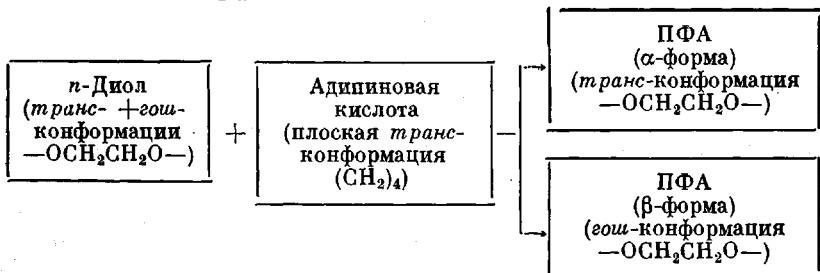


мера. ПФА, существующий в кристаллическом состоянии в двух полимерных модификациях, проявляет в области 800—1000 см⁻¹ по две полосы: 902 и 943 см⁻¹ (α -форма) и 927 и 943 см⁻¹ (β -форма) (таблица). Это позволяет говорить о том, что в α -форме реализуется только один из конформеров гликольного участка (*транс*-изомер), в β -форме — другой (*гош*-изомер). Отсюда следует, что полиморфизм ПФА, связанный с изменением конформации, был в определенной степени предопределен набором конформаций, существующим в одном из исходных соединений — *n*-диоле. Учитывая, что группа (CH₂)₄ всегда упаковывается в кристалле в плоской *транс*-конформации [5], можно предложить следующую схему, объясняющую полиморфизм ПФА:



Таким образом, образование кристаллической решетки полимера приводит к тому, что в α -форме выделяется *транс*-, в β -форме *гош*-конформации гликольного участка, тогда как в *n*-диоле в кристаллическую решетку упаковывается смесь конформеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Маклаков Л. И., Коваленко В. И., Анухтина Н. П., Синайский А. Г. В кн.: Спектроскопия полимеров. Киев: Наукова думка, 1968, с. 23.
- Маклаков Л. И., Коваленко В. И., Синайский А. Г. Докл. АН СССР, 1968, т. 178, № 3, с. 614.
- Вылегжанина Н. Н., Маклаков Л. И., Алексеев В. В. Рукопись деп. в ВИНИТИ, М., Деп. № 2476-80.
- Ishibashi M. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 2, p. 3665.
- Chapman D. J. Chem. Soc., 1957, № 11, p. 4489.
- Грибов Л. А., Дементьев В. А., Смирнов В. Н. Рукопись деп. в ВИНИТИ, М., Деп. № 1055-74.
- Schachtschneider J. H., Snyder R. G. Spectrochim. Acta, 1965, v. 21, № 8, p. 1527.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
27.XII.1980

УДК 541.64:546.33

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ХЛОРБЕНЗОЛОВ С СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ

Анненкова В. З., Халиуллин А. К., Бугун Т. Г.,
Воронков М. Г.

Полиариленсульфиды, получаемые при взаимодействии хлорбензолов с сульфидами натрия, обладают повышенной термостойкостью, высокими механическими и диэлектрическими характеристиками, устойчивостью к воздействию агрессивных сред и другими ценными техническими свойствами. Так, полифениленсульфид марки «Рутон», получаемый в промышленности поликонденсацией *n*-дихлорбензола с сульфидом натрия, находит все более широкое применение в качестве силового конструкционного пластика — материала для антикоррозийных покрытий и электроизоля-

ционного материала [1]. Однако вследствие сравнительно низкой активности арилгалогенидов в реакциях нуклеофильного замещения процесс получения полимеров реализуется в весьма жестких условиях: 498–623 К, давление до 1,4 МПа, продолжительность 10–20 ч [2], а полученный полимер способен к переработке в изделие при температурах выше 563 К [1].

Ранее было показано [3], что полихлорнафталины легко (при 323–373 К) вступают в реакции нуклеофильного замещения с образованием полиариленсульфидов, что обусловлено пониженной ароматичностью

Поликонденсация хлорбензолов с сульфидом натрия

Мономер	Растворитель	Соотноше- ние Na ₂ S : мономер	T, K	Элементный состав, %		Структура полимера	T _g размяг- чения, °C	Сульфид- ность поли- мера	Выход, %	Примечание
				S	Cl					
п-ДХБ	ДМФ	1	423	—	—	—	—	—	—	Реакция не прошла
»	»	1,2	378	—	—	—	—	—	—	Олиго- меры
»	»	3	423	—	—	—	—	—	—	
TXB	»	1	423	—	—	—	—	—	—	
ПХНБ	»	3	373	14,8	56,9	—	441	1,26	99	
»	»	5	373	12,3	57,6	—	438	1,0	66	
»	»	5	373	31,5	37,6	Линей- ный	393	2,6	90	
»	N-Метил- пирролидон	5	373	37,4	21,3	Лест- ничный	398	1,4	89	Время реакции 8 ч
»	ДМФ (отгон) H ₂ O	5	428	41,0	27,6	»	426	3,0	86	
»	ДМСО	5	433	48,9	18,9	»	463	3,0	78	

нафталина в сравнении с бензолом, а также суммарным индуктивным эффектом нескольких атомов хлора в нафталиновом ядре.

Поэтому цель настоящего сообщения — исследование поликонденсации хлорбензолов, отличающихся степенью хлорирования, а также наличием электроноакцепторного заместителя в молекуле мономера.

В качестве мономеров использовали п-дихлорбензол (ДХБ), 1,2,4,5-тетрахлорбензол (TXB) и пентахлорнитробензол (ПХНБ) хроматографической чистоты. Поликонденсацию проводили с девятиводным сульфидом натрия в ДМФ, N-метилпирролидоне и в диметилсульфоксида при температуре 373–433 К в течение 4–8 ч, соотношение растворитель : вода = 1 : 18. В некоторых опытах проводили отгонку воды из смеси растворитель – сульфид натрия. Осаждение полимера проводили водным метанолом (1 : 1), содержащим соляную кислоту для полнойнейтрализации реакционной смеси. Выделенный полимер промывали водой до отсутствия в промывной жидкости иона хлора и сушили в вакууме.

В результате проведенных исследований было установлено, что ДХБ не вовлекается в реакцию в температурном интервале 378–423 К. TXB при 423 К образует продукты олигомерного характера. Авторами впервые была исследована поликонденсация ПХНБ с сульфидом натрия. При температуре 373 К образуются продукты олигомерного характера. При дальнейшем повышении температуры до 420–433 К протекает поликонденсация с образованием полимеров, выход которых составляет 78–90% (таблица).

Таким образом, увеличение степени хлорирования бензола повышает его реакционную способность к поликонденсации, в которой отдельные стадии роста макромолекул протекают по механизму нуклеофильного замещения. По нашему мнению, это обусловлено двойственным характером атома хлора, связанного с ароматическим кольцом, так как он обладает как положительным мезомерным эффектом, так и отрицательным индук-

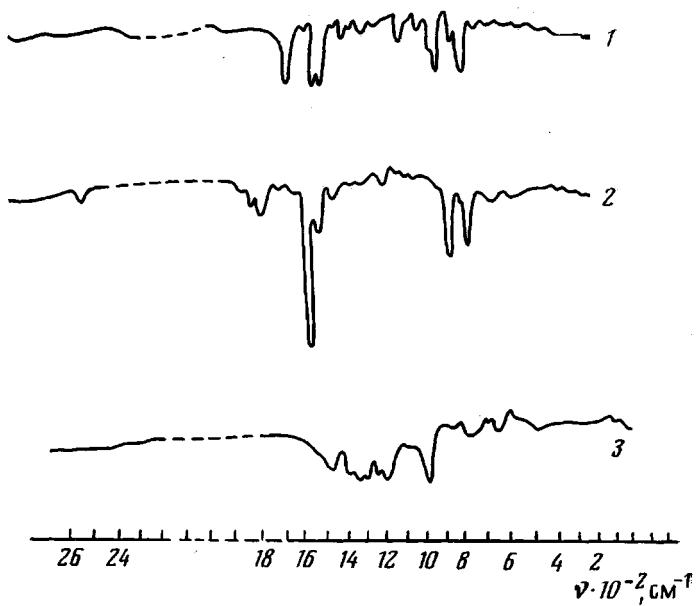


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – ПХНБ, 2 – олигомера, 3 – полимера

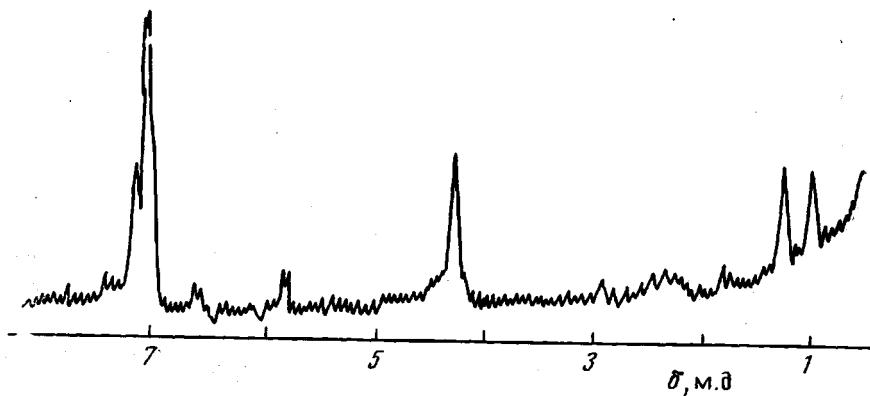


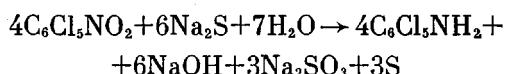
Рис. 2. ПМР-спектр олигомера

тивным. Поскольку абсолютная величина индуктивного эффекта несколько больше, чем мезомерного, несколько атомов хлора могут оказывать совместное активирующее влияние аналогично электроотрицательному заместителю – нитрогруппе. Однако для достаточно ощутимого активирования необходимо наличие в нем менее четырех атомов хлора. Тем не менее полихлорбензолы уступают в реакционноспособности полихлорнафталинам, поликонденсация которых происходит при 323–373 К.

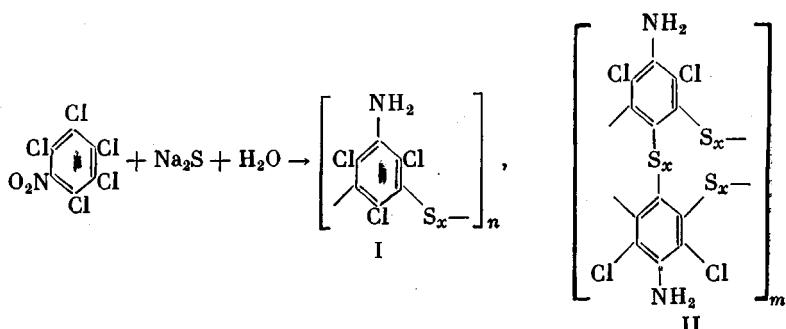
Наличие в ароматическом кольце ПХНБ наряду с пятью атомами хлора сильной электроотрицательной нитрогруппы должно было обусловить повышенную активность ПХНБ в реакциях поликонденсации, протекающих по механизму нуклеофильного замещения. Однако известно [4], что при нуклеофильном замещении производных полихлорбензолов, содержащих электроноакцепторный заместитель, в первую очередь происходит превращение этого заместителя, а нитроароматические соединения под действием сернистых щелочей восстанавливаются до аминов. В начальной стадии процесса нитрогруппа практически полностью восстанавливается в аминогруппу с образованием мономерных продуктов типа хлоранилинтиолов, аминохлорфенилсульфидов и аминополисульфидов. Это подтверждают данные ИК- и ПМР-спектроскопии. В ИК-спект-

рах (рис. 1) почти полностью исчезает полоса 1570 cm^{-1} (асимметричные валентные колебания группы $\text{C}-\text{NO}_2$) при сохранении полосы 1385 cm^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{N}$), появляются полосы 610 и 2590 cm^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{S}$ и $\text{S}-\text{H}$). В ПМР-спектрах продуктов реакции (рис. 2) появляются сигналы протонов групп NH_2 и SH .

Установлено, что средняя степень сульфидности образующихся полимеров превышает степень сульфидности исходного неорганического сульфида вследствие образования в реакционной среде сернистых щелочей большей сульфидности в результате взаимодействия избытка неорганического сульфида с элементной серой, являющейся побочным продуктом восстановления аминогруппы,



В связи с тем, что ПХНБ может участвовать в поликонденсации как бифункциональный и полифункциональный мономер, образуются полимеры линейной (I) и лестнично-линейной (или циклоцепной) структуры (II)



Доказательством возможности образования лестничных структур полимеров является сопоставление элементного состава и свойств полимеров. Результаты элементного анализа показывают, что в молекулах мономера происходит замещение более чем двух атомов хлора. В то же время способность полимеров переходить в вязкотекущее состояние позволяет исключить из рассмотрения трехмерную пространственную сетку.

Изменение природы реакционной среды оказывает существенное влияние на процесс поликонденсации. Так, замена ДМФ на N-метилпирролидон приводит к получению полимера линейно-лестничной структуры вследствие участия в реакции более чем двух атомов хлора молекулы мономера. Указанный факт обусловлен большей способностью N-метилпирролидона сольватировать катионы натрия, повышая активность сульфид-ионов. Увеличение глубины превращения мономера при проведении процесса в ДМФ с удалением воды из реакционной смеси, по нашему мнению, обусловливается не только повышением температуры реакции, но и меньшей степенью сольватации сульфид-ионов, что также повышает их активность. Проведение реакции в ДМСО при 433 K приводит к образованию полностью лестничного полимера.

Полученные полимеры представляют собой порошки светло-коричневого цвета, ограниченно растворимые в органических растворителях, с температурой размягчения 388 – 463 K . Температура начального разложения 453 – 473 K . Полимеры самоотверждаются при 393 K в течение 5 – 60 мин за счет образования межмолекулярных связей $\text{C}-\text{NH}-\text{C}$, а также могут быть отверждены при воздействии бифункциональных соединений, таких как диизоцианаты.

Таким образом, увеличение степени замещения хлорбензолов существенно повышает реакционную способность в поликонденсации с сульфи-

дом натрия, протекающей по механизму нуклеофильного замещения. В то же время сравнение полученных результатов с данными поликонденсации полихлорнафталина и сульфида натрия показывает, что реакционная способность ароматического хлорида в рассматриваемом процессе в значительной степени определяется симметричностью π -электронной системы мономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И. В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений, 1977, т. 11, с. 53.
2. Edmonds J. T., Hill H. W. Пат. 3354129 (США).—Опубл. в РЖХим., 1969, 7C406.
3. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Халиуллин А. К., Антоник Л. М. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, № 2, с. 374.
4. Якобсон Г. Т., Кобринова Л. С., Семин Г. К. Ж. органич. химии, 1966, т. 2, № 3, с. 495.

Иркутский институт
органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
30.XII.1980

УДК 541.64:539.3

МОДЕЛЬ ОРИЕНТАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Петров В. А., Савицкий А. В.

Основным методом повышения прочности σ_F полимеров является их ориентационная вытяжка. Для широкого круга полимеров экспериментально показано [1], что эффект ориентационного упрочнения обусловлен уменьшением структурно-чувствительного коэффициента γ в формуле Журкова [2]

$$\sigma_F = \frac{1}{\gamma} \left(U_0 - kT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right), \quad (1)$$

где T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, U_0 , τ_0 , τ — параметры.

Оказалось [3, 4], что

$$\gamma = \frac{\gamma_0}{\Lambda}, \quad (2)$$

где Λ — кратность вытяжки образца, γ_0 — константа.

В данной работе предпринята попытка построения модели ориентационного деформирования полимеров и получения соотношения между γ и Λ (2) расчетным путем.

Представим полимерный образец как резервуар кинетических элементов с тремя состояниями: «начальным» o , «деформированным» d и «разрушенным» f . Характеристики состояний снабдим соответствующими индексами o , d , f . При растяжении образца в нем за счет упругости элементов нагрузка нарастает. Изменение состояний элементов происходит термофлуктуационным путем в механическом поле. После $o \rightarrow d$ перехода длина элемента увеличивается в λ раз (локальная микровытяжка) и из-за неизменности объема элемента напряжение на нем увеличивается также в λ раз, если полагать, что усредненная по всему образцу величина нагрузки на элементе при $o \rightarrow d$ переходе не изменяется. Таким образом, для средних напряжений $\sigma_{o, d}$ на элементе в состояниях o , d имеем

$$\xi = \frac{\sigma_o}{\sigma_d} = \frac{1}{\lambda} \quad (3)$$

Непрерывное растяжение образца требует роста напряжения σ на элементах, достигающего в конце концов величины, при которой среднее время $\theta_f(\sigma)$ термофлуктуационного перехода $d \rightarrow f$ совпадает с эффективным