

УДК 541.64:542.954.546.3

ПОЛИДИФЕНИЛЕНСУЛЬФОФТАЛИД И СОЛИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ¹

© 2002 г. Л. З. Роговина, В. Г. Васильев, Г. Г. Никифорова,
Л. В. Дубровина, Т. П. Брагина, Л. И. Комарова, Г. И. Тимофеева,
М. И. Бузин, С. Н. Салазкин, В. В. Шапошникова,
А. Н. Рябев, В. С. Папков

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

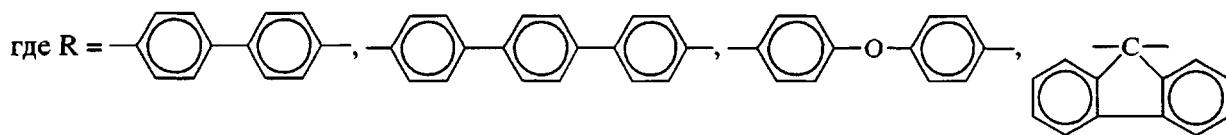
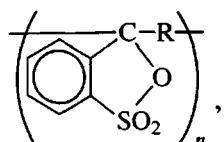
Поступила в редакцию 19.12.2001 г.
Принята в печать 09.01.2002 г.

Получен и исследован полидифениленсульфофталид, в котором сульфофталидный цикл является “скрытой” электролитной группой. При воздействии на полидифениленсульфофталид водными растворами гидроокисей одновалентных металлов (LiOH , NaOH , KOH) происходит количественное раскрытие сульфофталидного цикла с образованием солей. Определены концентрационные зависимости приведенной вязкости полидифениленсульфофталида и его солей в различных растворителях и выявлена существенная роль влаги в проявлении полиэлектролитных свойств растворов. Показано, что все соли поглощают большое количество воды, а литиевая соль полностью растворяется в воде. В разбавленных растворах солей происходит ассоциация макромолекул, переходящая с повышением концентрации в образование физических гелей (в воде и глицерине). Введение ионов металлов в полидифениленсульфофталид повышает его термостабильность и температуру стеклования. Как в растворах, так и в конденсированном состоянии, соли полимера дают яркое окрашивание, которое меняется со временем и с количеством содержащейся в полимере воды.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается большой интерес к ароматическим поликонденсационным полиме-

рам с функциональными боковыми группами [1–4]. К таким полимерам можно отнести ранее синтезированные полиариленсульфофталиды (ПАСФ) [2] общей формулы



Полимераналогичные превращения этих полимеров предполагают возможность образования производных с рядом интересных свойств, обусловлен-

ных наличием в их основной цепи фрагментов трифенилметанового типа и боковых сульфофталидных групп. Последние являются “скрытыми” ионогенными группами, поскольку их раскрытие приводит к возникновению сульфогрупп, способных придавать полимеру полиэлектролитные свойства. В частности мы обнаружили на примере одного из характерных представителей ПАСФ – по-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33126).

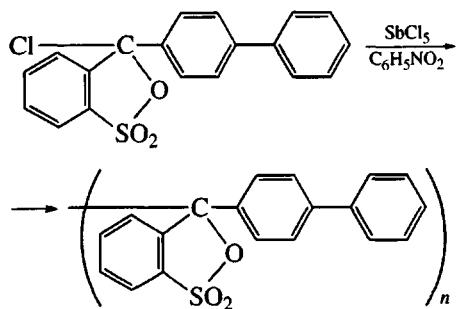
E-mail: rogovina@ineos.ac.ru (Роговина Лидия Захаровна).

лидифениленсульфофталида (**ПФСФ**), что он проявляет полиэлектролитные свойства путем раскрытия сульфофталидного цикла при взаимодействии его с гидроокисями щелочных металлов. В этой связи сам ПФСФ можно считать скрытым полиэлектролитом.

Настоящая работа посвящена описанию ряда специфических свойств этих полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПФСФ синтезировали и очищали по описанной методике [2] согласно схеме



Полимер растворим в симм-тетрахлорэтане, циклогексаноне, ДМФА, DMAA, N-метилпирролидоне и *m*-крезоле.

Используемые растворители перед измерением вязкости и ММ сушили и затем очищали перегонкой. DMAA тщательно сушили цеолитами и затем очищали двукратной перегонкой.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли в капиллярном вискозиметре Уббелоде с подвешенным уровнем при $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$. Интервал концентраций полимеров при измерениях вязкостей составлял 0.5–0.06 г/дл. Разбавление растворов проводили непосредственно в вискозиметре.

Молекулярные массы находили методом статического рассеяния света на фотогониодиффузометре фирмы "Fica" (Франция) в вертикально поляризованном свете при $\lambda = 546$ нм, в интервале углов 30° – 150° , температура $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$; начальная концентрация растворов 0.3 г/дл. Растворы фильтровали через систему фильтров G4, G5, либо через фильтры фирмы "Millipore" с размером пор 45 мкм. Измерительные кюветы обессыпывали парами растворителя. Для каждого образца относительную интенсивность рассеяния R_θ определяли не менее чем при пяти концентрациях. Величины ММ и второго вириального коэффициента A_2 были рассчитаны по методу Зимма [5]. Для определения инкремента показателя преломления применяли рефрактометр Пульфриха с дифференциальной кюветой ($T = 25^\circ\text{C}$) при $\lambda = 546$ нм.

Молекулярную массу M_{SD} находили методом приближения к равновесию (метод Арчибальда), используя значения коэффициентов седиментации и диффузии, измеряемые на ультрацентрифуге МОМ-3180 (Венгрия); оптика Филпота-Свенсона, скорость вращения ротора 50000 об/мин, температура 25°C , длина волны 546 нм. Концентрация растворов 0.6–0.3 г/дл. Удельный парциальный объем определяли пикнометрическим методом при 25°C . Калибровку пикнометра осуществляли ртутным методом.

Температуру стеклования находили термомеханическим методом на приборе с непрерывном нагружением при скорости нагревания 2 град/мин, температуру разложения – термогравиметрическим методом на дериватографе "Derivatograph-C" (фирма "МОМ", Венгрия) при скорости нагревания на воздухе 5 град/мин.

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье спектрометре "Nicolet Magna-750" в области 4000–400 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹. УФ-спектры получали на спектрометре "Specord M-40" фирмы "Carl Zeiss" (Jena) в области 200–700 нм. Обработку спектров проводили с использованием входящих в обеспечение прибора программ на ЭВМ IBM-PC. Электронные спектры растворов получали в кварцевых кюветах толщиной 10 и 2 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разбавленные растворы

Для измерения вязкости и ММ образцов была проведена оценка растворимости полимеров в ряде растворителей и выбраны растворители с различными значениями диэлектрической константы ϵ и дипольного момента D .

Растворитель	TXЭ	ДММА	Циклогексанон
ϵ	8.20	37.78	18.3
D	1.71	3.72	3.01

На рис. 1 показаны концентрационные зависимости приведенной вязкости для исходного полимера в различных растворителях. При измерении характеристической вязкости в DMAA было обнаружено, что не только соли, но даже исходный ПФСФ проявляет полиэлектролитный эффект (рис. 1, кривая 1). Это может быть связано с наличием влаги как в DMAA, так и в самом полимере. После тщательной осушки полимера и растворителя данная зависимость имеет вид прямой (кривая 2), что указывает на исчезновение полиэлектролитного эффекта, как это происходит и в 0.1 N растворе LiCl во влажном (кривая 3) и сухом (кривая 4) состоянии. Значительное понижение вязко-

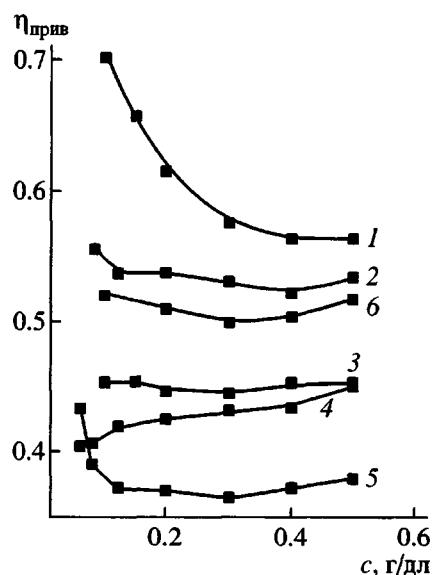


Рис. 1. Концентрационные зависимости приведенной вязкости ПФСФ во влажном ДМАА (1), сухом ДМАА (2), влажном ДМАА + 0.1 N LiCl (3), сухом ДМАА + 0.1 N LiCl (4), циклогексаноне (5) и ТХЭ (6).

сти свидетельствует об уменьшении электростатического взаимодействия. Измеренная в таком растворителе методом светорассеяния ММ исходного ПФСФ равна 1.3×10^5 (отметим, что диаграмма Зимма оказалась слегка искривленной), а методом седиментационного анализа – 1.2×10^5 .

Кривые 5 и 6 на рис. 1 описывают концентрационную зависимость приведенной вязкости ПФСФ в циклогексаноне и ТХЭ соответственно. Зависимость в ТХЭ является нелинейной, хотя

сильного увеличения вязкости при разбавлении не отмечается. Истинное значение ММ в растворе в ТХЭ методом светорассеяния определить не удалось, так как диаграмма Зимма была сильно искривлена. В растворе в циклогексаноне выражен полиэлектролитный эффект, а молекулярная масса ПФСФ, определенная методом светорассеяния (1×10^5), практически совпадает с ММ, измеренной в сухом ДМАА.

Получение солей щелочных металлов и их свойства

При воздействии на сухой ПФСФ избытка 5 M водных растворов LiOH, NaOH и KOH в течение 7 суток происходило практически количественное раскрытие сульфофталидного цикла и образование соответствующих солей полисульфокислоты. Как видно из ИК-спектров, приведенных на рис. 2, после обработки ПФСФ гидроокисями металлов практически полностью исчезает полоса $\nu_{S=O}$ сульфофталидного цикла с максимумом 1352 cm^{-1} и появляется целый ряд интенсивных полос поглощения в области 1000 – 1300 cm^{-1} , характерных для сульфокислоты и ее солей.

Соли полисульфокислоты гигроскопичны и содержат много воды, поглощение которой маскирует полосу валентных колебаний OH с максимумом 3342 cm^{-1} , принадлежащую, по-видимому, группе OH, находящейся у третичного атома углерода в основной цепи. Эта полоса отчетливо проявляется после удаления воды в процессе тщательной сушки солей (рис. 2, спектры 1 и 2).

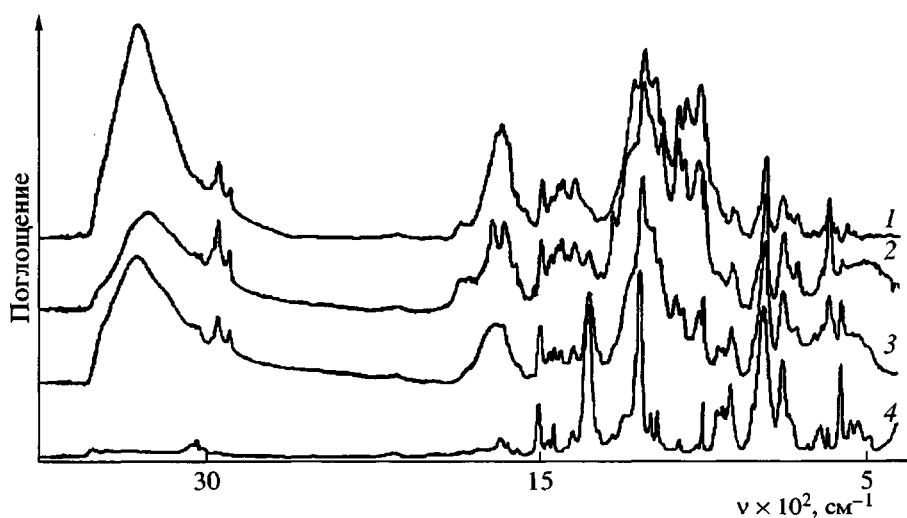


Рис. 2. ИК-спектры ПФСФ: 1 – обработанный LiOH; 2 – обработаный KOH; 3 – образец 2, обработанный HCl; 4 – исходный ПФСФ.

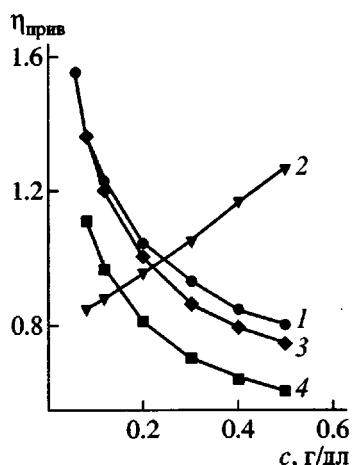


Рис. 3. Концентрационные зависимости приведенной вязкости литиевой (1, 2), натриевой (3) и калиевовой (4) солей ПФСФ в этаноле (1), в водном растворе 0.1 N LiCl (2) и в DMAA (3, 4).

Реакция раскрытия сульфофталидного цикла под действием гидроокисей обратима, и при обработке солей соляной кислотой происходит замыкание цикла. Этот факт иллюстрирует ИК-спектр обработанной соляной кислотой калиевой соли, в котором вновь появляется полоса валентных колебаний группы S=O сульфофталидного цикла (рис. 2, спектр 3).

Полученные соли полисульфокислоты обладают различной растворимостью. Na- и K-производные растворяются в DMAA при комнатной температуре, а также в этиленгликоле и глицерине при нагревании, но не растворяются в воде и одноатомных спиртах. В воде они набухают в 5–6 раз и частично растворяются при введении в воду ПАВ, в частности додецилсульфата натрия. Литиевая соль, наоборот, не растворяется в DMAA, но хорошо растворяется в воде и в одно- и многоатомных спиртах при комнатной температуре.

На рис. 3 представлены результаты измерения концентрационной зависимости приведенной вязкости литиевой соли ПФСФ в этаноле (кривая 1), которая имеет ярко выраженный полизелектролитный характер, а в водном растворе 0.1 N LiCl этот эффект полностью исчезает (кривая 2). Соли натрия и калия в DMAA (кривые 3 и 4) ведут себя так же, как литиевая соль в этаноле. ММ литиевой соли, измеренная методом светорассеяния в водном растворе хлористого лития, составила 1×10^6 , причем диаграмма Зимма имеет линейный характер. Наблюдаемое увеличение ММ может быть связано с образованием ассоциатов макромолекул.

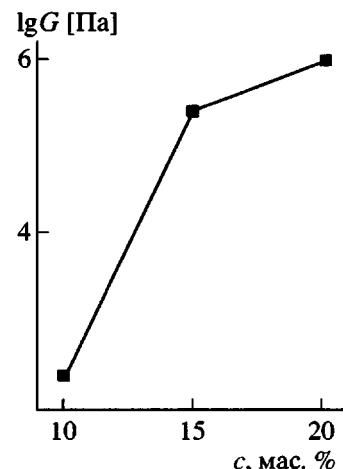


Рис. 4. Концентрационная зависимость модуля упругости геля, образованного литиевой солью в воде.

На склонность макромолекул литиевой соли к агрегации в водном растворе указывает также образование геля в более концентрированных растворах (выше 5%). Литиевая соль, как и соли натрия и калия, образует гели также в глицерине. Это обратимые физические гели, переходящие в раствор с повышением температуры и при увеличении разбавления. Гели образуются, вероятно, в результате дальнейшей агрегации макромолекул, наблюдающейся уже в разбавленных растворах при измерении их характеристической вязкости. Концентрационная зависимость модуля упругости таких водных гелей приведена на рис. 4. По-видимому, агрегация молекул и формирование в конечном счете гелей происходит за счет электростатического взаимодействия. Аналогичные гели в глицерине дают также натриевые и калиевые соли.

Литиевая соль ПФСФ заслуживает особого внимания как далеко не тривиальный пример водорасстворимого полиэлектролита с основной ароматической цепью. Полиэлектролитные свойства этой соли проявляются не только в характерном вязкостном поведении в разбавленных растворах, но и в образовании ею полиэлектролитных комплексов с гидролизованным полиакриламидом. Мы полагаем, что литиевая соль ПФСФ может служить удачной моделью для выявления особенностей поведения полиэлектролитов с основной ароматической цепью в сопоставлении с классическими полиэлектролитами с гибкой алифатической цепью.

Введение ионов металлов в ПФСФ повышает его термостабильность (рис. 5, кривые 2–4), что

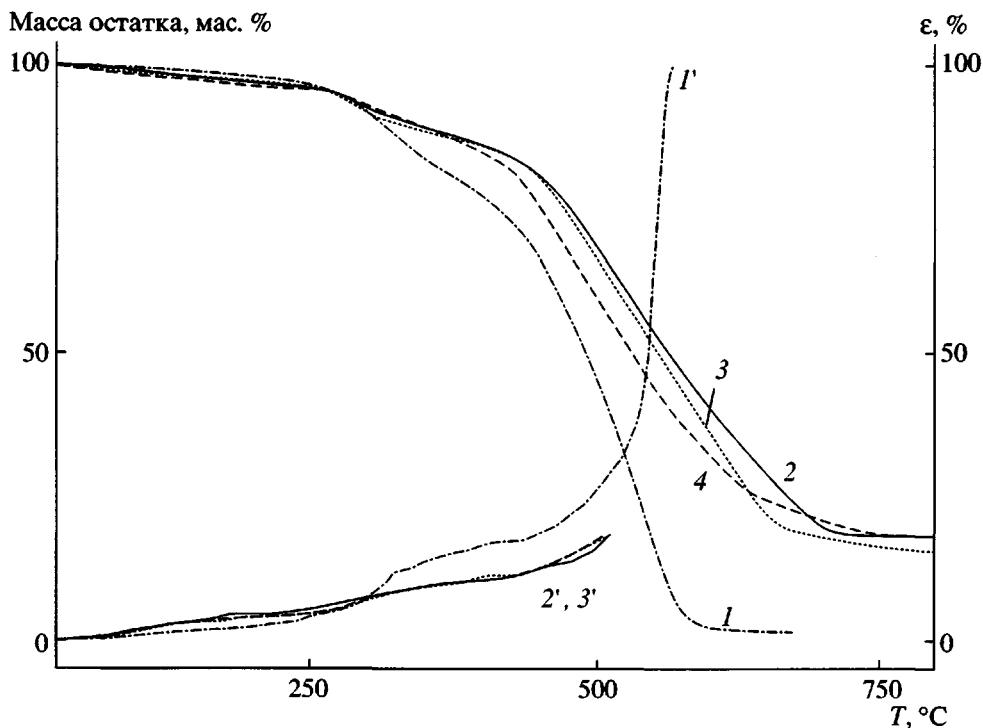


Рис. 5. Термогравиметрические (1–4) и термомеханические (1'–3') кривые исходного ПСФС (1, 1'), натриевой (2), литиевой (3, 3') и калиевой (4) солей ПФСФ.

также проявляется на форме термомеханических кривых (кривые 2', 3'). Из рисунка видно, что деструкция как исходного ПФСФ, так и обработанного растворами щелочей, протекает в два этапа. Первый расположен в области 260–360°C, второй – 400°C и выше. Обработка растворами щелочей приводит к уменьшению потери массы в образцах на первом этапе с ~25 до ~13 мас.% и к возрастанию температуры, соответствующей окончанию второго этапа деструкции с 590 до 680°C.

Фазовое состояние исходного ПФСФ и его солей требует дополнительного исследования. Рентгеновские дифрактограммы ПФСФ характеризуются наличием трех аморфных гало (рис. 6), интенсивность и полуширина которых варьируют в зависимости от условий приготовления образцов. Эти факты указывают на определенную упорядоченность структуры ПФСФ. Отметим, что наличие трех аморфных гало наблюдается также для фталидсодержащих полиарилатов [6].

Введение атомов металла в ПФСФ не приводит к существенным изменениям вида дифрактограмм. На них сохраняются три указанных выше гало, хотя соотношение их интенсивностей несколько меняется. Отличительная черта дифрактограмм солей – появление достаточно четко выраженного плеча у третьего аморфного гало.

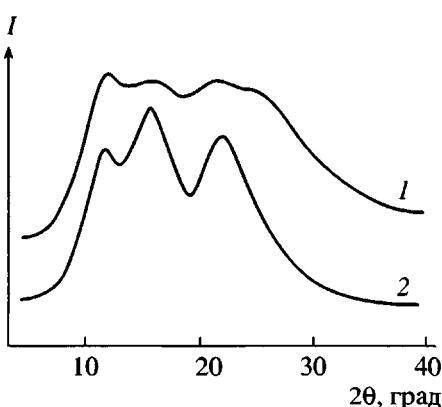


Рис. 6. Дифрактограммы исходного ПФСФ (1) и его литиевой соли (2).

Изменение окраски солей щелочных металлов

Специфическая черта солей ПФСФ – их необычные оптические свойства в растворах и в конденсированном состоянии. При обработке растворов ПФСФ гидроокисями щелочных металлов появля-

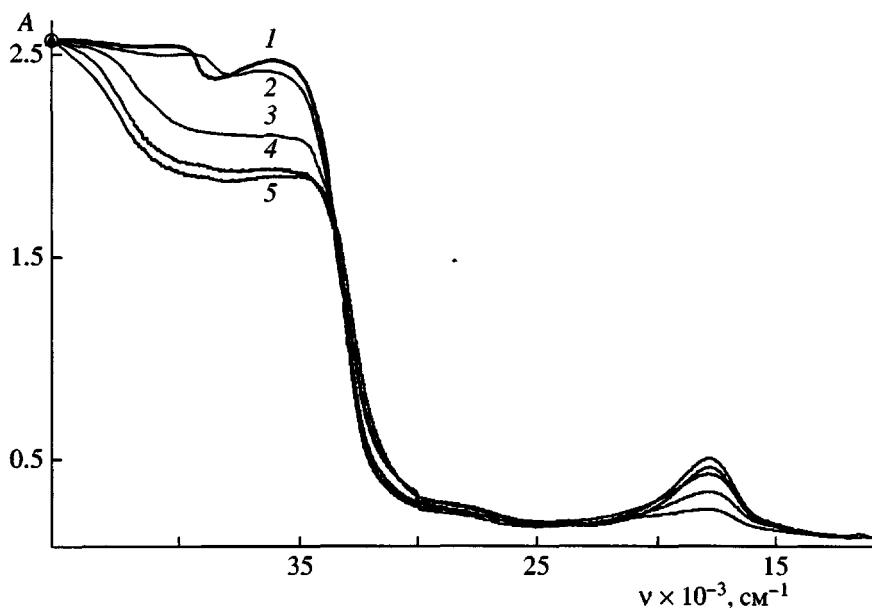


Рис. 7. Электронные спектры раствора полиариленсульфофталида + LiOH в DMAА сразу после приготовления раствора (1) и через 30 (2), 80 (3), 130 (4) и 300 мин (5).

ется ярко-синее окрашивание, которое постепенно переходит в темно-коричневое. Впервые на появление окраски и ее изменение в процессе образования соли в растворах ДМСО было указано в работах [7–9], авторы которых связали окраску с присутствием свободных радикалов и их превращениями в ходе реакции. Мы установили, что после добавления водного раствора LiOH, NaOH или KOH к раствору ПФСФ в DMAА смесь сразу же окрашивается в синий цвет, который усиливается в течение ~30 мин, а затем окраска начинает ослабевать. В электронном спектре возникает поглощение с $\lambda_{\text{макс}} = 566$ нм, собственно и отвечающее за окраску, и поглощение в области 290–330 нм, которое проявляется в виде плеча на фоне поглощения 260–330 нм, соответствующего поглощению исходного ПФСФ (рис. 7). В течение первых 30 мин, когда усиливается глубина синего цвета, интенсивность полосы 566 нм немножко увеличивается, а затем начинает падать. Уменьшение интенсивности поглощения в области 230–330 нм отражает вовлечение исходного ПФСФ в реакцию. Со временем синяя окраска раствора пропадает, соответственно в УФ-спектре полностью исчезает полоса 566 нм, причем этот процесс идет со значительно большей скоростью во влажной атмосфере. По окончании реакции пленка приобретает коричневый цвет, который сохраняется длительное время, но после полного удаления

влаги цвет пленки становится зеленым. Приведенные факты указывают, на наш взгляд, на по крайней мере двухстадийный процесс превращения ПФСФ в ионы полисульфокислоты.

Нами также обнаружено характерное изменение цвета солей ПФСФ и в конденсированном состоянии в зависимости от содержания в них воды. В сухом состоянии соли (в виде пленок) имеют зеленый или сине-зеленый цвет, который при поглощении воды переходит в коричневый. Поглощение влаги присуще всем солям ПФСФ, но особенно – его литиевой соли. Эта соль поглощает до 25% атмосферной влаги. Густота окраски зависит от количества воды. Коричневый цвет соли не изменяется при ее хранении на воздухе, но возвращается к исходному при удалении воды при нагревании пленки. Описанные явления открывают возможность получения гелей с необычными оптическими характеристиками.

Предварительный анализ изменения электронного спектра солей, ответственного за визуально наблюдаемое изменение цвета, был проведен нами на нанесенной на кварцевую пластинку пленке из окрашенной в синий цвет смеси водного раствора LiOH с раствором ПФСФ в DMAА. Тщательно высушенная пленка имела голубой цвет, который со временем менялся сначала к зеленому, а затем к коричневому. На рис. 8 показано, как меняется в УФ-спектре полоса 566 нм, отвечающая за наблюдаемый цвет пленки. Эта по-

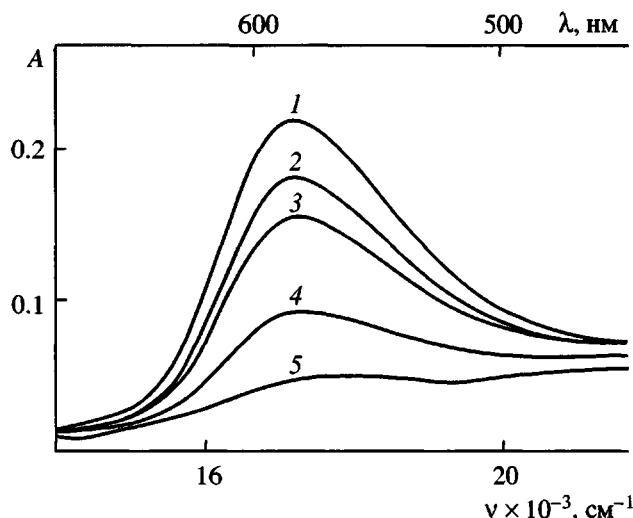
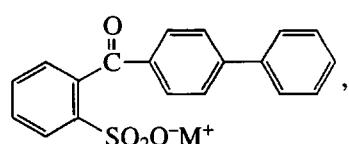


Рис. 8. Электронные спектры пленок в области 566 нм сразу после нанесения смеси растворов на кварцевую пластинку и осушки (1) и через 30 (2), 80 (3), 130 (4) и 300 мин (5).

лоса уширяется, понижается по интенсивности и затем исчезает.

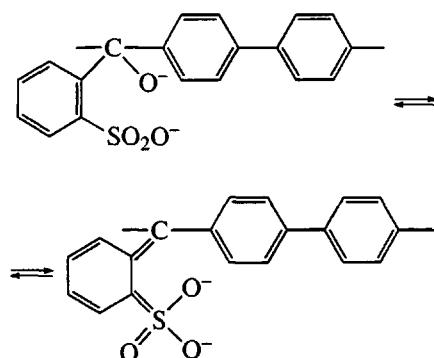
Наблюдаемое изменение цвета ПФСФ при разрыве сульфофталидного цикла и образовании сульфатных групп, а также при сорбции воды отражает изменение его исходной электронной структуры и влияние сольватации атомов металла молекулами воды на электронную структуру образующейся соли. В настоящее время мы не можем однозначно охарактеризовать эти изменения, и этот вопрос требует более детального изучения. Однако, основываясь на ИК-спектрах, можно высказать некоторые предположения.

Мы обнаружили в ИК-спектре солей появление полосы поглощения с максимумом при 1641 cm^{-1} . В принципе, полоса 1641 cm^{-1} , как и полоса при 3342 cm^{-1} , может быть отнесена к особому виду сольватированной воды. Однако эта полоса сохраняется и становится более четко выраженной после тщательной сушки солей (спектры 1 и 2 на рис. 2), поэтому ее можно приписать валентным колебаниям двойных связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$. Поскольку концентрация возможных концевых групп $\text{C}=\text{O}$ крайне мала в ПФСФ с $M = 1.3 \times 10^5$ и полоса поглощения этой группы в соединении

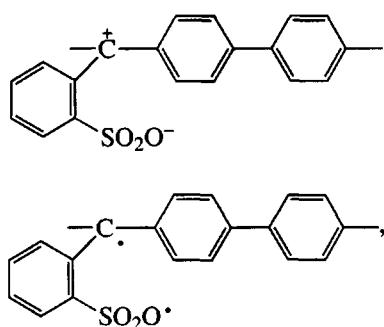


моделирующим концевую группу макромолекулы соли, находится при 1671 cm^{-1} , мы склонны отнести полосу при 1641 cm^{-1} к колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$.

Анализ ИК-спектров позволяет также заключить, что при превращении ПФСФ в соль структура основной полифениленовой цепи, по-видимому, не меняется, так как не происходит изменений в области внеплоскостных колебаний CH *пара*-замещенного фенильного кольца (полоса 823 cm^{-1} сохраняется и остается такой же интенсивной). Следовательно, происходящие структурные изменения затрагивают скорее всего только сульфофталидную группу. В связи с этим мы полагаем, что наиболее вероятно возникновение следующих структур в солевых макромолекулах:



Однако реальная картина может быть значительно сложней, и наряду с приведенной выше структурой в макромолекуле могут присутствовать в некотором количестве фрагменты с сопряженными двойными связями и свободной валентностью на третичном атome углерода в основной цепи, предложенные в работах [7–9], а также структуры



которые тоже могут быть ответственны за наблюдавшую окраску солей.

Таким образом, при исследовании нового типа ароматических поликонденсационных полимеров нами обнаружены их специфические оптические и полиэлектролитные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Салазкин С.Н., Рафиков С.Ф., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
2. Золотухин М.Г., Ахметзянов Ш.С., Лачинов А.Н., Шишилов Н.М., Салазкин С.Н., Сангалов Ю.А., Капина А.П. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 5. С. 1134.
3. Донецкий К.И., Салазкин С.Н., Горшков Г.В., Шапошникова В.В. // Докл. РАН. 1996. Т. 350. № 2. С. 213.
4. Салазкин С.Н., Донецкий К.И. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 6. С. 789.
5. Light Scattering from Polymer Solutions / Ed. by Huglin M.B. New York: Acad. Press, 1972.
6. Салазкин С.Н. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1979.
7. Шишилов Н.М., Ахметзянов Ш.С., Хрусталева В.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 2. С. 389.
8. Шишилов Н.М., Хрусталева В.Н., Ахметзянов Ш.С., Муринов К.Ю., Асфандиаров Н.Л., Лачинов А.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 2. С. 295.
9. Шишилов Н.М., Хрусталева В.Н., Ахметзянов Ш.С., Колосицын В.С., Батыришина Г.А., Шеина Л.В. // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 2. С. 206.

Poly(diphenylenesulfophthalide) and the Related Alkali-Metal Salts

**L. Z. Rogovina, V. G. Vasil'ev, G. G. Nikiforova, L. V. Dubrovina,
T. P. Bragina, L. I. Komarova, G. I. Timofeeva, M. I. Buzin,
S. N. Salazkin, V. V. Shaposhnikova, A. N. Ryabev, and V. S. Papkov**

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Poly(diphenylenesulfophthalide) in which a sulfophthalide cycle functions as a hidden electrolyte group was synthesized, and its properties were studied. The treatment of poly(diphenylenesulfophthalide) with aqueous solutions of univalent metal hydroxides (LiOH, NaOH, KOH) leads to the quantitative opening of the sulfophthalide cycle to form the corresponding salts. The effect of concentration on the reduced viscosity of poly(diphenylenesulfophthalide) and its salts in various solvents were determined, and it was established that water plays an important role in the polyelectrolyte properties of solutions. It was shown that all salts absorb a great amount of water and that the lithium salt completely dissolves in water. In the dilute solutions of salts, the association of macromolecules takes place which subsequently transforms into the formation of physical gels (in water and glycerol) as the polymer concentration in solution grows. The incorporation of metal ions into poly(diphenylenesulfophthalide) increases its thermal stability and glass transition temperature. In both solution and the condensed state, polymer salts exhibit a bright color which changes with both time and the amount of water contained in the polymer.