

## ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИБРОМАРЕНОВ С СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ

Камкина М. Л., Анненкова В. З., Халиуллин А. К.,  
Арбузова О. В., Воронков М. Г.

Цель настоящего сообщения — изучение влияния ароматичности дигалогенаренов на их реакционную способность в поликонденсации с сульфидом натрия.

В качестве мономеров использовали 1,4-дигалогенбензол (ДББ), 1,4-дигалогеннафталин (ДБН) и 9,10-дигалогенантрацен (ДБА). Поликонденсацию проводили с девятиводным сульфидом натрия в N-метилпирролидоне при 110–180° в течение 4 ч. Осаждение полимера проводили аналогично работе [1].

В результате проведенных исследований установлено (таблица), что ДББ в температурном интервале 110–150° в указанную реакцию не вовлекается.

**Поликонденсация дигалогенаренов с  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в N-метилпирролидоне**  
( $\text{Na}_2\text{S}$ : мономер=3 моль/моль, [ДБА]=0,3 моль/л, 4 ч)

Мономер	Температура реакции, °C	Элементный состав, %		Доля превращения галогена	Средняя степень сульфидности полимера	$M_n \cdot 10^{-2}$	Степень поликонденсации	$T_{\text{разм}}^{\circ}$	Выход полимера, %
		S	Vg						
ДББ	130	13,2	56,6	0,91	1,7	16	6,1	205	77
	180	37,9	10,2						
ДБН	130	15,1	26,0	0,65	1,5	6	1,5	106	58
	150	14,5	21,6	0,73	0,9	10	2,9	105	94
	180	23,7	0,5	0,98	1,3	330	114,8	110	85
ДБА	110	11,2	8,5	0,90	0,8	20	5,5	>350 с разл.	60
	130	23,6	3,36	0,95	1,8	48	13,8	164	86
	150	13,9	0,5	0,99	0,9	320	94,8	173	41

влекается, а при 180° образует продукты олигомерного типа. Взаимодействие ДБН с сульфидом натрия происходит при 130–150° с образованием продуктов олигомерного характера. При повышении температуры до 180° протекает поликонденсация с образованием полимеров,  $M_n$ , которых достигает  $33 \cdot 10^3$ . ДБА вовлекается в поликонденсацию с сульфидом натрия уже при 110°, а при 150° образует полимеры с  $M_n > 3 \cdot 10^4$ .

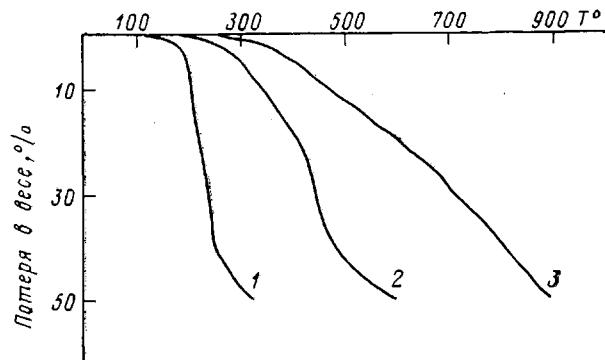
Из полученных данных следует, что реакционная способность исследованных полимеров в поликонденсации с сульфидом натрия изменяется в следующей последовательности: ДББ<ДБН<ДБА.

Полученные результаты могут быть объяснены с учетом анион-радикального механизма рассматриваемой реакции [2, 3]. Ранее на примере полихлораренов было показано, что реакционная способность мономеров в поликонденсации с сульфидом натрия изменяется симметрично их способности к электрохимическому восстановлению [3]. Уменьшение симметричности π-электронной системы, понижение степени ароматичности при переходе от бензольного кольца к нафталиновому и далее к антраценовому [4] обусловливает уменьшение величины потенциала полуволны восстановления соответствующих производных бензола, нафталина и антрацена [5], что неизбежно должно приводить к увеличению реакционной способности мономеров в указанной последовательности.

Природа ароматического кольца существенно влияет и на свойства образующихся полиариленсульфидов. По данным ДТА и ТГА, термоокислительная устойчивость полимеров резко понижается с увеличением размеров ароматического цикла (рисунок). При этом происходит как по-

нижение температуры начального разложения (350, 250 и 195° соответственно), так и увеличение скорости деструкции в результате термоокислительного разрушения полициклических конденсированных ароматических ядер.

Таким образом, уменьшение степени ароматичности дибромарена приводит к увеличению его реакционной способности в поликонденсации с



Кривые ТГА полимеров на основе ДБА (1), ДБН (2) и полифениленсульфифда (3) [6]

сульфидом натрия, но понижает термоокислительную устойчивость образующегося полиариленсульфифда.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Анненкова В. З., Халиуллин А. К., Бугун Л. Г., Воронков М. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 4. С. 278.
2. Халиуллин А. К., Анненкова В. З., Камкина М. Л., Петухов Л. П., Воронков М. Г. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. № 2. С. 486.
3. Халиуллин А. К., Анненкова В. З., Камкина М. Л., Бугун Л. Г., Протасова Л. Е., Крон А. А., Воронков М. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 532.
4. Эфрос Л. С., Горелик М. В. Химия и технология промежуточных продуктов. Л., 1979. С. 27.
5. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах. М., 1974. С. 44.
6. Lenz R. W., Handlovits C. E. // J. Polymer Sci. 1960. V. 43. № 141. P. 167.

Иркутский институт  
органической химии  
СО АН СССР

Поступила в редакцию:  
6.XI.1987

УДК 541.64:542.929

#### БИОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИГЛИКОЛИДА В ТКАНЯХ ОРГАНИЗМА

Разумова Л. Л., Дудко Г. Е., Веретенникова А. А.,  
Шашкин Д. П., Хомяков А. К., Поляков Д. К.,  
Заиков Г. Е.

Исследование структурных и физико-химических характеристик полимерных материалов медицинского назначения имеет одновременно и познавательную, и практическую ценность. Так, для успешного заживления сложных переломов костей используют крепежные винты. После срастания костей винты извлекают из живого организма повторной операцией. Ее можно избежать, если делать винты из материала, сохраняющего достаточную прочность в течение периода срастания костей, и рассасывающихся после того, как необходимость в них отпада. Подходящим материа-