

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
ДИГАЛОГЕНАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
С СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ**

Анненкова В. З., Антоник Л. М., Шаффеева И. В.,  
Вакульская Т. И., Витковский В. Ю., Воронков М. Г.

При исследовании поликонденсации полихлорнафталинов (ПХН) с сульфидом натрия, а также состава образующихся олигомерных продуктов установлено [1], что значительное количество серы идет на образование полисульфидных связей, а также входит в лабильные серонасыщенные соединения, распадающиеся в определенных условиях с выделением элементной серы.

Для объяснения образования полисульфидных связей при поликонденсации *n*-дихлорбензола (ДХБ) с  $\text{Na}_2\text{S}$  авторы работы [2] смоделировали катион-радикальный механизм поликонденсации без исследования промежуточных продуктов процесса. Несмотря на то что этот процессложен в основу получения технически ценных полимерных материалов [3], данные по исследованию его механизма отрывочны и противоречивы и не имеют четкого экспериментального подтверждения. Цель настоящей работы — изучение механизма поликонденсации дигалогенарomaticеских соединений с  $\text{Na}_2\text{S}$  и объяснение на основании изложенной схемы особенностей протекания этого процесса.

Исследование поликонденсации ДХБ и 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС) проводили в среде N-метил-2-пирролидона (МП) при 200° в атмосфере аргона и на воздухе. МП, предварительно очищенный встрихиванием над твердой щелочью, неоднократно перегоняли под вакуумом.  $\text{Na}_2\text{S}$  перекристаллизовывали и высушивали по методу [4]. За процессом следили по количеству выделившегося хлора, концентрацию которого определяли на иономере ЭВ-74 в разбавленном водном растворе, освобожденном от сульфидных анионов. В выделенных и отмытых от иона хлора остатках определяли элементный состав и элементную серу  $\text{S}^\circ$  по методу [5]. В ИК-спектрах этих образцов во всех случаях присутствует полоса при 820  $\text{cm}^{-1}$ , свидетельствующая об образовании 1,4-замещенных фенильных циклов. Масс-спектры сняты на приборе МАТ-212; ввод прямой, энергия ионизации 70 и 15 эВ. Спектры ЭПР сняты на спектрометре РЭ-1307 в специальных двухрежимовых ячейках (1,33 Па) при 23°;  $[\text{ДХБ}] = 0,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л, ДХБ :  $\text{Na}_2\text{S} = (1 : 2) - (1 : 8)$ . Концентрация спиновой ловушки 2-метил-2-нитрозопропана (МНП) составляла  $0,7 \cdot 10^{-3} - 6,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Электронные спектры сняты на приборе СФ-26.

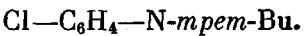
Исследование взаимодействия ДХБ или ДХДФС с  $\text{Na}_2\text{S}$  по количеству выделившегося побочного продукта  $\text{NaCl}$  (рисунок) свидетельствуют о том, что скорость реакции, как и в случае с ПХН [1], в значительной степени зависит от свойств заместителя в ароматическом кольце, концентрации  $\text{Na}_2\text{S}$ , симбатна выходу полимера и содержанию серы в продуктах, выделенных в начальный период процесса (таблица). Однако ММ понижается с увеличением концентрации нуклеофила [1, 6]. Эти закономерности характерны для процесса поликонденсации галогенарomaticеских соединений с  $\text{Na}_2\text{S}$  и являются его особенностью.

В масс-спектрах образцов, выделенных из реакционной среды, наблюдалось появление  $\text{S}^\circ$  ( $m/e=32-256$ ), поэтому контролировали ее присутствие в исходных образцах (таблица). Оказалось, что при взаимодействии  $\text{Na}_2\text{S}$  с ДХДФС, так же как с ПХН [7], образуется и принимает участие в поликонденсации комплекс с переносом заряда (КПЗ) (полоса переноса заряда  $\lambda_{\max}=385$  нм). КПЗ, являясь лабильным продуктом [1], распадается с образованием  $\text{S}^\circ$  в условиях съемки масс-спектров, тогда как в продуктах реакции серы не обнаружено (таблица). Выделение КПЗ для такого слабого акцептора электронов, как ДХБ, не представлялось возможным. Однако  $\text{S}^\circ$  была найдена в продуктах реакции сразу после их

выделения из реакционной смеси, причем ее количество возникало с увеличением времени поликонденсации (таблица). Таким образом, факт окисления сульфид-аниона до  $S^{\bullet}$  свидетельствует в пользу протекания окислительно-восстановительных процессов.

При исследовании реакции ДХБ с  $Na_2S$  в МП методами ЭПР- и УФ-спектроскопии в отсутствие кислорода обнаружены полисульфидные анион-радикалы (АР)  $S_2^{\bullet}$  ( $\lambda_{\text{макс}}=440$  нм),

которым соответствует симметричный синглет с  $g$ -фактором 2,005, и  $S_3^{\bullet}$  [8, 9]. Однако зарегистрировать первичные анион-радикалы ДХБ не удалось из-за их нестабильности, обусловленной возможным дегалогенированием. При введении в реакционную систему спиновой ловушкой МНП был зарегистрирован спектр ЭПР, представляющий собой суперпозицию двух сигналов, один из которых с основной сверхтонкой структурой (СТС)  $3_N \times 3_N$  с константами 14,4 и 2 Э соответствственно исчезает в течение нескольких минут. Линии сигнала ЭПР уширены ( $\Delta H \approx 1$  Э), что свидетельствует о наличии дополнительной (порядка 0,5–0,6 Э) неразрешенной СТС. Полученные данные позволяют отнести сигнал к спиновому аддукту следующего строения

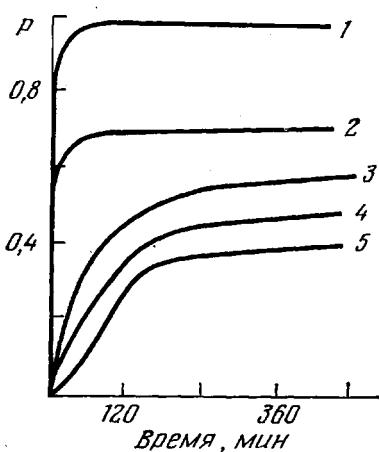


Зависимость степени превращения  $P$  от продолжительности поликонденсации ДХДФС (1, 2) и ДХБ (3–5) с  $Na_2S$  при 200°, в атмосфере воздуха (1, 2, 4, 5) и аргона (3).  $[DХДФС]=0,6$  и  $[DХБ]=0,9$  моль/л. Мольное отношение мономер :  $Na_2S = 1:2$  (1, 4) и  $1:1$  (2, 3, 5)

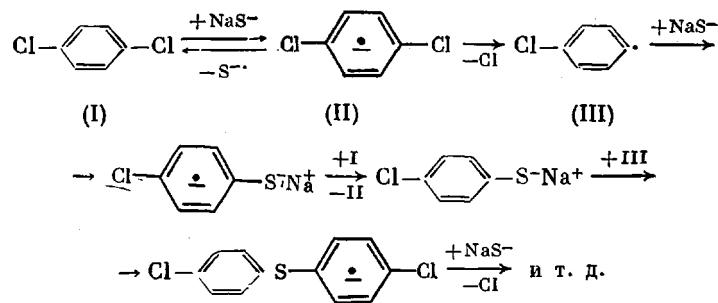
аддукта можно предположить, что сигнал обусловлен спиновым аддуктом МНП, который включает углерод-центрированный полимерный радикал. Ожидаемые тиильные радикалы не обнаружены, хотя они легко захватываются указанной ловушкой [10].

Для подтверждения участия АР и нейтральных радикалов в процессе поликонденсации дигалогенароматических соединений с  $Na_2S$  в реакционную систему вводили более сильные акцепторы электронов, например тетрацианоэтилен (ТЦЭ), а также ингибитор радикальных процессов — гидрохинон (ГХ). В присутствии 2–10% ТЦЭ от веса мономера было отмечено полное ингибирование процессов поликонденсации ДХБ и ДХДФС с  $Na_2S$ . Наблюданное понижение скорости реакции при проведении ее в атмосфере воздуха (рисунок) также связано, в свете работы [8], с возможной конкуренцией кислорода с ДХБ в процессе захвата электрона. В силу своих донорных свойств ГХ способен в начальной стадии наряду с  $Na_2S$  генерировать радикалы галогенароматических соединений, образуя свои собственные радикалы, которые ингибируют процесс в целом. Наблюдаемое уменьшение скорости реакции в присутствии небольших добавок ингибитора, как известно [11], связано с анион-радикальным цепным характером превращений в изучаемом процессе. Полученные данные позволили предположить протекание поликонденсации дигалогенароматических соединений по механизму  $S_{RN}^{\bullet}$ , развитому в работе [12] для ароматического нуклеофильного замещения.

На примере ДХБ схему поликонденсации, включающую образование АР II в результате переноса электрона с сульфид-аниона на субстрат,



можно представить в следующем виде:



АР II, отщепляя анион хлора, образует радикал III. Рост макроцепи полифениленсульфида осуществляется присоединением аниона нуклеофилы к арильному радикалу. Приведенная схема объясняет образование побочных продуктов поликонденсации, содержащих как полисульфидные

**Поликонденсация *n*-дихлорбензола с  $\text{Na}_2\text{S}$**   
 $([\text{ДХБ}] = 0,9 \text{ моль/л})$

Время, мин	Элементный ана- лиз, %		$\text{S} : \text{Cl}$ $(\pm 0,5\%)$	Элементный ана- лиз, %		$\text{S} : \text{Cl}$ $(\pm 0,5\%)$
	S	Cl		S	Cl	

**Поликонденсация на воздухе**

ДХБ : $\text{Na}_2\text{S} = 1 : 1$				ДХБ : $\text{Na}_2\text{S} = 1 : 2$			
90	9,36	26,09	0,30	4,5	31,76	12,85	0,96
140	28,57	5,42	0,62	2,0	32,60	6,52	0,75
200	29,99	3,31	0,59	Следы	29,99	4,77	0,60
480	28,85	1,59	0,50	Нет	28,86	2,57	0,52
5 *	19,04	11,57	0,52	»	24,25 **	3,01	0,56
60 *	20,22	10,50	0,50	»	25,62	Нет	0,50

**Поликонденсация в аргоне**

ДХБ : $\text{Na}_2\text{S} = 1 : 1$				ДХБ : $\text{Na}_2\text{S} = 1 : 0,7$			
15	46,67	0,35	1,8	13,0	—	—	—
30	—	—	—	—	28,04	5,15	0,59
60	—	—	—	—	23,52	4,65	0,36
120	30,15	3,85	0,60	2,0	—	—	Следы
240	29,64	1,69	0,50	Следы	15,39	5,21	0,28
480	28,75	1,23	0,50	»	15,24	4,82	0,23

\*  $[\text{ДХДФС}] = 0,6 \text{ моль/л.}$

\*\* Время реакции 3 мин.

группировки, так и углерод-углеродные связи. Так, образование связей  $-\text{S}-\text{S}-$  осуществляется присоединением полисульфидных анионов к ароматическому радикалу, а не в результате рекомбинации тиильных радикалов, как указывали ранее [2]. Обычно этот процесс наблюдается в начале поликонденсации, когда концентрация полисульфидных АР велика. Содержание связей  $-\text{S}-\text{S}-$  в олигомерных продуктах уменьшается с 10–6 до 1,5% при увеличении времени поликонденсации с 15–90 до 200 мин. Углерод-углеродные связи в продуктах реакции, выделенных на начальных стадиях процесса, могут образовываться в результате рекомбинации ароматических радикалов типа III. Так, в масс-спектрах олигомеров, полученных в течение 10–90 мин, наряду с ди- и трисульфидами обнаружен 4,4'-дихлордифенил ( $m/e=222$ ). В этом случае может наблюдаться понижение мольного отношения  $\text{S} : \text{Cl} < 0,5$ . При уменьшении исходного количества  $\text{Na}_2\text{S}$  одновременно с указанным параметром понижается ММ и степень превращения (таблица, рисунок).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Анненкова В. З., Антоник Л. М., Халиуллин А. К., Горбань Н. А., Кашик Т. В., Рассолова Г. В., Воронков М. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 24, № 6, с. 1183.
2. Koch W., Heitz W. Makromolek. Chem., 1983, B, 184, № 4, S. 779.
3. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И. Успехи химии, 1978, т. 47, № 11, с. 2086.
4. Калякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1979, с. 272.
5. Бусев А. И., Симонова Л. Н. Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975, с. 44, 158.
6. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Иванов И. П., Ливен А. В. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 5, с. 395.
7. Анненкова В. З., Антоник Л. М., Халиуллин А. К., Горбань Н. А., Чипанина Н. Н., Воронков М. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, № 3, с. 549.
8. Анненкова В. З., Антоник Л. М., Халиуллин А. К., Горбань Н. А., Вакульская Т. В., Воронков М. Г. Журн. общ. химии, 1983, т. 53, № 10, с. 2409.
9. Seel F., Guttler H. G. Angew. Chem., 1973, v. 85, № 9, p. 416.
10. Ito O., Matsuda M. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, № 7, p. 1937.
11. Эмануэль М. Н., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1969, с. 272.
12. Kim J. K., Bunnet J. F. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, № 25, p. 7463.

Иркутский институт  
органической химии  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
19.III.1985

УДК 541.64 : 539.3

## УПРУГОЕ РАСТЯЖЕНИЕ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛИТОВ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Слуцкер А. И., Савицкий А. В., Исмонкулов К.,  
Сидорович А. А.

Рентгенографическое изучение (как в больших, так и в малых углах) поведения структуры полимеров при их нагружении дает детальную информацию о механизме деформирования и разрушения ориентированных аморфно-кристаллических полимеров [1–3]. Появление все более прочных полимерных объектов позволяет вести исследования при больших нагрузках, что усиливает структурные изменения, вызываемые нагружением, и повышает эффективность использования кристаллитов как микродинамометров в объеме нагружаемого и рентгенографируемого полимерного тела. До сих пор изучение поведения кристаллитов при нагружении полимеров проводили в основном при комнатной температуре.

В настоящей работе рассматривается и сравнивается действие нагружения на кристаллиты полиэтилена при комнатной (293 К) и низкой (110 К) температурах.

Объектами исследования служили волокна высокоориентированного по методике [4] ПЭ с кратковременной разрывной прочностью  $\sim 5 \cdot 10^3$  МПа. Растигивающее нагружение образцов осуществляли с помощью грузов и системы блоков, согласованной с гoniометром рентгеновской установки. Образцы охлаждали парами жидкого азота (при одновременном подогреве зажимов и перемещающихся частей нагружательного устройства для предохранения их от обледенения). Температуру нагружаемого и рентгенографируемого участка образца измеряли термопарой.