

УДК 541.64:542.954:546(22-121)5547.652.4

©1991 г. В. И. Неделькин, И. С. Иванова, В. А. Сергеев

СИНТЕЗ ПОЛИНАФТИЛЕНСУЛЬФИДОВ ИЗ НАФТАЛИНА И СЕРЫ В ПРИСУТСТВИИ AlCl_3

Поликонденсацией нафталина с серой в присутствии AlCl_3 синтезированы растворимые полинафтенилесульфиды, существенно превосходящие по термоокислительной устойчивости линейный поли-1,4-фениленсульфид: 5 и 10% потери массы обоих типов полимеров по данным динамического ТГА на воздухе происходят при температурах 525, 550° для полинафтенилесульфида и 400, 440° для поли-1,4-фениленсульфида. Установлено, что рост полимерных цепей при поликонденсации нафталина с серой в присутствии AlCl_3 происходит за счет двух конкурирующих реакций — полисульфидирования и дегидрополиконденсации нафталина под действием AlCl_3 , причем процесс дегидрополиконденсации преобладает над полисульфидированием. Изучено влияние условий синтеза на соотношение конкурирующих реакций, строение и свойства образующихся серосодержащих полинафтенинов.

Поликонденсация серы с ароматическими углеводородами является одним из наиболее доступных методов синтеза полиариленсульфидов (ПАС), так как не требует предварительного введения функциональных групп в ароматические кольца мономера и их последующего замещения в процессе синтеза полимера. В то же время в отсутствие катализаторов сера реагирует с незамещенными ароматическими углеводородами только в жестких условиях [1]. Например, даже содержащие подвижные атомы водорода конденсированные углеводороды, например антрацен, образуют с серой олигомеры с $M=400\text{--}900$ только при температуре $\sim 300^\circ$ [2], а более конденсированные системы — пирен и хризен при поликонденсации с серой при 350° дают олигомеры с ММ до 1200 (смесь от ди- до гексамеров) [3].

Содержащие замещенные бензольные кольца дифениламины, карбазол и акридин в аналогичных условиях (350° , 4 ч) вступают в поликонденсацию с серой с образованием неплавких и нерастворимых сетчатых полимеров [4—6]. Введение аминогруппы в бензольное кольцо делает возможным поликонденсацию анилина с серой в массе при температурах $180\text{--}220^\circ$ с сохранением первичной аминогруппы [7, 8], а хлорбензолы при длительном (~ 90 ч) нагревании с серой при $225\text{--}350^\circ$ образуют низкоплавкие олигомеры за счет замещения хлора [9]. С замещением хлора при температуре $\sim 285^\circ$ протекает поликонденсация 4-хлор-, или 2,4-дихлорфенолов с серой, в то время как незамещенный фенол инертен в данных условиях [10] и для активации его необходимо присутствие галогенов [11] или щелочи [12].

Весьма эффективным катализатором поликонденсации ароматических углеводородов с серой является AlCl_3 , в присутствии которого образование линейных олигомеров из 1,3-ксилола и серы происходит при $80\text{--}90^\circ$ [13]. Поликонденсация бензола с серой под действием AlCl_3 , протекает в две стадии: первоначально при его кипении с образованием индивидуальных ароматических сульфидов, а затем при более высокой температуре и приводит к получению полимерных продуктов циклоцепного строения, преимущественно политиантреновой структуры [14—18]. В отличие от бензола поликонденсация двуядерных ароматических углеводородов, например дифениламина с серой и AlCl_3 , происходит через про-

межуточное образование фенотиазина и его последующую полимеризацию с раскрытием цикла и образованием термопластичного и растворимого поли-2,2'-дифениламинсульфида [19].

Учитывая существенные различия в направлениях поликонденсации бензола и двуядерных ароматических углеводородов с серой под действием AlCl_3 , а также большую подвижность атомов водорода в конденсированных системах, в настоящей работе на примере нафталина исследованы особенности поликонденсации конденсированных углеводородов с серой и изучено строение и некоторые свойства образующихся полимеров.

Исходный нафталин очищали возгонкой. Сера и безводный AlCl_3 имели квалификацию ос.ч. и ч. соответственно и дополнительно не очищались. Для избежания возгонки нафталина из реакционной массы в ходе синтеза взаимодействие нафталина и серы проводили в две стадии: первоначально при температуре 80° , а после израсходования свободной серы реакционную массу, содержащую низкомолекулярные первичные продукты сульфидирования нафталина, подвергали высокотемпературной поликонденсации.

Общая методика синтеза полинафтиленсульфидов: 1,5 моля нафталина, 0,1 моля элементарной серы и 0,01–1,5 моля AlCl_3 нагревали в токе аргона в колбе с обогреваемым обратным холодильником при 80° в течение 6 ч. Затем непрореагировавший избыточный нафталин удаляли и реакционную массу нагревали при перемешивании и температуре 200 – 275° в течение 2–6 ч. После охлаждения до $\sim 100^\circ$ содержимое колбы кипятили с 200 мл 10%-ной соляной кислоты, образовавшийся порошок полимера отфильтровывали, экстрагировали водой до отсутствия ионов хлора, этианолом и сушили при 100° до постоянного веса. Конкретные условия синтезов (количество катализатора, температура и продолжительность), а также выход и некоторые характеристики полимеров приведены в таблице. ИК-спектры полимеров (в виде таблеток с KBr) записывали на приборе UR-70. Температуру размягчения полимеров определяли по термомеханическим кривым, снятых на таблетках диаметром 4,5 мм и толщиной 2 мм при давлении на пuhanсон 0,8 МПа и скорости подъема температуры 2 град/мин. ТГА полимеров проводили на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) на воздухе при скорости подъема температуры 5 град/мин. Вязкость растворов полимеров измеряли при 30° (0,1 г полимера на 10 мл N-метилпирролидона).

При проведении поликонденсации нафталина с серой в условиях, аналогичных синтезу полифениленсульфифда из бензола и серы в присут-

Влияние условий синтеза на выход и некоторые свойства полинафтиленсульфидов

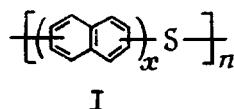
Полимер, №	Условия синтеза полимеров			Выход от загрузки нафталина, %		Свойства полинафтиленсульфифда *			
	температура второй стадии, $^\circ\text{C}$	количество AlCl_3 , мол.-% от серы	продолжительность второй стадии, ч	общий	растворимой в ДМФА фракции	приведенная вязкость раствора, дL/г	температура размягчения, $^\circ\text{C}$	содержание серы, %	значение χ в структуре I (среднее)
1	200	10	6	15,0	15,0	0,07	130	11,16	2,0
2	225	10	6	50,0	50,0	0,15	240	7,76	2,9
3	250	10	6	49,5	49,5	0,10	215	7,39	3,0
4	275	10	6	40,0	40,0	0,11	230	6,48	3,5
5	225	1	6	Полимер не образуется					
6	225	50	4	86,8	16,6	0,06 0,13	120 ≥ 400	2,29 1,70	9,8 13,3
7	225	50	2	87,6	39,0	0,05 0,11	120 ≥ 400	2,32 1,55	9,7 14,5
8	225	100	4	89,2	38,0	0,03 0,11	≥ 400 ≥ 400	1,44 1,42	15,6 15,9
9	225	150	4	93,9	1,6	0,03 0,10	110 ≥ 400	0,68 3,03	33,1 7,4
10	225 **	150	4	91,6	37,4	0,15 0,06	90 130	0,00 0,00	8

* В числителе — для растворителей в ДМФА фракции, в знаменателе — для фракции, растворимой в N-метилпирролидоне.

** Холостой опыт без серы.

ствии AlCl_3 (таблица, полимер 2), полученный с высоким выходом серый порошкообразный продукт был растворим в ДМФА, ДМСО, N-метилпирролидоне и других высококипящих полярных органических растворителях. По данным рентгеноструктурного анализа продукт был аморфен и размягчался при температуре около 240° . Приведенная вязкость его раствора составляла 0,15 дL/g, что свидетельствует о его полимерном строении. Отметим, что для поли-1,4-фениленсульфида значению вязкости 0,15 дL/g соответствует $M > 10\,000$ [20]. Прямым же методом определить ММ полученного полимера не представлялось возможным из-за ограниченного круга растворителей для него и окрашенности растворов. Вероятно, что полученный полимер по термоокислительной устойчивости существенно превосходит линейный поли-1,4-фениленсульфид. Так, по данным динамического ТГА на воздухе 5 и 10% потери массы у него наблюдаются при 525 и 550° , а у поли-1,4-фениленсульфида при 400 и 440° соответственно.

В ИК-спектрах полимера содержатся полосы поглощения в области 740 , 810 и 1570 cm^{-1} , характерные для нафтиленовых фрагментов, а по данным элементного анализа полимер содержал 7,76% серы, что соответствует расчетному (7,81%) для элементарного звена, в котором один атом серы приходится на три нафтиленовых фрагмента



где $x \approx 3$. Следовательно, полученный полимер представляет собой полинафтиленсульфид, содержащий наряду с нафтиленсульфидными блоками полинафтилена.

Образование в цепи полимера полинафтиленовых фрагментов обусловлено протекающей параллельно полисульфидированию дегидрополиконденсацией нафталина под действием AlCl_3 по реакции Шолла [21], механизм которой до сих пор является предметом дискуссии [22]. На наш взгляд предпочтительным для объяснения данной реакции является катион-радикальный механизм, сопровождающийся процессами одноэлектронного переноса. Такого рода механизм для интерпретации закономерностей реакции образования полифениленсульфида из дихлорбензола и сульфида натрия впервые был использован Кохом и Хайтцем [23], а для образования поли-*n*-фенилена окислительной дегидрополиконденсацией бензола — Ковачиком [24]. В пользу этого механизма гомополиконденсации нафталина под действием хлористого алюминия свидетельствуют характерная для катион-радикалов ароматических соединений с AlCl_3 фиолетовая окраска реакционной массы [15] и наличие парамагнетизма в образующемся полимере.

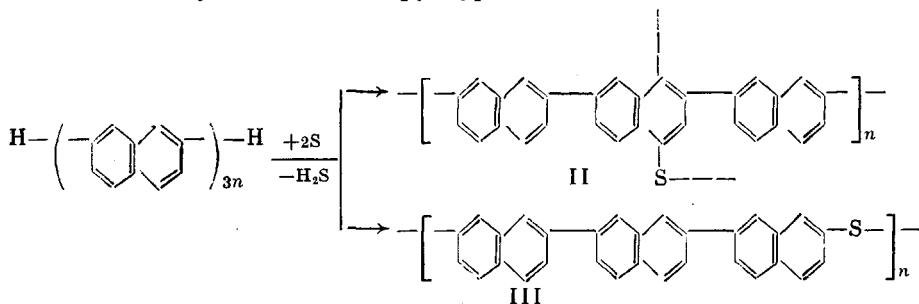
При изучении влияния условий поликонденсации на соотношение конкурирующих реакций дегидрополиконденсации и полисульфидирования, а также на выход и свойства полинафтиленсульфидов было найдено (таблица), что при 200° выход полимера невысокий и в цепи полимера на один атом серы приходится ≈ 2 нафтиленовых фрагмента (полимер 1), т. е. $x \approx 2$ в структуре I. Повышение температуры синтеза до 275° (полимеры 2–4) ведет к снижению содержания серы в полимерах, увеличивая тем самым содержание в них полинафтиленовых фрагментов. Из таблицы также следует, что при снижении количества AlCl_3 до 1 мол. % полимер практически не образуется. Увеличение содержания катализатора до 50, 100 и 150 мол. % сопровождается значительным повышением выхода полимера (таблица, полимеры 6–9) и приводит преимущественно к образованию теплостойкой, не размягчающейся до температуры 400° , нерастворимой в ДМФА, но растворимой в N-метилпирролидоне фракции полимера. Причем выход продукта превышает более чем в 2 раза теоретически ожидаемый для полимеров, содержащих 1 атом серы на каждый нафтиленовый фрагмент (т. е. $x = 1$ в структуре I). Это свидетельствует

об участии взятого в избытке (по отношению к расчетному для структуры I при $x=1$) нафталина в дегидрополиконденсации. По этой причине величина выхода полимера приведена в таблице в расчете на массу исходного нафталина.

Важно, что для образования полимера в данных условиях присутствие серы в реакционной массе не является обязательным. Так, «холостой» опыт взаимодействия эквимольных количеств нафталина и AlCl_3 показал (таблица, полимер 10), что полинафтилен образуется с высоким выходом и без серы за счет дегидрополиконденсации нафталина под действием AlCl_3 . В то же время сера, хотя и является в ряде случаев эффективным дегидрирующим агентом [25], в данных условиях вызывает не дегидрополиконденсацию (в отсутствие AlCl_3 реакция не идет), а полисульфидирование.

Поскольку при образовании нафтиленсульфидных связей возможны два направления реакции, ведущие к различным полимерным структурам: встраивание серы в линейную цепь полинафтиленсульфида или сульфидирование в боковую цепь полинафтилена, то весьма важно было оценить относительную вероятность этих направлений полисульфидирования. Приведенные нами в рамках модели взаимодействующих связей [26] теоретические расчеты энталпий образования ряда модельных структур полинафтилена и полинафтиленсульфидов различного строения показали [27], что наиболее устойчивыми являются структуры, образующиеся за счет поликонденсации нафталина в линейную цепь без включения атомов серы с последующим полисульфидированием этих полинафтиленов серой.

Например, энталпия образования сшитой серой полинафтиленовой структуры II и линейной цепи полинафтиленсульфида III составляет $-311,0$ и $-167,9$ кДж/моль соответственно, что свидетельствует о существенно большей устойчивости структур типа II.



Таким образом, в отличие от поликонденсации бензола с серой в присутствии AlCl_3 , сопровождающейся введением ≈ 2 атомов серы в бензольное кольцо, рост полимерных цепей в случае нафталина и, вероятно, других конденсированных углеводородов в исследованных условиях происходит преимущественно не за счет полисульфидирования ароматических ядер, а за счет дегидрополиконденсации конденсированного углеводорода под действием AlCl_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И. // Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров/Под ред. Коршака В. В. М., 1988. С. 113.
2. Кобозева И. А., Прилуцкая Н. В., Гончаренко И. А. // Кокс и химия. 1989. № 4. С. 28.
3. Lewis I. C., Greinke R. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. № 4. P. 1119.
4. Pramanik P., Mukherjee D. // Indian J. Chem. A. 1983. V. 22. № 1. P. 44.
5. Mukherjee D., Pramanik P. // Polymer Commun. 1986. V. 27. № 7. P. 218.
6. Pramanik P., Mukherjee D., Chondhury T. K. // Indian J. Chem. A. 1984. V. 23. № 10. P. 839.
7. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Цырлякин В. А., Юферов А. М., Кунсков В. Н., Колбина Н. А., Лукьянова Л. К., Аккуратова О. Л., Пугина З. И. А. с. 1102794 СССР // Б. И. 1984. № 26. С. 59.

8. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Бахмутов В. И., Юферов А. М., Комарова Л. И., Цырляпкин В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 740.
9. Schmidt M. Pat. 1100273 GB. 1968 // РЖХим. 1969. 3C448.
10. Hortling B., Borchers K., Lindberg J. J. // Phosphorus and Sulfur. 1981. V. 11. № 1. P. 111.
11. Hortling B., Borchers K. // Polymer Bull. 1982. V. 3. № 1. P. 1.
12. Hortling B. // Kemia-Kemi. 1980. V. 7. № 3. P. 95.
13. Юкельсон И. И., Глуховской В. С., Федотова Л. В. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 2. С. 116.
14. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Новиков В. У., Пилипенко Н. А. А. с. 1027175 СССР // Б. И. 1983. № 25. С. 89.
15. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Гасанов Р. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 10. С. 789.
16. Cleary J. W. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1984. V. 25. № 2. P. 37.
17. Sergeev V. A., Nedelkin V. I. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1986. V. 24. № 12. P. 3153.
18. Czerwinski W. // Angew. Makromolek. Chemie. 1986. В. 144. № 2. S. 101.
19. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Бахмутов В. И., Юферов А. М., Тюрина А. Г., Журавлева Т. С., Ванников А. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1638.
20. Stacy C. J. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 32. № 3. P. 3959.
21. Scholl R., Seer C. // Annalen. 1912. B. 394. № 2. S. 111.
22. Percec V., Nava H. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. 1988. V. 26. № 3. P. 783.
23. Koch W., Heitz W. // Makromolek. Chem. 1983. B. 184. № 4. S. 779.
24. Speight J. G., Kovacic P., Koch F. W. // J. Macromol. Sci. Revs Macromol. Chem. 1971. V. 5. № 2. P. 295.
25. Воронков М. Г., Вязанкин Н. С., Дерягина Э. Н., Науманович А. С., Усов В. А. // Реакции серы с органическими соединениями. Новосибирск, 1979. 368 с.
26. Булгаков Н. Н., Борисов Ю. А., Поповский В. В. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 2. С. 468.
27. Сергеев В. А., Догдаев С. Х., Неделькин В. И., Борисов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 128.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
02.04.90

V. I. Nedel'kin, I. S. Ivanova, V. A. Sergeev

**SYNTHESIS OF POLYNAPHTHYLENE SULFIDES
FROM NAPHTHALENE AND SULFUR IN THE PRESENCE
OF AlCl_3**

Summary

Soluble polynaphthylene sulfides having the high thermooxidative resistance have been synthesized by polycondensation of naphthalene with sulfur in the presence of AlCl_3 . The 5 and 10% of the mass loss in air for these products correspond according the dynamic TGA data to 525 and 550° comparing with 400 and 440° for linear poly-1,4-phenylene sulfide. The growth of polymer chains in polycondensation process is shown to proceed as a result of two competing reactions – polysulfidation and dehydro-polycondensation of naphthalene under the action of AlCl_3 – with predomination of the second process. The effect of synthesis conditions on the ratio of competing reactions, structure and properties of formed sulfur-containing polynaphthylenes has been studied.