

проводести аналогично формуле (4). Однако приведенная в работе [4] оценка показывает, что вклад незначителен, если  $N^{1/2} \gg 1$ .

Функция (6) определяет ССИ отдельной цепи, характеризующейся углом  $\theta$  и длиной цепи  $N$ . Чтобы вычислить ССИ для всего образца необходимо выражение (6) усреднить по распределению  $P(N, \cos \theta)$  длин  $N$  и угла  $\theta$ . Для неориентированного полимера распределение по углу  $\theta$  изотропно. Распределение же по длинам  $N$  зависит от способа спшивания и можно описать, например, функциями

$$P_1(N, \cos \theta) \sim N_0^{-1} \exp(-N/N_0) \quad (7)$$

$$P_2(N, \cos \theta) \sim (2\pi\Delta N)^{-1/2} \exp(-(N-N_0)^2/\Delta N^2), \quad (8)$$

где  $N_0$  — средняя длина участков цепи между закрепленными концами,  $\Delta N$  — среднее отклонение от  $N_0$ . Экспериментально в ПДМС [3] наблюдалось наличие двух компонент в ССИ, что объясняется различием вкладов в ДДВ от близких (внутри группы  $\text{CH}_3$ ) и далёких спинов. Из функции (6) легко получить, что отношение наклонов первого и второго участков характеризуется параметром  $K = (a^3(\ln N_0)^{1/2} + 1)(a^3(\ln N_0)^{1/2})^{-1}$ . Для ПДМС с  $N_0 = 100$ ,  $K = 3,16$  [3]. Отсюда можно определить, что  $a \approx 0,5$ . Однако в большинстве веществ нет резко выделенных малоспиновых вкладов. Тогда ССИ можно описать функцией

$$G(t) = \exp(-b_{02}^2(3\cos^2\theta - 1)t^2 N^{-2} \ln N) \quad (9)$$

Экспериментально это наблюдается, например, в НК и ПБД [2]. При анализе спектров [2] выяснилось с помощью уравнений (7), (8) и (9), что распределение по  $N$  описывается функцией (8) при  $N_0 = 200$ ,  $\Delta N/N_0 = -0,7$  (рисунок, а). Для ПБД распределение по  $N$  лучше описывается функцией (7) при  $N_0 = 300$  (рисунок, б). Кроме того, отметим, что асимптотика ССИ независимо от функции  $P(N, \cos \theta)$  пропорциональна  $t^{-1}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Готлиб Ю. Я., Лишиц М. Н., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
2. Федотов В. Д., Чернов В. М., Хазанович Т. И. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 919.
3. Cohen-Addad J. P., Doruard M., Herz J. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 5. P. 2744.
4. Марченков В. В., Хитрин А. К. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1399.
5. Лишиц М. Н., Комаров Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 1611.
6. Карнаух Г. Е., Лундин А. А., Провоторов Б. Н., Сумманен Р. Т. ЖЭТФ. Т. 91. № 6. С. 2229.
7. Александров И. В. Теория магнитной релаксации. Релаксация в жидких и твердых неметаллических парамагнетиках. М.: Наука, 1975, с. 356.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
20.I.1987

УДК 541.64:542.954

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ *n*-КСИЛИЛЕНДИХЛОРИДА С СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ

Анненкова В. З., Антоник Л. М., Одинцов В. В.,  
Ильичева Л. И., Воронков М. Г.

Ранее [1, 2] было показано, что поликонденсация полигалогенаренов с  $\text{Na}_2\text{S}$ , в процессе которой получены технически ценные полимеры, может протекать по анион-радикальному механизму типа  $S_{RN}-1$ . Этот механизм в органической химии впервые был сформулирован на примере алифатических соединений [3]. Представляло интерес исследовать процесс заме-

щения атома хлора, находящегося при алифатическом атоме углерода, в присутствии  $\text{Na}_2\text{S}$ . С этой целью использован *n*-ксилилендихлорид (КДХ), взаимодействие которого с  $\text{Na}_2\text{S}$  довольно легко протекает уже при  $25^\circ$  в таких полярных растворителях, как этиловый спирт, формамид, полиэтиленгликоль, а также N-метилцирролидон (МП). КДХ представляет собой порошок белого цвета с температурой размягчения  $175-187^\circ$  и температурой начального разложения на воздухе  $220^\circ$ . В ИК-спектрах

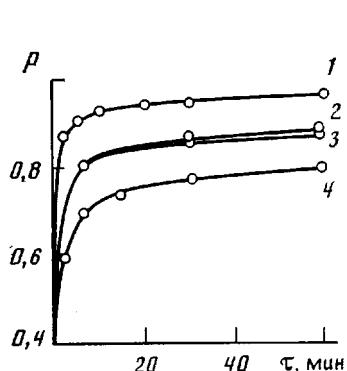


Рис. 1

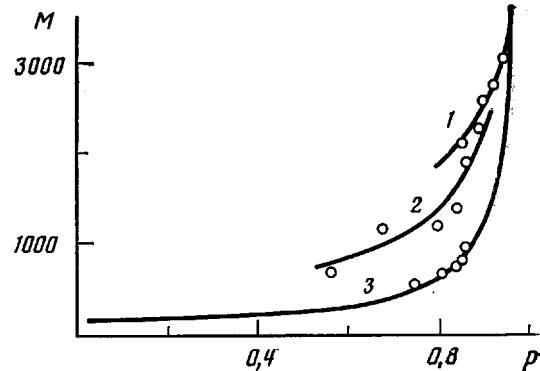


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени превращения от продолжительности поликонденсации КДХ с  $\text{Na}_2\text{S}$  при  $80$  (1) и  $60^\circ$  (2–4) в МП (1, 2), этаноле (3) и МП+2% нитробензола (4)

Рис. 2. Зависимость ММ полимеров от степени превращения при  $80$  (1), и  $60^\circ$  (2, 3) в МП (1, 2) и этаноле (3)

Рис. 3. Зависимость между глубиной превращения по мономеру  $X_m$  и глубиной превращения по функциональным группам  $p$  этилового спирта (1) и МП (2) при  $60^\circ$

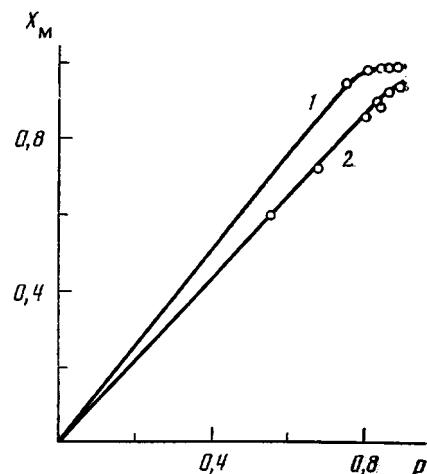


Рис. 3

полимеров с различной степенью поликонденсации по мере ее роста интенсивность полос при  $1280$ ,  $770$  и  $680 \text{ см}^{-1}$ , характерных для хлорметиленовых групп, снижается одновременно с возрастанием интенсивности полос при  $1240$ ,  $790$  и  $700 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к поглощению связей  $-\text{CH}_2-\text{S}-$ , полоса при  $830 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о *n*-замещении в ароматическом кольце.

Исследование поликонденсации КДХ с  $\text{Na}_2\text{S}$  проводили в среде МП (очистка по методу [2]) и абсолютированного этилового спирта. Контроль за процессом осуществляли по количеству выделившегося  $\text{NaCl}$  аналогично [4]. Отмытый от ионов хлора полимер высушивали при комнатной температуре над  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а затем в вакууме при  $90^\circ$ . Количество непрореагированного мономера определяли по разности в весе высущенного при  $25$  и  $90^\circ$  продукта. Степень превращения по мономеру  $X_m$  представляет отношение количества мономера, вошедшего в реакцию, к первоначальному. Масс-спектры сняты на приборе МАТ-212 прямым вводом, энергия ионизации  $70$  и  $15 \text{ эВ}$  (табл. 1).

Таблица 1

Состав олигомерных продуктов поликонденсации КДХ с  $\text{Na}_2\text{S}$  по данным масс-спектрометрии ( $t=2-3$  мин)

Используемый растворитель	Продукты	$m/e$	$T^\circ$
Этиловый спирт	КДХ	174	90
	4,4'-(бис-хлорметил)-дифенилсульфид	310	170
	$\text{Cl}(\text{C}_8\text{H}_8\text{S})_2-\text{C}_8\text{H}_8\text{SH}$	444	170
МП	КДХ	174	90
	КДХ	174	170
	4-Хлор, 4'-меркаптодифенилсульфид	308	170
	4,4'-(бис-хлорметил)-дифенилдисульфид	342	170
	$\text{Cl}(\text{C}_8\text{H}_8\text{S})_2-\text{C}_8\text{H}_8\text{SH}$	444	170

Таблица 2

Поликонденсация КДХ с  $\text{Na}_2\text{S}$  в различных растворителях  
([КСД]=0,3 моль/л; КДХ :  $\text{Na}_2\text{S}=1:1$ ;  $60^\circ$ )

$t$ , мин	МП			Этиловый спирт			
	выход, %	элементный анализ, %		$X_M$	выход, %	элементный анализ, %	
		S	Cl			S	Cl
1	61	19,73	10,27	0,6	—	—	—
3	72	19,71	6,03	0,73	98	17,22	12,40
6	86	20,61	5,91	0,86	99	18,90	10,68
15	89	20,59	5,16	0,89	99	18,11	9,71
30	92	21,57	3,72	0,93	99	19,09	9,15
60	94	21,89	3,14	0,95	99	19,17	7,45
15	76	22,20	5,35	0,74	99 *	17,91	9,70
(2% НБ)							
15 **	65	23,95	3,73	—	—	—	—
(50% НБ)							

\*  $p=0,74$ ; \*\*  $p=0,63$ .

Таблица 3

Поликонденсация *n*-ксиллендихлорида с  $\text{Na}_2\text{S}$  в МП  
([КСД]=0,3 моль/л; КДХ :  $\text{Na}_2\text{S}=1:1$ ;  $60^\circ$ )

$t$ , мин	Выход, %	Элементный анализ, %		$X_M$
		S	Cl	
2	87	22,82	3,38	0,89
5	95	22,14	2,76	0,94
20	96	21,27	2,58	0,95
60	97	22,06	2,31	0,96
120	97	22,68	1,57	0,97
180	97	22,85	0,98	0,98

На рис. 1 представлены данные по исследованию взаимодействия КДХ с  $\text{Na}_2\text{S}$  по количеству выделившегося хлористого натрия, которые свидетельствуют о том, что скорость реакции в случае использования МП зависит от температуры и симметрии выходу и ММ полимеров (табл. 2, 3; рис. 2). Причем значение степени превращения при  $60^\circ$  для растворителей МП и этилового спирта практически совпадают. Однако здесь имеется различие в выходах и ММ образующихся полимеров (табл. 2, рис. 2).

Так, степень превращения по мономеру для взаимодействия КДХ с  $\text{Na}_2\text{S}$  в этиловом спирте значительно превышает значения  $X_m$  для процесса, протекающего для этих соединений в МП.

Таким образом, в продуктах реакции, полученных в амидном растворителе, наблюдается мономер даже при высоких значениях глубины превращения по функциональным группам  $p$ . Имеется различие в составе продуктов поликонденсации. Так, в случае использования в качестве среды МП выделены продукты реакции с большим содержанием серы, в том числе олигомеры, содержащие дисульфидные связи (табл. 1). Зависимость глубины превращения по мономеру и глубины превращения по функциональным группам, представленная на рис. 3, характерна для поликонденсации с зависимыми функциональными группами. Однако характер зависимости процесса взаимодействия КДХ с  $\text{Na}_2\text{S}$  в этиловом спирте и МП различный. При одних и тех же степенях превращения ММ полимеров, полученных в растворе МП, значительно больше, чем в растворе этилового спирта (рис. 2). Такое отклонение от закономерностей, типичных для более простых случаев поликонденсации [5], отмечали ранее [6] для поликонденсации полигалогенаренов с  $\text{Na}_2\text{S}$  в среде амидного растворителя, взаимодействие которых, как было показано [1, 2], может протекать по цепному анион-радикальному механизму  $S_{RN}-1$ .

Согласно представленной схеме, рост макроцепи при реализации указанного механизма осуществляется в основном за счет последовательного присоединения мономера к растущей макромолекуле, особенно на первых стадиях процесса. Предполагая возможность протекания поликонденсации  $n$ -ксилилендихлорида с  $\text{Na}_2\text{S}$  в МП по цепному анион-радикальному механизму, мы исследовали влияние небольших добавок акцепторов электронов, которые являются ингибиторами этих реакций. Снижение скорости реакции в присутствии 2% нитробензола (рис. 1; табл. 2) свидетельствует о возможности протекания процесса по механизму  $S_{RN}-1$ . Полного ингибирования процесса взаимодействия при увеличении НБ до 50% не достигалось, тогда как ингибирования процесса поликонденсации, протекающего в этиловом спирте, вообще не наблюдалось (табл. 2).

Таким образом, процесс взаимодействия хлорсодержащих соединений с  $\text{Na}_2\text{S}$  может протекать как за счет одно-, так и двухэлектронного переноса. Реализация того или иного механизма зависит как от способа ведения процесса, так и от используемого субстрата.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Анненкова В. З., Антоник Л. М., Вакульская Т. И., Воронков М. Г. // Докл. АН СССР. 1986. № 6. С. 1400.
2. Анненкова В. З., Антоник Л. М., Шафеева И. В., Вакульская Т. И., Витковский В. Ю., Воронков М. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 137.
3. Kornblum N., Michel R. E., Kerber R. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 23. P. 5660.
4. Анненкова В. З., Антоник Л. М., Халиуллин А. К., Банникова О. Б., Воронков М. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 23. № 10. С. 765.
5. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М., 1979. С. 44.
6. Анненкова В. З., Антоник Л. М., Горбань Н. А., Однцов В. В., Воронков М. Г. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1986. № 1. С. 94.

Иркутский институт органической химии  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
26.I.1987