

УДК 541.64:546.221:547.652

**ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ПОЛИХЛОРАЗМЕЩЕННЫХ НАФТАЛИНОВ.
С СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ**

*Анненкова В. Э., Антоник Л. М., Халиуллин А. Б.,
Горбань Н. А., Кашик Т. В., Рассолова Г. В.,
Воронков М. Г.*

Исследован процесс поликонденсации полихлорнафталинов, включая октахлорнафталин, с сульфидом натрия в N-метил-2-пирролидоне. Установлено, что в первые минуты процесса наблюдается наибольшая скорость превращения, и она тем выше, чем больше температура, концентрация и количество сульфида натрия. Изучен состав продуктов поликонденсации, выделенных из реакционной среды в различные промежутки времени. Показано, что в первые минуты в процесс вовлекается 70—90% сульфида натрия, причем количество серы в продуктах пропорционально степени превращения. Установлено, что с ростом макроцепи содержание серы в полимере уменьшается.

Поликонденсацией галогенароматических соединений с сульфидами щелочных металлов в амидных растворителях получен ряд технически ценных полимеров в довольно жестких условиях (523—973 К, до $14,71 \cdot 10^5$ Па) [1]. Было показано [2], что при использовании полихлорнафталинов (ПХН) процесс протекает при более низкой температуре 323—423 К и давлении $10,13 \cdot 10^4$ Па. Настоящее сообщение посвящено исследованию продуктов поликонденсации ПХН с Na_2S на различных стадиях процесса.

В исследованиях использовали промышленный продукт галовакс, представляющий собой смесь хлорированных нафталинов (ХН) [3], и хроматографически чистый октахлорнафталин (ОХН). Найдено для ХН и ОХН соответственно 56,5 (что соответствует эмпирической формуле $\text{C}_{10}\text{H}_{3,5}\text{Cl}_{4,5}$) и 70,5% Cl ($T_{\text{пл}}=469-471$ К). Перекристаллизацию $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ осуществляли по методу работы [4]. Процесс вели в N-метил-2-пирролидоне (МП) при постоянном массовом отношении $\text{H}_2\text{O} : \text{МП} = 0,54$ при 343, 363 и 383 К, концентрации ПХН 0,15 и 0,30 моль/л. Контроль за процессом осуществляли по количеству выделившегося NaCl аналогично работе [5]. Наличие группировок —S—S— и SH-групп в продуктах поликонденсации, выделенных в различные промежутки времени, определяли потенциометрическим титрованием в среде МП. В качестве титранта использовали 0,1 n-бензолно-метанольный раствор (9 : 1) гидроокиси тетрабутиламмония [6]. Моделями служили различные галогенсодержащие ароматические тиолы, дифенилдисульфид и 4,4'-дихлордифенилсульфид. ММ определяли изопишетическим методом в растворе ТГФ, этанол-азобензол. Масс-спектроскопические исследования проводили на приборе МХ-1303.

На рис. 1, а представлены зависимости степени превращения P^1 , вычисленные по скорости выделения NaCl в поликонденсации ПХН с Na_2S , от времени процесса. В исследуемых условиях максимально достижимыми значениями P являются для ХН 0,46 и ОХН 0,5. Согласно полученным данным, гелеобразование в системе не происходит, так как коэффициент разветвленности α [7], рассчитанный для полимеров с $M_n \geq 4000$, имеет значение меньше 0,5. Теоретически рассчитанное максимальное значение P для процесса поликонденсации ОХН и ХН с Na_2S соответственно равно 0,62 и 0,72. В этом случае $\alpha > 0,5$, что уже соответствует образованию бесконечной сетки.

¹ P рассчитывали по отношению количества NaCl, выделившегося в данный момент, к общему количеству NaCl.

В продуктах, выделенных в различные промежутки процесса, присутствует значительное количество серы (табл. 1). При этом содержание ее зависит от скорости выделения NaCl , т. е. изменяется симбатно P . Причем за первые 1–2 мин процесса расходуется до 70–90% от всего Na_2S , взятого в реакцию. Мольное отношение серы, вошедшей в продукты реакции, к выделившемуся хлору ($\text{S} : \text{Cl}$) свидетельствует о вхождении на первых минутах процесса до двух атомов серы взамен одного ушедшего в результате реакции атома хлора (рис. 1, б). Примеси элементарной серы в этих продуктах по методу работы [8] не обнаружено. В ходе процесса отношение $\text{S} : \text{Cl}$ уменьшается, стремясь к значению 0,5, т. е. к образованию структурных единиц I и II для ХН и ОХН соответственно. В результате

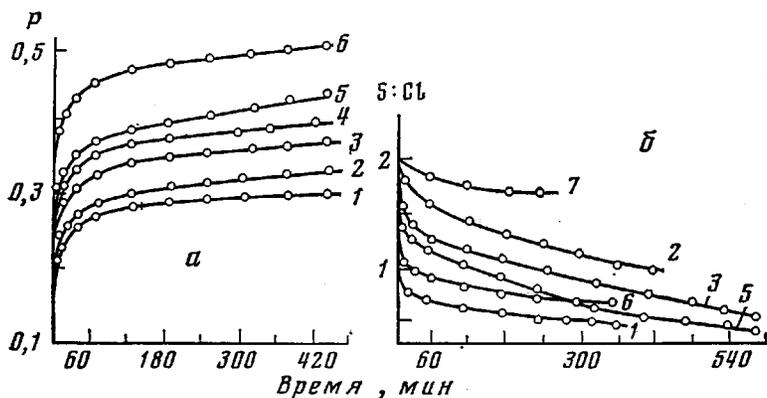
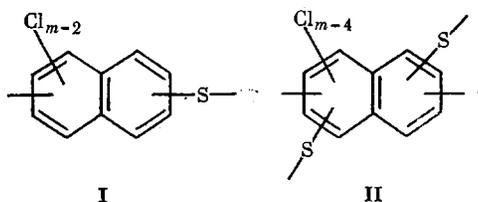


Рис. 1. Зависимость степени превращения (а) и мольного отношения вошедшей в продукт серы к замещенному Cl (б) при поликонденсации Na_2S с ХН (1–5, 7) и ОХН (6) от времени: 1 – 343 К ($\text{Cl} : \text{Na}_2\text{S} = 4,5$); 2, 6 – 343 К, 3 – 363 К, 4 – 363 К ($[\text{XH}] = 0,3$ моль/л); 5 – 383 К, 7 – 383 К ($\text{Cl} : \text{Na}_2\text{S} = 0,9$). $[\text{PXH}] = 0,15$ моль/л; $\text{Cl} : \text{Na}_2\text{S} = 2$

в молекуле ХН в среднем замещается 2, а в ОХН 4 атома хлора.



где $m = 4,5$ (I) и 8 (II). Причем мольное отношение $\text{S} : \text{Cl}$ тем выше, чем ниже температура процесса и чем больше Na_2S было использовано для поликонденсации.

\bar{M}_n образующихся продуктов возрастает в ходе процесса и значительно зависит от концентрации ПХН. Так, с увеличением времени процесса от 10 до 240 мин при 383 К при концентрации ХН 0,15 моль/л и отношении $\text{Cl} : \text{Na}_2\text{S} = 2$ \bar{M}_n продуктов возрастала от 1000 до 2400. Увеличение концентрации ХН до 0,3 моль/л приводило к повышению \bar{M}_n в 2 раза (5000). В полимерах с $\bar{M}_n = 1500$ методом ЭПР зарегистрировано наличие парамагнитных центров, и концентрация их возрастала с увеличением ММ (табл. 1). При температурах процесса ниже 363 К были получены только олигомерные продукты. Зависимость \bar{M}_n полимера от соотношения реагентов носит экстремальный характер. Так, с уменьшением мольного отношения $\text{Cl} : \text{Na}_2\text{S}$ от 4,5 до 2,0 и далее к 0,9 для продуктов, полученных при 383 К и концентрации ХН = 0,15 моль/л, \bar{M}_n возрастает с 950 до 2400, а затем понижается до 1200, однако общее содержание серы и значение P возрастает (рис. 2). Проведение поликонденсации ХН в присутствии значительного количества Na_2S ($\text{Cl} : \text{Na}_2\text{S} = 0,9$) приводит к замещению всех наиболее лабильных в данных условиях атомов хлора. В этом случае на-

блюдается остановка роста полимерной цепи и мольное отношение S : Cl практически остается постоянным (рис. 1, б).

При эквимольном отношении мономеров (если считать ПХН бифункциональным, т. е. при Cl : Na₂S=4) наблюдается резкое понижение P, в результате чего образуются олигомерные продукты. Однако мольное отношение S : Cl подчиняется общей закономерности, характерной для данного процесса (рис. 1, б). Таким образом, для успешного проведения поликонденсации ПХН необходим избыток Na₂S, который может расходоваться на образование продукта, содержащего избыточное количество серы.

В масс-спектрах олигомерных продуктов, полученных в первые две минуты процесса поликонденсации ХН с Na₂S, наблюдаются пики с массовыми числами 293 и 328, принадлежавшие к три- и тетрахлордифтионафто-

Рис. 2. Зависимость содержания вошедшей в продукт серы (1, 2) и степени превращения мономеров (3, 4) при поликонденсации Na₂S с ХН (1, 4) и ОХН (2, 3) от мольного отношения Cl : Na₂S. Продолжительность процесса 240 (1, 4) и 120 мин (2, 3)

Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования *n*-хлортиофенола (1), 2,4-дихлортиофенола (2), дифенилдисульфида (3), образцов, полученных поликонденсацией ХН с Na₂S при 343 К за 20 и 120 мин соответственно (4, 5), и 4,4'-дихлордифенилсульфида (6)

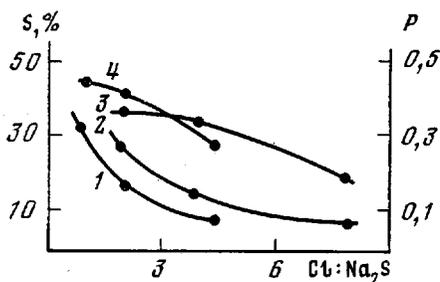


Рис. 2

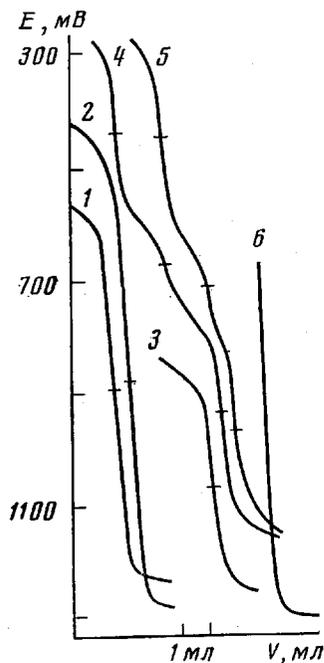


Рис. 3

лам. Одновременно было отмечено присутствие три- и тетрахлорнафталинов, тогда как пента- и гексахлорнафталины, входящие в состав ХН, уже отсутствовали. Исчезновение в результате поликонденсации ХН с Na₂S гекса- и пентахлорнафталинов свидетельствует о вовлечении в процесс первоначально более хлорированных нафталинов, т. е. об их большей активности.

Массовое число 396 в спектрах продуктов поликонденсации ОХН с Na₂S принадлежало гексахлордифтионафтолу. Причем с увеличением продолжительности поликонденсации ПХН до 5–10 мин дитионафтолы в продуктах поликонденсации исчезают тем скорее, чем выше концентрация исходных реагентов. Кроме того, наряду с присутствием мономеров в масс-спектрах продуктов были найдены массовые числа 32, 64 и т. п. до 256, свидетельствующие о присутствии элементарной серы. Таким образом, масс-спектрокопия не позволила установить массовое число продукта, обогащенного серой, вследствие его неустойчивости. Неустойчив этот продукт при длительном его хранении в растворе в ТГФ. Выделившаяся в результате сера была определена качественно по методу работы [8].

Присутствие дитионафтолов в олигомерных продуктах, полученных в первые минуты процесса, свидетельствует о практически одновременном замещении двух атомов хлора в нафталиновом ядре.

На рис. 3 представлены типичные кривые потенциометрического титрования продуктов поликонденсации и модельных соединений. Изменение

Поликонденсация полихлорнафталинов с Na_2S
($\text{Cl} : \text{Na}_2\text{S} = 2$, $[\text{ПХН}] = 0,15$ моль/л)

Время, мин	Галовакс								ОХН (343 К)		
	343 К *		343 К		383 К		ЭПР, г ⁻¹	Т _{размягч.} К	S	Cl	Т _{размягч.} К
	S, %	Cl, %	S, %	Cl, %	S, %	Cl, %					
2	—	—	17,86	43,24	20,87	40,69	Нет	—	29,93	46,88	328—333
10	8,05	45,51	18,79	41,56	20,72	36,82	Нет	339—349	25,45	42,19	354—361
20	8,73	44,75	19,66	40,83	20,74	36,43	Нет	339—349	25,67	41,12	365—368
60	8,23	44,15	23,89	38,48	20,46	35,31	10 ¹⁵	340—350	27,57	40,88	379—390
120	9,45	45,13	21,20	39,55	20,27	35,38	10 ¹⁵	333—338	26,36	38,70	428—438
240	8,11	44,84	17,69	39,93	17,69	36,71	4·10 ¹⁶	328—333	25,85	37,75	433—448
360	8,16	43,52	—	—	14,01	35,68	—	428—443	21,25	37,60	443—453
480	—	—	14,69	40,10	13,61	33,29	—	449—453	—	—	—
600	—	—	—	—	13,00	31,81	5,6·10 ¹⁷	457—473	—	—	—

* Cl : $\text{Na}_2\text{S} = 4,5$.

Таблица 2

Влияние гидрохинона на состав продуктов поликонденсации ПХН
с Na_2S при $[\text{ПХН}] = 0,15$ моль/л

Гидрохинон, %	S, %	Cl, %	P, %	S : Cl
ХН, 383 К, 120 мин, Cl : $\text{Na}_2\text{S} = 4,5$				
Нет	8,05	45,51	0,22	0,70
1	8,41	42,64	0,28	0,54
2	4,49	38,57	0,32	0,16
5	—	—	—	—
ОХН, 343 К, 10 мин, Cl : $\text{Na}_2\text{S} = 2$				
Нет	25,45	44,5	0,38	1,00
1	—	—	—	—
2	20,84	44,77	0,36	0,68
5	20,36	44,33	0,37	0,58

потенциала в момент полунейтрализации исследуемых образцов (кривые 4, 5) в области 800—900 мВ при корреляции с данными, полученными при титровании дифенилдисульфида (кривая 3), было отнесено к группировке —S—S—. Скачок на этих же кривых титрования в области 600—700 мВ соответствует нейтрализации групп —SH в хлорсодержащих тиофенолах (кривая 1). Сульфидные группы в указанных условиях не титровались (кривая 6). Количественное определение указанных группировок проводили в образцах, полученных при 383 К за время 1—600 мин. Было найдено, что в ходе процесса количество группировок —SH снижалось от 8 до 1,5%, а группировок —S—S— от 6 до 1,5%. В образцах, полученных при 343 К, уменьшение количества указанных группировок наблюдалось после 240 мин процесса. Связи —SH и —S—S—, найденные в продуктах поликонденсации в результате замещения хлора в нафталиновом ядре, повышают мольное отношение S : Cl, но не могут полностью обусловить его начальное значение, почти равное двум.

Оставляя открытым вопрос о природе обогащенных серой промежуточных продуктов, необходимо отметить роль радикальных процессов в их образовании. Так, при анализе продуктов поликонденсации ПХН с Na_2S , полученных в присутствии гидрохинона, было обнаружено уменьшение содержания избыточного количества серы, причем значение P практически не уменьшалось (табл. 2).

Таким образом, быстрое истощение Na_2S в реакции, образование лабильных серонасыщенных продуктов, кинетические исследования

и влияние гидрохинона на содержание серы свидетельствуют о важной роли промежуточных продуктов в механизме поликонденсации полихлорнафталинов с сульфидом натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Edmonds J. T., Hill H. W.* Pat. 3354129 (USA).— Printed in Chem. Abstrs, 1968, v. 68, p. 13598e.
2. *Воронков М. Г., Анненкова В. З., Халиуллин А. К., Антоник Л. М.* Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, № 2, с. 374.
3. *Воронков М. Г., Анненкова В. З., Антоник Л. М., Кейко В. В., Халиуллин А. К., Одинцов В. В., Витковский В. Ю.* Ж. прикл. химии, 1982, т. 55, № 4, с. 976.
4. *Карякин Ю. В., Ангелов И. И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974, с. 272.
5. *Анненкова В. З., Антоник Л. М., Халиуллин А. К., Банникова О. П., Воронков М. Г.* Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 10, с. 765.
6. *Крешков А. П., Быкова Л. Н., Казарян Н. А.* Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967, с. 106.
7. *Гриценко Т. М.* Новые проблемы химии высокомолекулярных соединений. Киев: Наукова думка, 1975, с. 9.
8. *Бусев А. Н., Симонова Л. Н.* Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975, с. 44.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
27.IX.1982

POLYCONDENSATION OF POLYCHLOROSUBSTITUTED NAPHTHALENES WITH SODIUM SULFIDE

*Annenkova V. Z., Antonik L. M., Khaliullin A. K.,
Gorban' N. A., Kashik T. V., Rassolova G. V.,
Voronkov M. G.*

Summary

Polycondensation of polychloronaphthalenes particularly octachloronaphthalene with sodium sulfide in N-methyl-2-pyrrolidone has been studied. In the first minutes of the process the maximal rate of transformation was observed being higher for higher temperatures, concentration and amount of sodium sulfide. The composition of polycondensation products separated from reaction medium after various times was studied. In the first minutes 70-90% of sodium sulfide was shown to be involved in the process with amount of sulfur in products being proportional to the degree of conversion. The growth of a macrochain was found to be accompanied by decrease of content of sulfur in the polymer.