

УДК 541.64 : 542.945.24

© 1991 г. В. А. Сочилин, А. В. Пебалк, В. И. Семенов,
И. Е. Кардаш

СУЛЬФИРОВАННЫЙ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЕН

Исследована реакция сульфирования поли-*n*-ксиллена концентрированной серной кислотой в присутствии ионов серебра, хлорсульфоновой кислотой и олеумом. Показано, что свойства сульфирированного поли-*n*-ксиллена и его спектральные характеристики существенно зависят от степени сульфирования. Установлен S-образный характер кинетических кривых процесса сульфирования пленок поли-*n*-ксиллена по данным ИК-спектров.

Реакция сульфирования известна как эффективный метод модификации структуры и свойств полимеров. В многочисленных исследованиях подробно изучены реакции сульфирования полистирола, сополимеров полистирола с дивинилбензолом и других полимеров [1, 2]. Сульфирированные полимеры находят широкое применение в качестве ионообменных смол, мембранных, водорастворимых полимерных материалов, полимеров биомедицинского назначения. Ведутся исследования по сульфированию поли-ариленов; например, сообщено о синтезе и свойствах сульфирированных полисульфонов [3] и полиарилиэфиркетонов [4]. Для получения ионитов с повышенной химической устойчивостью представляет интерес и исследование сульфирования поли-*n*-ксиллена (ППК).

ППК в виде пленки получают пиролизом циклического ди-*n*-ксиллена (ЦДПК) в вакууме и полимеризацией образующегося при этом реакционноспособного *n*-ксиллена на охлаждаемой поверхности. Благодаря своим высоким барьерным и диэлектрическим свойствам ППК-покрытия находят широкое применение для защиты различных изделий электроники. Особенности протекания процесса пиролитической полимеризации, свойства ППК-покрытий и разнообразные области их применения достаточно полно описаны в литературе последних лет [5–7]. Вместе с тем вопросам химической модификации ППК, и в частности его сульфированию, посвящены лишь несколько работ начала 50-х годов [8–10], причем следует подчеркнуть, что в них исследовали полимерные пленки, полученные пиролизом *n*-ксилола при 1000°. Известно, что структура и свойства пленок ППК, полученных пиролитической полимеризацией ЦДПК и *n*-ксилола, существенно различаются [5]. Поэтому представляло интерес исследовать реакцию сульфирования ППК, полученного именно из ЦДПК, как полимера, имеющего строгое определенное химическое строение.

Пленки ППК толщиной 15–20 мкм получали пиролитической полимеризацией ЦДПК (т. пл. 285–286°) в вакууме (1,33 Па) на подложках из полированного стекла при 20°. Температура пиролиза 650°, температура испарения ЦДПК 130°. Полимерную пленку механически снимали с подложки, зажимали в тефлоновой рамке и проводили сульфирование в кварцевой кювете с плоскоапараллельными стенками. В качестве сульфирующих агентов применяли концентрированную серную кислоту (96–98%), хлорсульфоновую кислоту (т. кип. 150–152°) и олеум (25 мас.% SO₃). После сульфирования концентрированной серной кислотой пленки ППК промывали последовательно растворами разбавленной серной кислоты (70, 30%), а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Сульфохлорирование пленок ППК проводили в свежеперегнанной хлорсульфоновой кислоте при комнатной температуре с последующей отмычкой от нее сухим 1,2-дихлорэтаном и сушкой пленок под вакуумом при 100° в течение 3 ч. В H⁺-форму пленки переводили, обрабатывая их последовательно 2 ч. раствором NaOH и 1 ч. раствором HCl при комнатной температуре.

Для съемки ИК-спектров использовали воздушно-высушенные пленки сульфицированного ППК; ИК-спектры записывали на спектрофотометре «Shimadzu-380». Степень сульфирования пленок ППК определяли по данным элементного анализа из отношения S/C. Степень сульфохлорирования ППК определяли по привесу высушенных пленок.

По литературным данным, ППК характеризуется высокой химической стойкостью по отношению к большинству органических растворителей и неорганических кислот [5]. Проведенное исследование также подтвердило высокую стойкость ППК к концентрированной серной кислоте. ППК не реагирует с концентрированной серной кислотой при комнатной температуре в течение длительного времени. При температуре реакции 98° сульфирование хотя и протекает, но крайне медленно: при проведении реакции в течение 15 ч степень сульфирования пленки ППК достигает ~8%. В олеуме при комнатной температуре процесс сульфирования пленок ППК также протекает крайне медленно.

Известно, что введение в серную кислоту каталитических количеств ионов серебра позволяет значительно ускорить процесс сульфирования ППК [8, 9]. Процесс сульфирования ППК исследовали при температурах 40, 60 и 70° в концентрированной серной кислоте, содержащей 1 мас.% сульфата серебра (рис. 1). Как видно, кинетические кривые процесса сульфирования имеют S-образный характер, типичный для процессов гетерогенного сульфирования полимерных пленок [2, 11]. S-образный характер кинетических кривых, вероятно, связан со следующими особенностями протекания сульфирования ППК. В начале процесса скорость реакции сульфирования лимитирована скоростью диффузии серной кислоты в полимерную матрицу, и сульфирование протекает лишь на поверхности полимерной пленки. По мере диффузии кислоты в глубь полимерной матрицы и ее набухания в кислоте скорость сульфирования возрастает. На дальнейшей стадии сульфирования уменьшение числа несульфированных ароматических колец ППК, по-видимому, и приводит к уменьшению скорости реакции.

На рис. 2 представлены ИК-спектры пленки ППК и образцов сульфицированного ППК с различными степенями сульфирования. Используя результаты исследований колебательных спектров ППК [12], сульфицированного полистирола [2, 13], полиарилэфиркетона [4], других полимеров [14] и сульфицированных органических соединений [15], мы провели возможное соотнесение характеристических частот в ИК-спектре сульфицированного ППК; результаты представлены в таблице.

ИК-спектры воздушно-высушенных пленок сульфицированного ППК существенно отличаются как от ИК-спектра исходного ППК, так и друг от друга в зависимости от степени их сульфирования. Пленки сульфицированного ППК можно условно разделить на три группы: пленки с низкой ($<0,2$), средней (0,2–0,5) и высокой ($>0,5$) степенями сульфирования. Воздушно-высушенные пленки сульфицированного ППК, принадлежащие к различным группам, различались не только по своим спектральным характеристикам, но и по своему внешнему виду и свойствам.

Исходная пленка ППК представляла собой прозрачный гибкий материал, характеризующийся высокой стабильностью размеров во влажной атмосфере и обладающий гидрофобными свойствами. ППК с низкой степенью сульфирования представлял собой белую матовую пленку, которая сохраняла первоначальные размеры во влажной атмосфере. В ИК-спектре этой пленки наряду с характеристическими полосами самого ППК проявляются слабые полосы, характеризующие как колебания сульфогруппы (1175, 700 cm^{-1}), так и колебания 1,2,4-замещенного ароматического кольца (1495 cm^{-1}).

ППК со средней степенью сульфирования представлял собой хрупкую, с деформированной поверхностью пленку. В ИК-спектре этой пленки проявляются полосы колебаний связей S=O и S–O группы SO₃H (1250 и 910 cm^{-1}). Известно, что в сульфицированных полимерах сульфогруппы могут существовать как в виде группы SO₃H, так и в виде гидратированного иона SO₃⁻ [2]. Для ППК со средней степенью сульфирова-

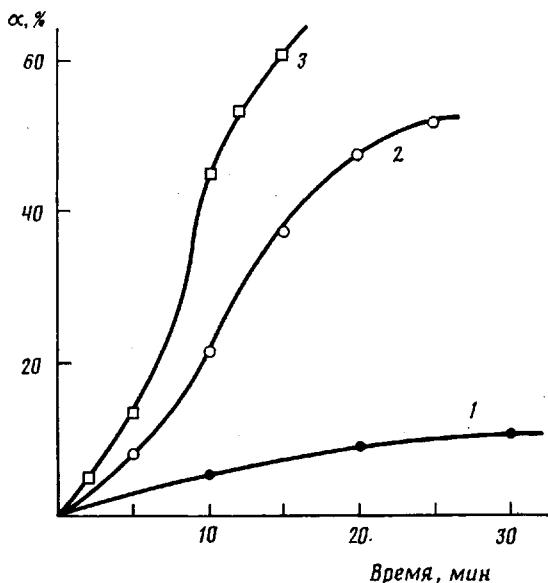


Рис. 1. Кинетика сульфирования пленок поли-n-ксилилена концентрированной серной кислотой. Температура реакции сульфирования 40 (1), 60 (2) и 70° (3). α — степень сульфирования

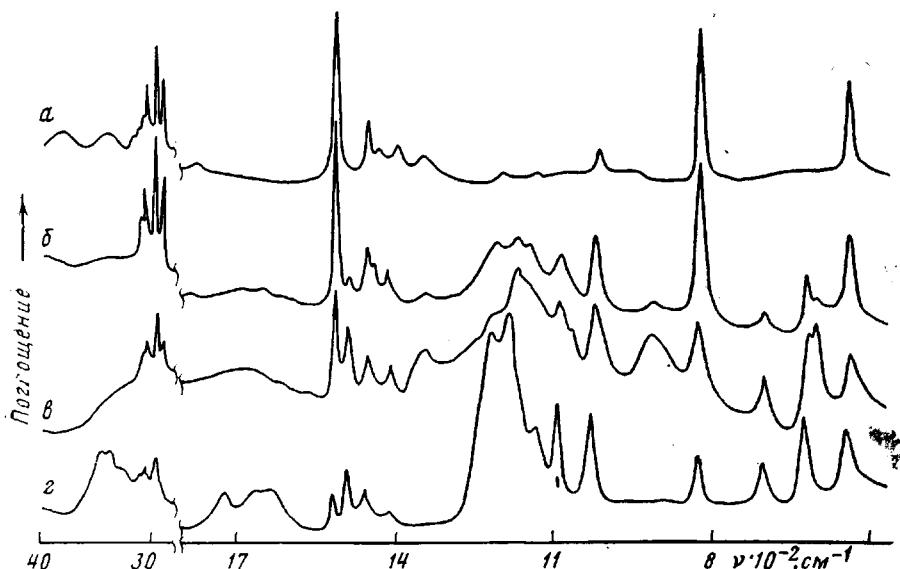
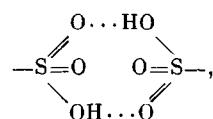


Рис. 2. ИК-спектры пленок поли-n-ксилилена (а) и сульфицированного поли-n-ксилилена со степенью сульфирования 8 (б), 37 (в) и 52% (г)

ния наличие гидрофобных участков несульфицированного полимера, окружающих SO_3H -группы, по-видимому, препятствуют их гидратации и переходу большей части групп SO_3H в гидратированный ион SO_3^- с равновесными связями $\text{S} \cdots \text{O}$. Напротив, в полимерной матрице происходит ассоциация сульфогрупп между собой с образованием сильных водородных связей типа



что и приводит к деформации пленки ППК, ее сжатию и уменьшению в линейных размерах. Наличие в полимерной матрице сильных водородных связей указанного типа подтверждается проявлением в ИК-спектре ши-

Данные ИК-спектров поли-*n*-ксилилена и сульфированного поли-*n*-ксилилена

Значения ν , см ⁻¹		Тип колебаний
$-\left(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\right)_n-$	$-\left(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\right)_n-\text{SO}_3\text{H}$	
	3700—3000	Валентные колебания OH-групп гидратных молекул H ₂ O
3150 (о. сл)	3100 (о. сл)	Валентные колебания связей C—H ароматического кольца
3110 (о. сл)	3060 (сл)	
3060 (о. сл)	3030 (ср)	
3030 (ср)	3000 (о. сл)	
2995 (сл)		
2950 (ср)	2935 (ср)	Антисимметричные и симметричные валентные колебания связей C—H группы —CH ₂ —
2935 (ср)	2870 (ср)	
2870 (ср)	~3000	Валентные колебания в водородных связях типа
		$\begin{array}{c} \text{O} \cdots \text{HO} \\ \\ -\text{S}=\text{O} \quad \quad \quad \text{O}=\text{S} \\ \quad \quad \quad / \backslash \\ \text{OH} \cdots \text{O} \end{array}$
1900 (сл)		Характеристические полосы 1,4-замещенного ароматического кольца
1795 (сл)	~1700	Ножничные колебания молекул H ₂ O
1520 (с)	1520 (с)	Валентные колебания связей C—C ароматического кольца
1420 (с)	1495 (с)	
	1420 (сл)	
	1410 (сл)	
1457 (ср)	1457 (ср)	Деформационные колебания связей C—H в группе —CH ₂ —
1350 (о. сл)	1350 * (ср)	Антисимметрические валентные колебания связи S=O в группе —SO ₃ H
	1220 (о. с)	Антисимметрические валентные колебания иона SO ₃ [—]
	1175 (о. с)	Плоскостные колебания связей C—H ароматического кольца
1210 (сл)		Симметрические валентные колебания иона SO ₃ [—]
1142 (сл)		Валентные колебания связи S—O в группе —SO ₃ H
1080 (о. сл)	1090 (с)	Внеплоскостные деформационные колебания связей C—H ароматического кольца
1021 (сл)	1028 (с)	Валентные колебания связей C—S
	910 * (ср)	Колебания ароматического кольца с сильным участием заместителей
820 (с)	820 (с)	Внеплоскостные деформационные колебания связей C—C ароматического кольца
	705 (с)	
	Дублет	
	625 (ср)	
540 (с)	605 ** (ср)	
	540 (с)	

* Полосы исчезают при высокой степени сульфирования пленок ППК.

** Дублет наблюдается лишь у пленок ППК с невысокой степенью сульфирования. При высокой степени сульфирования полоса 605 см⁻¹ исчезает.

рокой полосы около 3000 см⁻¹, характеризующей колебания OH-групп в водородных мостиках [2]. В ИК-спектре в области 650—600 см⁻¹ проявляется дублет, который, возможно, обусловлен колебаниями ароматического кольца ППК с участием как сульфогруппы SO₃H (605 см⁻¹), так и гидратированного иона SO₃[—] (625 см⁻¹).

ППК с высокой степенью сульфирования представляет собой прозрачную гомогенную пленку, которая чрезвычайно сильно набухает в воде, но не растворяется в ней. Масса набухшей в воде пленки сульфированного ППК увеличивалась в несколько сот раз по сравнению с воздушно-высущенным полимером. В этой пленке практически все сульфогруппы су-

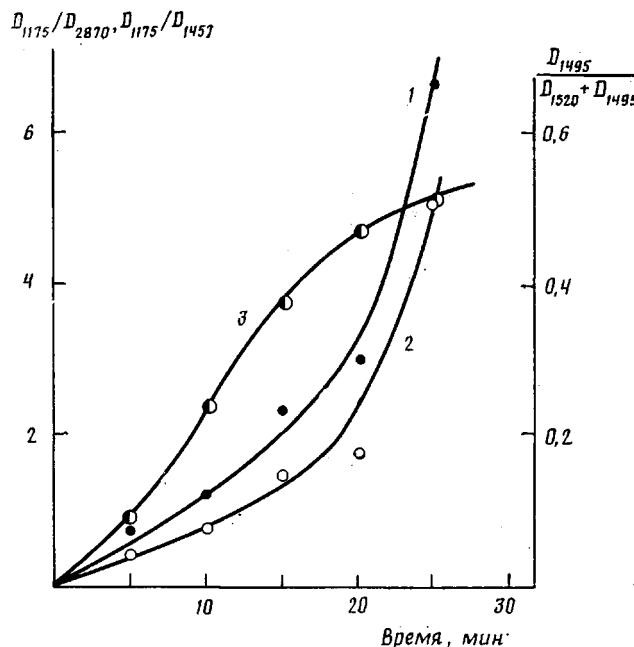


Рис. 3. Изменение отношения оптических плотностей D_{1175}/D_{2870} (1), D_{1175}/D_{1457} (2) и $D_{1495}/(D_{1520} + D_{1495})$ (3) в процессе сульфирования. Сульфирующий агент — концентрированная серная кислота, 60°

ществуют уже в форме гидратированного иона SO_3^- , что подтверждается отсутствием в ИК-спектрах характеристических полос валентных колебаний связей S=O и S—O сульфогруппы. Кроме того, в ИК-спектре исчезает полоса 605 cm^{-1} , а полоса 625 cm^{-1} остается. Необходимо также отметить резкое увеличение в ИК-спектре интенсивности полос дублета в области 1200 cm^{-1} , относящихся к антисимметричным валентным колебаниям иона SO_3^- [2].

Как было отмечено в экспериментальной части, степень сульфирования пленок ППК мы определяли из отношения S/C, предполагая, что вся сера в сульфирированном ППК содержится в виде сульфогруппы. Расчет степени сульфирования, исходя лишь из содержания S в полимере, может приводить к большой ошибке вследствие того, что в воздушно-высушенных пленках сульфирированного ППК содержится гидратная вода, количество которой трудноопределено, непостоянно и к тому же, по-видимому, возрастает по мере увеличения степени сульфирования. В связи с этим представляло интерес исследовать возможность оценки степени сульфирования ППК с помощью метода ИК-спектроскопии. ИК-спектроскопическое исследование кинетики процесса сульфирования проводили на пленках ППК, полученных при температуре сульфирования 60°.

Одной из наиболее интенсивных полос в ИК-спектре сульфирированного ППК является полоса 1175 cm^{-1} , которая для пленок с высокой степенью сульфирования характеризует антисимметричные валентные колебания иона SO_3^- , а для пленок с низкой и средней степенями сульфирования — также симметричные валентные колебания двойной связи S=O группы SO_3H [2]. Поэтому первоначально представлялось целесообразным выбрать именно эту полосу в качестве аналитической для оценки степени сульфирования ППК. На рис. 3 приведены зависимости отношения оптической плотности полосы 1175 cm^{-1} к оптическим плотностям полос 2870 cm^{-1} (валентные колебания связей C—H в группе $-\text{CH}_2-$) и 1457 cm^{-1} (деформационные колебания связей C—H в группе $-\text{CH}_2-$) от времени сульфирования. Как видно, после сульфирования пленки ППК в течение 15 мин (степень сульфирования по данным элементного анализа $\sim 35\%$) величины D_{1175}/D_{2870} и D_{1175}/D_{1457} резко возрастили, что должно было соответствовать ускорению процесса сульфирования. Однако такой ход кинетических кривых противоречит данным, полученными на основании ре-

зультатов элементного анализа, согласно которым после достижения степени сульфирования $\sim 40\%$ происходило замедление процесса (рис. 1, кривая 2).

Наблюдаемый ход кинетических кривых, полученных на основании данных ИК-спектроскопии с выбором в качестве аналитической полосы 1175 см^{-1} , по-видимому, обусловлен следующими причинами. В пленке сульфицированного ППК в зависимости от степени сульфирования сульфогруппа может существовать преимущественно как в виде группы SO_3H (низкая степень сульфирования), так и в виде гидратированного иона SO_3^- (высокая степень сульфирования) или в виде смешанной формы (средняя степень сульфирования). Для широкого диапазона степеней сульфирования пленок ППК характеристические полосы группы SO_3H и иона SO_3^- в диапазоне частот $1300-1100 \text{ см}^{-1}$ перекрываются. При достижении высокой степени сульфирования группы SO_3H практически полностью трансформируются в гидратированный ион SO_3^- , что, по-видимому, сопровождается сильным изменением коэффициента экстинкции полосы 1175 см^{-1} и как следствие резким увеличением отношения оптических плотностей D_{1175}/D_{2870} и D_{1175}/D_{1457} . Поэтому выбор полосы 1175 см^{-1} в качестве аналитической для оценки степени сульфирования ППК оказался неправомерным.

Практическое совпадение кривых сульфирования, полученных по данным элементного анализа и метода ИК-спектроскопии, удалось получить, выбрав в качестве аналитической полосу 1495 см^{-1} , характеризующую валентные колебания связей С—С 1,2,4-замещенного ароматического кольца и смешенную по сравнению с полосой валентных колебаний С—С-связей ППК 1520 см^{-1} (1,4-замещенное ароматическое кольцо) в длинноволновую область. Отметим, что смещение полосы 1520 см^{-1} характерно и для других монозамещенных ППК: полименохлор-*n*-ксилилена (1495 см^{-1}), полимонобром-*n*-ксилилена (1492 см^{-1}), полименоциан-*n*-ксилилена (1500 см^{-1}).

В исходной пленке ППК величина оптической плотности полосы 1520 см^{-1} (D_{1520}) соответствовала 100% -ному количеству 1,4-замещенных ароматических колец в полимерных цепях. По мере протекания процесса сульфирования D_{1520} уменьшалась, тогда как D_{1495} возрастала, что в конечном счете отражало увеличение в ППК количества сульфицированных ароматических колец. Величина суммы оптических плотностей полос 1520 и 1495 см^{-1} в каждый момент времени процесса сульфирования характеризовала общее количество сульфицированных и несульфицированных ароматических колец в полимере. Поэтому, измеряя величину отношения $D_{1495}/D_{1495}+D_{1520}$, мы практически можем определять степень сульфирования ППК. На рис. 3 приведена зависимость $D_{1495}/D_{1495}+D_{1520}$ от времени сульфирования (кривая 3). Как видно, эта кривая практически совпадает с кинетической кривой сульфирования, рассчитанной по данным элементного анализа (рис. 1, кривая 2). Таким образом, предложенная ИК-спектроскопическая методика позволяет достаточно просто определять степень сульфирования ППК.

При взаимодействии с хлорсульфоновой кислотой при комнатной температуре в течение 15 мин степень сульфохлорирования пленок ППК равнялась 104% , в течение 2 ч — 141% , в течение 20 ч — 201% . Таким образом, в элементарное звено молекулы ППК в зависимости от времени сульфохлорирования входит от 1 до 2 сульфохлоридных групп. Возможно, что наряду с введением в ароматические кольца сульфохлоридных групп протекают побочные реакции. Сульфохлорированные пленки ППК в отличие от пленок ППК, сульфицированных концентрированной серной кислотой, имели ярко-желтую окраску, что, по-видимому, связано с дегидрированием этиленовых мостиков ППК и образованием стиленовых звеньев [1]. Кроме того, вполне вероятным является образование сульфоновых мостиков между ароматическими кольцами молекул ППК.

В ИК-спектре сульфохлорированного ППК проявляются сильные характеристические полосы антисимметричных и симметричных валентных колебаний связей S=O в группе $-\text{SO}_2\text{Cl}$ при 1363 и 1159 см^{-1} соответст-

венно. Известно, что две характеристические полосы колебаний группы $-SO_2-$, как правило, расположены в интервале 1350–1300 и 1160–1120 см^{-1} [15]. В гидролизованной пленке сульфохлорированного ППК возможные характеристические полосы колебаний мостиковых групп $-SO_2-$ перекрываются очень сильными характеристическими полосами колебаний иона SO_3^- . Поэтому идентификация предполагаемых сульфоновых мостиков в сульфохлорированном ППК и его гидролизованной форме по данным ИК-спектроскопии затруднена. Косвенным подтверждением присутствия сульфонных мостиков в сульфохлорированном ППК и его H^+ -форме является то, что эти пленки в отличие от пленок ППК, сульфирированных концентрированной серной кислотой, при тех же высоких степенях сульфирования являются более хрупкими и слабо набухают в воде.

В ИК-спектре сульфохлорированного ППК по сравнению с ИК-спектром сульфирированного ППК также проявляется ряд новых полос при 1130, 1040, 895, 835, 685 см^{-1} , характеризующих, по-видимому, плоскостные и внеплоскостные колебания ароматического кольца с сульфохлоридной группой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев А. А. Синтез полимерных нерастворимых сульфокислот. Л., 1971. 300 с.
2. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М., 1972. 404 с.
3. Noshay A., Robeson L. M. // J. Appl. Polymer Sci. 1976. V. 20. № 7. P. 1885.
4. Xigao Jin, Bishop M. T., Ellis T. S., Karasz F. E. // British Polymer J. 1985. V. 17. № 1. P. 4.
5. Кардаш И. Е., Пебалк А. В., Праведников А. Н. // Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 19. М., 1984. С. 66.
6. Kramer P., Sharma A. K., Hennecke E. E., Yasuda H. // J. Polymer Sci. A-1. 1984. V. 22. № 2. P. 475.
7. Surendran G., Gazicki M., James W. I., Yasuda H. // J. Polymer Sci. A-1. 1987. V. 25. № 6. P. 1481.
8. Kaufman M. H., Mark H. F., Mesrobian R. B. // J. Polymer Sci. 1954. V. 13. № 68. P. 3.
9. Corley R. S., Haas H. C., Kane M. W., Livingston D. I. // J. Polymer Sci. 1954. V. 13. № 68. P. 137.
10. Auspos L. A., Burnam C. W., Hall L. A. R., Hubbard J. K., Kirk W., Schaeffgen J. R., Speck S. B. // J. Polymer Sci. 1955. V. 15. № 79. P. 19.
11. Семенов В. И., Шевлякова Н. В., Шифрина Р. Р., Александрова Л. Б., Тверской В. А., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 590.
12. Пебалк А. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИХТ им. М. В. Ломоносова. 1979. 190 с.
13. Gibson H. W., Bailey F. C. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 34.
14. Ostrowska J., Narebska A. // Colloid and Polymer Sci. 1983. V. 261. № 2. P. 93.
15. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25.12.90

V. A. Sochilin, A. V. Pebalk, V. I. Semenov,
I. Ye. Kardash

SULFATED POLY-*p*-XYLYLENE

Summary

Sulfating of poly-*p*-xylylene with concentrated sulfuric acid in the presence of silver ions, with chlorsulfonic acid and with oleum has been studied. Properties of sulfated poly-*p*-xylylene and its spectral characteristics are shown to depend essentially on the degree of sulfation. The S-like character of kinetic curves of sulfation of poly-*p*-xylylene films is observed. The technique of determination of the degree of sulfation of poly-*p*-xylylene films from the data of IR-spectra is proposed.