

4. Абилов Ж. А., Мусабеков К. Б. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 575-82.
5. Савинова И. В., Федосеева Н. А., Евдаков В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2050.
6. Tamkado T. J. Polymer Sci., 1960, v. 43, № 142, p. 489.
7. Абилов Ж. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Алма-Ата: АН КазССР, 1982.
8. Мусабеков К. Б., Айдарова С. Б., Ибраев К. К., Жубанов Б. А. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1982, № 1, с. 21.
9. Цветков В. Н., Эскин Ф. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 63.

Казахский государственный  
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
15.IV.1983

УДК 541.64:546.221:547.652.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ БРОМИРОВАННОГО НАФТАЛИНА С СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ

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

В настоящее время известно большое число способов получения полиариленсульфидов — представителей нового класса гетероценных ароматических полимеров, обладающих комплексом практически ценных свойств [1, 2]. Однако промышленное развитие получил только способ, основанный на взаимодействии арилгалогенидов с сульфидом натрия в амидном растворителе при 498–623 К [3]. Осуществление высокотемпературной поликонденсации в растворе влечет за собой применение повышенного давления (до 1,4 МПа) для удержания всех компонентов реакционной смеси в жидкой фазе и обуславливает в итоге повышенную энергоемкость и усложнение аппаратурного оформления процесса.

Необходимость применения высоких температур для поликонденсации арилгалогенидов с сульфидом натрия связана с относительно низкой их активностью в реакциях нуклеофильного замещения. Нами установлено, что реакционная способность ароматических хлоридов в такой поликонденсации возрастает с увеличением степени их хлорирования, а также с уменьшением симметричности π-электронной системы мономера при переходе от моноядерных к полициклическим конденсированным производным [4, 5].

**Поликонденсация БН с сульфидом натрия**  
(100 г БН в 1 л МП, 4 ч)

Мольное отношение $\text{Na}_2\text{S}$ : Br	T, K	Элементный состав, %		T. размягч. K	Выход, %
		S	Br		
0,26	308	4,6	71,6	518	86
0,50	308	10,6	65,6	473	85
1,50	308	20,9	56,5	452	87
3,00	308	23,1	53,2	432	89
5,00	308	27,2	52,6	413	91
0,26	343	4,8	67,1	508	91
1,50	343	21,1	55,0	398	91
3,00	343	25,8	51,0	360	90
5,00	343	31,2	47,6	360	95
0,26	383	6,5	64,2	503	88
0,50	383	11,8	59,1	493	90
1,00	383	18,3	53,0	393	94
1,50	383	21,3	51,0	377	97
3,00	383	29,8	43,5	363	93
5,00	383	34,1	41,9	363	94

Настоящее сообщение посвящено исследованию поликонденсации бромированного нафталина (БН) с сульфидом натрия с целью выяснения влияния природы галогена на способность полигалогеннафталина к участию в рассматриваемом процессе.

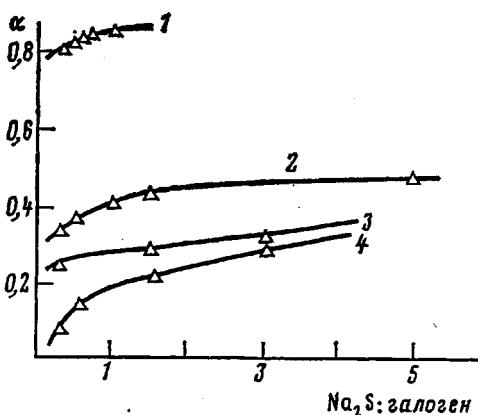
БН получали бромированием расплава нафталина жидким бромом в присутствии порошкообразного железа при 383–483 К. Элементный состав полученного продукта (С 23,1%; Н 0,6%; Br 76,5%) отвечает эмпирической формуле  $C_{10}H_3Br_5$ , его т. пл. 523–561 К. Можно полагать, что, аналогично глубококлорированному нафталину [6], БН является смесью различных полибромнафталинов, преимущественно тетра-, пента- и гексазамещенных.

Поликонденсацию проводили в N-метилпирролидоне (МП), варьируя количество вводимого в реакцию ионаагидрата сульфида натрия, температуру и продолжительность реакции.

Соотношение реагентов является весьма важным параметром процесса, причем для успешного его осуществления необходим значительный избыток сульфида натрия. При введении в реакционную систему менее 1 моля сульфида натрия на 1 моль БН ( $Na_2S : Br = 0,17$ ) повышение температуры и продолжительности реакции до 383–408 К и 7 ч соответственно не вызывает поликонденсации. В то же время использование большого избытка сульфида натрия позволяет реализовать процесс даже при 308 К (таблица). Элементный состав продуктов реакции определяется в первую очередь соотношением реагентов и меньше зависит от температуры поликонденсации. Лишь при значительном избытке сульфида натрия изменение температуры отражается на содержании серы и особенно брома. С увеличением количества сульфида натрия в реакционной смеси возрастает содержание серы в продуктах реакции и понижается их температура размягчения. Однако продукты, полученные при 308 К, оказываются значительно более теплостойкими, даже если содержание серы в них аналогично продуктам, полученным при более высоких температурах.

Расчет эмпирической формулы элементарного звена полученных продуктов поликонденсации, по данным полного элементного анализа, показывает, что степень замещения брома в БН при взаимодействии его с сульфидом натрия зависит прежде всего от температуры реакции (рисунок). Увеличение количества сульфида натрия повышает степень замещения брома лишь до определенного предела. Введение в реакцию более 1 моля сульфида натрия на 1 моль брома, т. е. использование более чем двукратного избытка сульфида натрия, нецелесообразно, так как степень замещения брома изменяется при этом незначительно.

Степень замещения брома, достигаемая при 308–343 К даже при большом избытке сульфида натрия, соответствует низким значениям средней степени поликонденсации (4–6). Лишь при 383 К степень замещения брома может обеспечить образование достаточно длинных макроцепей. При этом величина степени замещения 0,4, соответствующая поведению БН как бифункционального мономера, достигается при почти двукратном избытке сульфида натрия по отношению ко всему брому и при пя-



Влияние соотношения сульфида натрия : галоген на степень замещения галогена в поликонденсации хлор- (1) и бромнафталина (2–4) с сульфидом натрия. Температура поликонденсации 373 (1), 383 (2), 343 (3) и 308 К (4).  $\alpha$  – доля замещенного галогена

тикратном по отношению к замещенному брому. В сравнимых условиях [5] степень замещения хлора при поликонденсации с сульфидом натрия полихлорнафталинов выше, чем степень замещения брома в БН (рисунок). Меньшая подвижность атомов брома по сравнению с хлором при воздействии сульфида натрия указывает на то, что разрыв связи углерод — галоген не является стадией, определяющей скорость процесса.

Сопоставление содержания серы и брома в продуктах поликонденсации свидетельствует о вхождении в них избыточного количества серы относительно замещенного брома (до трёх-четырех «лишних» атомов серы на ароматическое звено). Избыточная сера в отличие от сульфидной, вошедшей в продукт в результате замещения, менее прочно связана с бромнафталиновым циклом и выделяется из продуктов в процессе хранения в виде элементной серы. При этом свежевыделенный полимер не дает реакцию, характерную для элементной серы [7]. В случае хлорнафталинов, в условиях близких к исследованным, подобное явление не отмечено [5]. Возможно, что причиной обогащения серой продуктов поликонденсации являются более выраженные по сравнению с хлором акцепторные свойства брома. При этом количество избыточной серы возрастает с увеличением соотношения сульфид натрия: бром и с понижением температуры поликонденсации. Следовательно, при практически одинаковом общем содержании серы в продуктах реакции, полученных в исследованном температурном интервале при  $\text{Na}_2\text{S} : \text{Br} = 1,5$ , доля сульфидной серы увеличивается с повышением температуры реакции. Вероятно, поэтому теплостойкость полученных продуктов понижается с повышением температуры поликонденсации и не зависит от общего содержания в них серы.

Бромзамещенные полинафтиленсульфиды являются порошками, окрашенными в серо-зеленый цвет, ограниченно растворимыми в хлор-, бром- и иодбензоле. Полученные полимеры хуже растворяются в органических растворителях, чем полихлорнафтиленсульфиды [5], но обладают большей теплостойкостью, что обусловлено изменением природы галогена. Бромзамещенные полинафтиленсульфиды так же, как и хлорсодержащие аналоги, являются трудносгораемыми полимерами: в пламени газовой горелки разлагаются без воспламенения, при вынесении из пламени не поддерживают горения и не тлеют.

Данные спектроскопии ЭПР свидетельствуют о наличии в полученных полимерах системы сопряженных связей. Концентрация парамагнитных центров составляет  $10^{17} - 3 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$ . В спектрах ЭПР некоторых образцов наряду с синглетом, характерным для полисопряженных систем, наблюдается широкий (порядка 20 э) сигнал, форма и положение которого позволяют предположить присутствие в исследованных полимерах включений комплексного неорганического характера.

Авторы выражают признательность Т. И. Вакульской за проведение исследований полимеров методом спектроскопии ЭПР.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И. В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1977, т. 11, с. 53.
2. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И. Успехи химии, 1978, т. 47, № 11, с. 2066.
3. Эдмондс Д. Т., Хилл Г. В. Пат. 3354129 (США).—Опубл. в РЖХим., 1969, 7C406.
4. Анненкова В. З., Халиуллин А. К., Бугун Л. Г., Воронков М. Г. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 4, с. 278.
5. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Халиуллин А. К., Антоник Л. М. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, № 2, с. 374.
6. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Антоник Л. М., Кейко В. В., Халиуллин А. К., Одинцов В. В., Витковский Ю. В. Ж. прикл. химии, 1982, т. 55, № 4, с. 976.
7. Бусев А. Н., Симонова Л. Н. Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975, с. 44.