре ЯМР ^{13}C ОАС на основе Ф и Д

Таблица 2



Атом углерода	Хим. сдвиги сигналов атомов углерода * δ (м.д) в последовательностях								
	Ф	ФД	ДФ	ДФД	ФДФ	ФДФ	ДФДФ	ФДФД	ФДФДФ
C-1	133,18 (<i>m</i>)	138,55 (<i>j</i>)	132,69 (<i>n</i>)	138,04 (<i>k</i>)	138,45 (<i>j</i>)	132,69 (<i>n</i>)	137,96 (<i>k'</i>)	138,04 (<i>k</i>)	137,96 (<i>k'</i>)
C-2	—	138,54	132,69	138,05	138,45	132,69	137,96	138,05	137,96
C-3	129,38 (<i>q'</i>)	130,40 (<i>o</i>)	129,49 (<i>q</i>)	129,89 (<i>p</i>)	130,40 (<i>o</i>)	129,49 (<i>q</i>)	129,89 (<i>p</i>)	129,89 (<i>p</i>)	129,89 (<i>p</i>)
C-4	—	130,15	129,24	130,01	130,15	129,24	130,01	130,01	130,01
C-5	116,05 (<i>v'</i>)	119,10 (<i>u</i>)	116,19 (<i>v</i>)	119,10 (<i>u</i>)	119,10 (<i>u</i>)	116,19 (<i>v</i>)	119,10 (<i>u</i>)	119,10 (<i>u</i>)	119,10 (<i>u</i>)
C-6	—	119,04	116,13	119,13	119,04	116,13	119,13	119,13	119,13
C-7	157,48 (<i>e</i>)	156,19 (<i>f'</i>)	157,72 (<i>d</i>)	156,29 (<i>f</i>)	156,29 (<i>f</i>)	157,72 (<i>d</i>)	156,29 (<i>f</i>)	156,29 (<i>f</i>)	156,29 (<i>f</i>)
C-8	—	156,15	157,64	156,31	156,18	157,64	156,34	156,31	156,34
C-9	92,91 (<i>w</i>)	92,29 (<i>x</i>)	92,29 (<i>x</i>)	91,73 (<i>y</i>)	92,29 (<i>x</i>)	92,92 (<i>x</i>)	91,73 (<i>y</i>)	91,73 (<i>y</i>)	91,73 (<i>y</i>)
C-10	—	92,32	92,32	—	92,32	92,32	—	—	—
C-11	153,52 (<i>g</i>)	152,92 (<i>h</i>)	152,92 (<i>h</i>)	152,36 (<i>i</i>)	152,92 (<i>h</i>)	152,92 (<i>h</i>)	152,36 (<i>i</i>)	152,36 (<i>i</i>)	152,36 (<i>i</i>)
C-12	—	152,94	152,94	—	152,94	152,94	—	—	—
C-13	129,89 (<i>p</i>)	129,89 (<i>p</i>)	129,89 (<i>p</i>)	129,89 (<i>p</i>)	129,89 (<i>p</i>)	129,89 (<i>p</i>)	129,89 (<i>p</i>)	129,89 (<i>p</i>)	129,89 (<i>p</i>)
C-14	135,09 (<i>l''</i>)	135,23 (<i>l'</i>)	135,23 (<i>l'</i>)	135,42 (<i>l</i>)	135,23 (<i>l'</i>)	135,23 (<i>l'</i>)	135,42 (<i>l</i>)	135,42 (<i>l</i>)	135,42 (<i>l</i>)
C-15	—	135,26	135,26	—	135,26	135,26	—	—	—
C-16	126,49 (<i>r''</i>)	126,68 (<i>r'</i>)	126,68 (<i>r'</i>)	126,84 (<i>r</i>)	126,68 (<i>r'</i>)	126,68 (<i>r'</i>)	126,84 (<i>r</i>)	126,84 (<i>r</i>)	126,84 (<i>r</i>)
C-17	—	126,67	126,67	—	126,67	126,67	—	—	—
C-18	124,90 (<i>t</i>)	124,90 (<i>t</i>)	124,90 (<i>t</i>)	124,90 (<i>t</i>)	124,90 (<i>t</i>)	124,90 (<i>t</i>)	124,90 (<i>t</i>)	124,90 (<i>t</i>)	124,90 (<i>t</i>)
C-19	126,09 (<i>s</i>)	126,09 (<i>s</i>)	126,09 (<i>s</i>)	126,09 (<i>s</i>)	126,09 (<i>s</i>)	126,09 (<i>s</i>)	126,09 (<i>s</i>)	126,09 (<i>s</i>)	126,09 (<i>s</i>)
C-20	171,13 (<i>a</i>)	170,69 (<i>b</i>)	170,69 (<i>b</i>)	170,29 (<i>c</i>)	170,69 (<i>b</i>)	170,69 (<i>b</i>)	170,29 (<i>c</i>)	170,29 (<i>c</i>)	170,29 (<i>c</i>)
	—	170,71	170,71	—	170,71	170,71	—	—	—

* Буквенные обозначения, как на рис. 2; в числителе — экспериментальные, в знаменателе — рассчитанные значения хим. сдвигов; в случае С-7, С-10 и С-11 — экспериментальные значения.

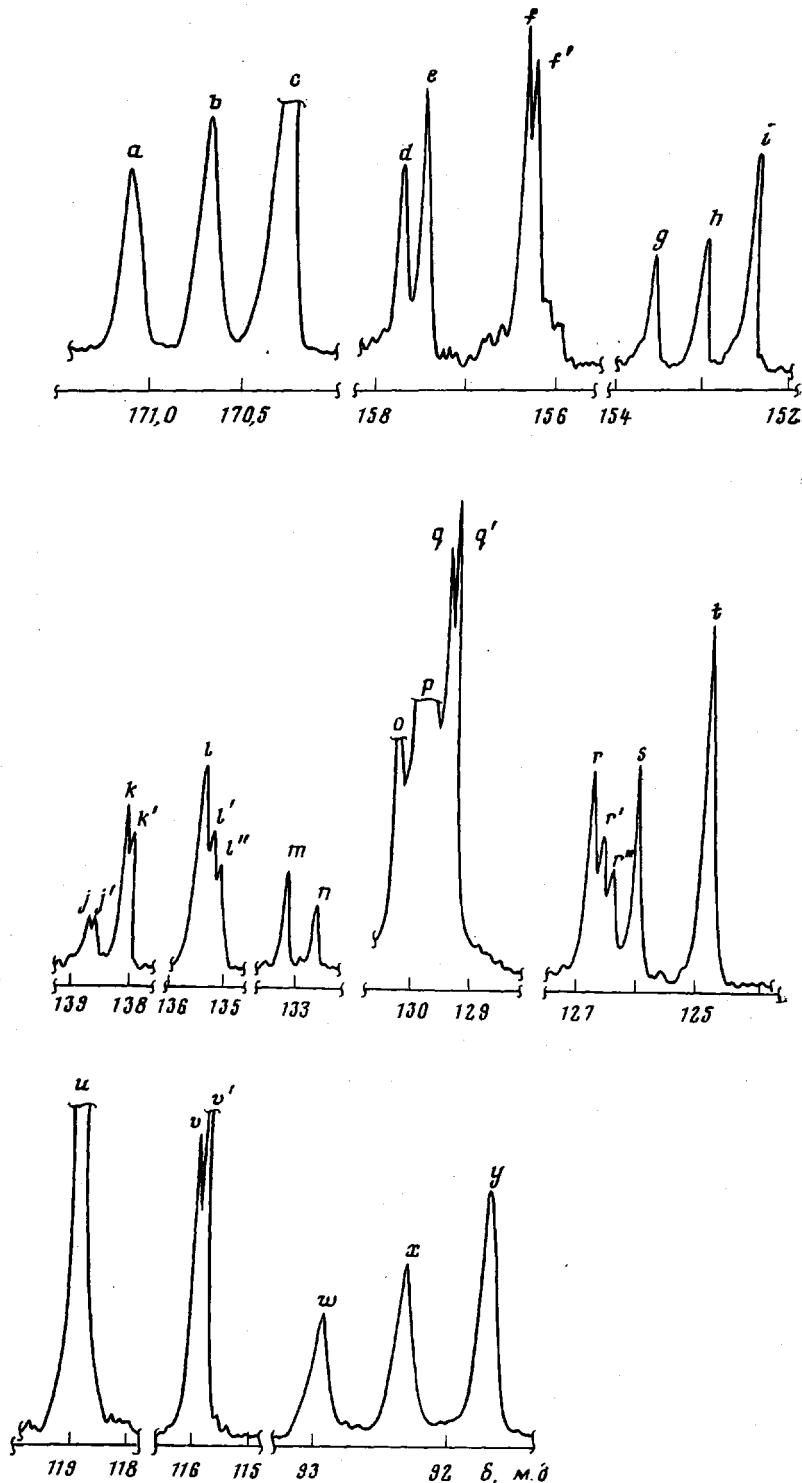


Рис. 2. Сигналы остатков Φ (см. подпись к рис. 1)

ный атом С-3: одному сигналу m ($\delta_{\text{эксп}}=120,83$ м.д.) отвечают два значения рассчитанных химических сдвигов ($\delta_p=120,97$ и $120,56$ м.д.). Это связано с перекрыванием сигналов С-3 в последовательностях ФДФ и ДФ. В остатке Φ исключение составляют два углеродных атома С-3 и С-4, причем для С-4 одному сигналу f ($\delta_{\text{эксп}}=156,29$ м.д.) отвечают три значения рассчитанных химических сдвигов ($\delta_p=156,34$, $156,31$ и $156,18$ м.д.). Это

Таблица 3

Параметры аддитивной схемы для расчета химических сдвигов ЯМР ^{13}C
ароматических углеродных атомов в остатках Φ и Δ

Мономерный остаток	Атом углерода	Инкременты (см. уравнение (1))				σ
		α	α'	β	β'	
Φ	C-1	+5,36	-0,49	-0,087	0,0	0,015
	C-2	+0,77	-0,14	0,0	0,0	0,55
	C-3	+2,99	-0,084	0,0	0,0	0,12
	C-4	-1,33	+0,16	+0,033	0,0	0,18
Δ	C-1	-4,77	+0,61	+0,09	0,0	0,21
	C-2	+0,45	+0,45	0,0	0,0	0,58
	C-3	-9,33	+0,41	0,0	0,0	0,61
	C-4	+21,9	-0,15	-0,11	0,0	0,23

Таблица 4

Характеристики ОАС на основе Φ и Δ

Время реакции, мин *	Число концевых звеньев Φ на один остаток Φ	Число центральных звеньев Φ на один остаток Φ	Число концевых звеньев Δ на один остаток Φ	Число центральных звеньев Δ на один остаток Δ	Содержание на один остаток Φ мономера	Содержание на один остаток Δ мономера	M_{OAC}	M смеси (по данным ЯМР)	Содержание в реакционной смеси, вес. %		Степень превращения по группам OH и Cl, %		
									по данным ЯМР	ОН	Cl	ОН	Cl
10	0,35	0,28	1,00	0,0	0,37	0,0	700	540	4,0	5,3	46	50	30,1
30	0,35	0,42	0,65	0,35	0,22	0,0	970	760	2,6	4,2	60	66	57,9
150	0,19	0,76	0,26	0,74	0,05	0,0	2390	1980	0,98	0,74	86	87	87,3

* Температура реакции — 150°.

связано с перекрыванием сигналов С-4 в последовательностях $\underline{\Delta}\underline{\Phi}\underline{\Phi}$, $\underline{\Delta}\underline{\Phi}\underline{\Delta}$ и $\underline{\Phi}\underline{\Delta}\underline{\Phi}$.

Обнаружено, что сигналы четвертичных ароматических атомов углерода остатка Φ (С-1 — см. табл. 2) (так же, как и остатка дифенилолпропана [1]) и остатка Δ (С-1 и С-4 — см. табл. 1) расщеплены на шесть, а сигнал С-4 остатка Φ — на четыре пика. Заметим также, что сигнал атома углерода, непосредственно связанного с сульфогруппой (С-1), оказался менее чувствительным к влиянию строения олигомерной цепи ($\beta = +0,09$; $\beta' = 0,0$), чем аналогичный сигнал в углеродном спектре ОАС на основе дифенилолпропана и Δ ($\beta = +0,16$; $\beta' = -0,03$), который расщеплен на восемь пиков [1].

Таким образом, на химические сдвиги четвертичных ароматических углеродных атомов влияет не только соседнее звено, но и следующее за ним.

Спектры ЯМР ^{13}C являются чрезвычайно информативными и позволяют провести количественный анализ реакционной смеси.

Число свободных, концевых и центральных звеньев Φ (на один остаток Φ) определяется по соотношению площадей пиков: S_w , S_x и S_y (сигнала С-5); S_a , S_b и S_c (сигнала С-12); S_g , S_h и S_i (сигнала С-6); S_m , $\sum S_{j,j',n}$ и $\sum S_{k,k'}$ (сигнала С-1); S_e , S_d и $\sum S_{f,f'}$ (сигнала С-4) (см. рис. 2 и табл. 2).

Аналогично, число концевых и центральных звеньев ² (на один остаток Δ) рассчитывали с использованием площадей пиков: $\sum S_{a,b,f}$ и $\sum S_{c,d}$ (сигнала С-4); $\sum S_{e,i,j}$ и $\sum S_{g,h}$ (сигнала С-1) (см. рис. 1 и табл. 1).

² Сигналы свободного Δ в спектрах ЯМР ^{13}C ОАС не наблюдали.

При всех расчетах для устранения ошибок, обусловленных релаксационными явлениями и ядерным эффектом Оверхаузера, сравнивали площади сигналов только однотипных атомов углерода.

Характеристики ОАС. Зная число концевых и центральных звеньев Ф (на один остаток Ф) и число концевых и центральных звеньев Д (на один остаток Д) без учета свободных Ф и Д, величину мольного соотношения Ф : Д в ОАС (определенную по спектру ЯМР ^1H), а также содержание мономерных продуктов, можно (используя формулы, приведенные в работе [1]) оценить: среднечисленную ММ олигомеров, среднечисленную ММ смеси, содержание (вес. %) OH-групп и Cl.

Результаты определения характеристик некоторых ОАС приведены в табл. 4.

Сравнение данных по составу реакционных смесей, полученных за одно и то же время для системы дифенилолпропан – Д (температура реакции 120° [1]) и для системы Ф – Д (температура реакции 150°) показывает, что замена дифенилолпропана на Ф приводит к резкому (в ~3 раза) увеличению содержания в реакционной смеси свободного бисфенола; число концевых звеньев Д слегка увеличивается, а концентрация центральных звеньев Д падает практически до нуля. Это, вероятно, обусловлено тем, что по отношению к концевому звену Д активность Ф (даже при повышении температуры на 30°) меньше, чем активность дифенилолпропана.

Величины степени превращения хорошо совпадают с данными химического анализа на всех этапах реакции, за исключением начальных.

Исследование реакционной смеси, образующейся на отдельных этапах процесса получения ОАС, позволит в дальнейшем определить и кинетические параметры реакции нуклеофильного замещения в гомогенных условиях при синтезе полисульфонов на основе дифенилолпропана и Д, Ф и Д, а также смешанных полиариленсульфоноксидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булат А. Х., Урман Я. Г., Слоним И. Я., Болотина Л. М., Рейтбурд Л. Е., Гольдер М. М., Шаповалова А. Н., Сивакова Р. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5 с. 1047.
2. Everatt B., Haines A. H., Stark B. P. Ang. Makromolek. Chem., 1976, B, 56, S. 157.
3. Слоним И. Я., Болотина Л. М., Урман Я. Г., Рейтбурд Л. Е., Булат А. Х., Гольдер М. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 9, с. 644.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
2.II.1981

STUDY OF THE SYNTHESIS OF POLYARYLENE SULFONOXIDES ON THE BASIS OF PHENOLPHTHALEINE AND DICHLORODIPHENYLSULFONE BY ^{13}C NMR METHOD

Bulat A. Kh., Urman Ya. G., Slonim I. Ya., Bolotina L. M.,
Reitburd L. Ye., Gol'der M. M.

Summary

The reaction mixture formed in the process of synthesis of oligoarylene sulfonoxides from sodium salt of phenolphthaleine and dichlorodiphenylsulfone has been studied by ^{13}C NMR method. The content of various end groups, monomer products as well as the number-average molecular mass of oligomers in reaction mixture on various stages of the process were quantitatively determined.