

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИСТИРОЛА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ. II

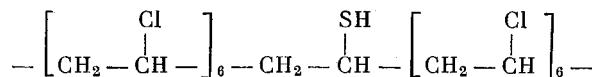
А. Б. Даванков, Е. В. Замбровская, З. В. Геращенко

Электронообменные смолы привлекают к себе все большее внимание исследователей. За последнее время был опубликован в печати ряд обзорных статей [1—3] и экспериментальных работ [4—6], посвященных вопросам синтеза и исследования высокомолекулярных соединений, обладающих окислительно-восстановительными свойствами.

Синтез винильных мономеров сульфидирильного типа, способных к полимеризации, очень сложен и может быть использован лишь как способ получения модельных полимеров для изучения их свойств и структуры. Такой синтез был предложен Овербергером и Лебовитц [7]. Он сводится к ряду химических превращений *n*-аминоацетофенона. При этом получался *n*-винилфенилтиоацетат, который полимеризовался в бензольном растворе. Для получения поли-*n*-тиолстирола продукт реакции омыляли кипящим спиртовым раствором щелочи. При действии раствора йода или других окислителей поли-*n*-тиолстирол становится нерастворимым в результате образования дисульфидных мостиков.

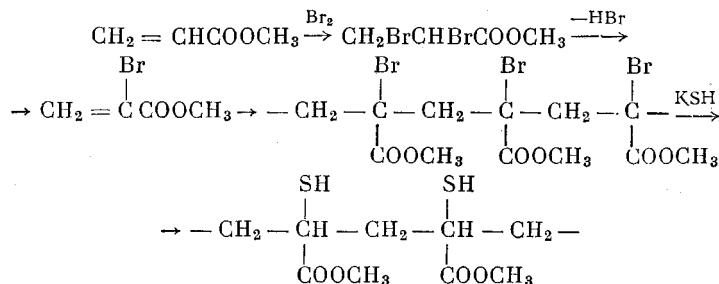
Наряду с полимеризационными [8] смолами известны катиониты сульфидрильного типа, полученные поликонденсацией тиофенола [9], окситиофенола, *n*-аминотиофенола и других серусодержащих соединений с формальдегидом.

Наиболее перспективными, но и трудоемкими являются такие пути синтеза ионитов, при которых функциональные группы вводятся в готовый полимер или сополимер путем соответствующей химической обработки последних. Так, при взаимодействии раствора поливинилового спирта с тиомочевиной в присутствии НВг была получена соль тиурония [10, 11]. Щелочной гидролиз этой соли приводит к получению поливинилмеркаптанов. Хамамура [12] с сотрудниками получил поливинилтиолхлорид



обработкой поливинилхлорида сероводородом под давлением.

При действии на полиметил- α -бромакрилат раствора KSH получен [12] полиметил- α -тиоакрилат по следующей схеме:



Конечный продукт содержал 17,45% S.

Для получения сульфидрильных производных полистирола предложено несколько способов [13—14]. Наше первое сообщение было посвящено выбору оптимальных условий химических превращений сополимеров стирола с дивинилбензолом (ДВБ) (2 и 4% ДВБ) в сульфидрильные производные. Для этого сополимеры подвергали нитрованию, восстановлению, диазотированию и ксантогенированию. Для той же цели применяли реакцию хлорметилирования сополимера с последующей обработкой раствором тиомочевины и гидролизом конечного продукта.

Полимеры и сополимеры, содержащие сульфидрильные группы, могут быть применены для извлечения и концентрирования катионов, образующих нерастворимые сульфиды, а также в качестве катализаторов и окислиительно-восстановительных систем.

Особого внимания заслуживает синтез привитых сополимеров по месту расположения групп — SH.

При выполнении настоящей работы нами был найден весьма простой способ синтеза сульфидрильных производных сополимеров стирола с ДВБ. Для этого была применена реакция Фриделя — Крафтса, заключающаяся в обработке сополимеров раствором элементарной серы в присутствии AlCl_3 . Подобного рода реакция для бензола описана Фриделем и Крафтсом [15], причем была получена смесь тиофенола, дифенилсульфида и дифенилендисульфида. При проведении нашей работы мы учитывали возможность образования наряду с тиольными соединениями сульфидов и дисульфидов. Последние мы имели в виду восстановить в сульфидрильные соединения путем подбора соответствующих условий.

Экспериментальная часть

Опыты по введению серы в сополимер проводили в трехгорлой круглодонной колбе с обратным холодильником и механической мешалкой. В качестве растворителя серы был выбран сухой четыреххлористый углерод. Он достаточно хорошо растворяет серу и более безопасен в работе по сравнению с CS_2 . Для набухания сополимер предварительно выдерживали в течение нескольких часов в CCl_4 . Учитывая трудность введения атомов серы в молекулярную сетку перастворимого сополимера, серу вводили в реакцию в двухкратном количестве против теории. AlCl_3 добавляли частями при интенсивном перемешивании в течение 2 час. при постепенном повышении температуры до 75—78°. При этой температуре реакция продолжалась 8—9 час. Обработанные таким образом гранулы сополимера переносили в стакан с подкисленной

Таблица 1

Влияние содержания ДВБ в сополимере на количество вводимой серы
(Температура опытов 68—72°, продолжительность 8—9 час.)

Содержание ДВБ в сополимере, %	Содержание серы в конечном продукте, %
4	11,35
4	12,00
6	1,61
6	1,80
8	0,55

Таблица 2

Влияние температуры реакции на содержание серы в конечном продукте
(Время реакции 8 час., содержание ДВБ в сополимере 4%)

Температура реакции, °C	Содержание серы в конечном продукте, %
30—35	0,65
60—65	9,69
68—70	11,55
68—70	11,93
72—75	12,34

охлажденной водой для разрушения комплекса с AlCl_3 , после чего отфильтровывали и промывали вначале этиловым спиртом, а затем водой до нейтральной реакции промывных вод. Остаток непрореагировавшей серы извлекали из сополимера в приборе Сокслета ацетоном и течении 3—5 дней. Определение связанной серы в полученном продукте производили по способу Кариуса [16].

Для выяснения зависимости количества вводимой серы от числа поперечных связей в сополимере были проведены опыты с сополимерами, содержащими в своем составе 4, 6 и 8% ДВБ. Результаты опытов сведены в табл. 1 и показаны на рис. 1.

Как видно из табл. 1 увеличение содержания ДВБ в сополимере приводит к резкому снижению содержания серы в конечном продукте. Поэтому для выяснения оптимальных условий реакции в отношении продолжительности и температуры последующие опыты проводили с сополимером стирола с 4% ДВБ.

В табл. 2 и на рис. 2 показаны результаты опытов по изучению влияния температуры реакции на состав конечных продуктов (соотношения исходных компонентов и время реакции сохранялись постоянными).

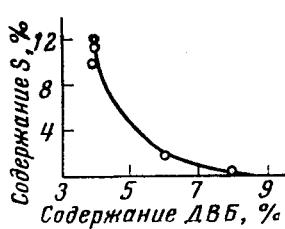


Рис. 1

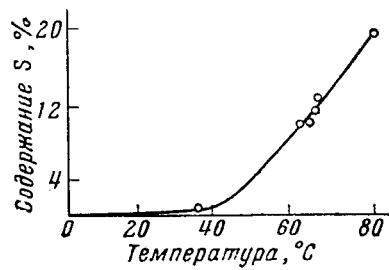


Рис. 2

Рис. 1. Влияние содержания ДВБ в сополимере на содержание серы в конечном продукте

Рис. 2. Влияние температуры реакции на содержание серы в конечном продукте

Было замечено, что с увеличением продолжительности реакции свыше определенного оптимума количество серы, введенной в сополимер, уменьшается. Так, при обработке серой сополимера, содержащего 4% ДВБ, в течение 8–9 час. при 68–72° количество серы в конечном продукте колебалось от 11,35% до 12,00%; с увеличением продолжительности реакции до 15 час. количество введенной серы составляло только 6,25%, а после 24-часового нагревания — 4,42%. В соответствии с этими экспериментально было установлено, что оптимальными условиями следует считать: содержание ДВБ в сополимере — 4%, температура реакции ~78°, продолжительность реакции 8–9 час.

Таблица 3

Набухаемость в дихлорэтане исходных и конечных продуктов реакции

Наименование продуктов	Объем 1 г воздушносухой смолы, мл	Объем набухшей смолы, мл	Набухаемость, % от первоначального объема
Сополимер стирола с 4% ДВБ	3,0	4,4	46
Тот же сополимер после обработки AlCl_3 без серы	2,5	3,5	40
Сополимер после взаимодействия с S в присутствии AlCl_3	1,3	1,6	23

Исследование полученных продуктов. Определение набухаемости. Были определены набухаемость и насыпной вес полученных продуктов. В табл. 3 представлены данные о набухаемости в дихлорэтане как исходного сополимера стирола с 4% ДВБ, так и продуктов обработки его только AlCl_3 и серой в присутствии AlCl_3 . Уменьшение набухаемости и объемного веса после обработки S и AlCl_3 свидетельствует об образовании дополнительных поперечных связей в сополимере.

Определение элементарного состава полученных продуктов. Ниже приводятся результаты микроанализа продуктов, полученных при взаимодействии сополимера стирола с 4% ДВБ с серой в присутствии AlCl_3 при температуре кипения смеси (78°) (табл. 4).

Таблица 4

Результаты элементарного анализа полученных продуктов и теоретически вычисленный элементарный состав для предполагаемых звеньев сополимера

Опыт, №	Элементарный состав, %			Примечание
	C	H	S	
Теоретически вычислено	1	70,35	5,53	19,69 Зольность 0,9%
	2	70,52	5,61	19,37 Вычислено для звена $-\text{CH}-\text{CH}_2-$
		70,57	5,88	23,55
То же		71,09	5,18	23,73 Вычислено для звена $-\text{CH}_2-\text{CH}-$
»		80,66	5,88	13,46 Вычислено для звена $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$

Спектры поглощения. Для суждения о наличии в сополимере тех или других серусодержащих групп были сняты ИК-спектры поглощения. Полосы интенсивного поглощения были обнаружены в областях 550 и 700 cm^{-1} , что, казалось бы, дает возможность высказать предположение о наличии связей $-\text{S}-\text{S}-$ и $-\text{C}-\text{S}-$; однако присутствие тех же интенсивных полос поглощения в спектре для исходного сополимера не дает возможности делать какие-либо выводы на основании ИК-спектров.

Определение восстановливающей способности полученных продуктов по йоду. Несколько навесок исследуемого продукта, полученного при оптимальных условиях реакции и содержащего 11,27% S, заливали 0,1 н. раствором I_2 в KI. Пробы оттитровывали тиосульфатом натрия через различные промежутки времени. По изменению концентрации раствора йода вычисляли восстановительную способность полученных смол. Зависимость восстановливающей способности от времени выражается кривой 1 на рис. 3. Полученные данные свидетельствуют о том, что только 21,2% введенной в сополимер серы является «активной», т. е. представленной в виде сульфидрильных групп $-\text{SH}$.

Обработка полученных продуктов восстановителями. В целях увеличения количества «активной» серы за счет восстановления дисульфидных групп в конечном продукте, последний обрабатывали гидросульфитом натрия, натриевой солью тиогликоловой

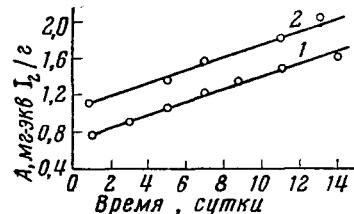


Рис. 3. Зависимость восстановливающей способности (A) полученного продукта по йоду от времени контактирования

1 — продукт восстановленный; 2 — продукт, обработанный 10% раствором гидросульфита натрия

кислоты, NH_4HS , цинком в присутствии HCl . Наибольшее увеличение восстанавливающей способности наблюдалось при действии гидросульфита натрия (кривая 2 на рис. 3) и натриевой соли тиогликолевой кислоты. При этом восстановительная способность с 0,76 $\text{мг}\cdot\text{экв}/\text{г}$ увеличивалась соответственно до 1,1 и 1,24 $\text{мг}\cdot\text{экв}/\text{г}$. Восстановление 0,5 M раствором натриевой соли тиогликолевой кислоты (рН 8—9) проводили при 50° в течение 3 час. Увеличение продолжительности нагревания до 6 час. не дало положительных результатов.

Выводы

1. Установлена возможность получения серусодержащих сополимеров стирола с ДВБ при проведении реакции Фриделя — Крафтса с элементарной серой в присутствии AlCl_3 .

2. Изучены условия, влияющие на количество вводимой в сополимер серы. При оптимальных условиях реакции сополимер содержал до 19% связанной серы.

3. Результаты элементарного анализа, уменьшение набухаемости полученных продуктов в растворителях по сравнению с исходными, относительно небольшая восстановительная способность дают основание для предположения о наличии в продуктах реакции сульфидных и дисульфидных группировок; на долю сульфидильных групп ($-\text{SH}$) приходится всего лишь 21% серы.

4. Дополнительной обработкой полученных продуктов растворами гидросульфита натрия или натриевой соли тиогликолевой кислоты можно получить соединения с восстановительной способностью, 1 г которых восстанавливает 1,24 $\text{мг}\cdot\text{экв}$ йода.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
4 XI 1960

ЛИТЕРАТУРА

- С. Е. Бреслер, Успехи химии, 29, 993, 1960.
- J. D. Robinson, M. Fernander-Rofojo, H. G. Cassidy, J. Polymer Sci., 39, 47, 1959.
- M. Okawara, J. Sumitomo, Kobunsi, 7, 435, 1958.
- А. Б. Даванков, Е. В. Замбровская, Хроматография, ее теория и применение, Тр. Всес. совещания по хроматографии. Изд. АН СССР, 1960.
- Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, Ж. анализ. химии, 15, 402, 1960.
- А. Б. Даванков, Е. В. Замбровская, Высокомолек. соед., 2, 1330, 1960.
- C. G. Overberger, A. Lebovits, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4792, 1956.
- M. Okawara, T. Nakagawa, E. Imoto, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 60, 73, 1957.
- Y. Hamamura, M. Taizukawa, C. Uno, J. Agric. Chem. Soc., Japan, 29, 194, 1955.
- J. Čergy, O. Wichterle, J. Polymer Sci., 30, 501, 1958; J. Nakamura, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 58, 269, 1955.
- M. Okawara, J. Sumitomo, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 61, 1508, 1958.
- Y. Hamamura, H. Uejima, N. Isehikawa, S. Iguchi, K. Hayashiya, J. Agric. Chem. Soc., Japan, 31, 703, 1957.
- D. Braun, Chimia, 14, 24, 1960.
- H. Gregor, D. Dolas, G. Hoeshell, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3675, 1955.
- C. Friedel, J. M. Crafts, C. r., 86, 884, 1878.
- В. С. Веселовский, Испытание горючих ископаемых, Госгеолиздат, М., 1951.

**SYNTHESIS AND STUDY OF THE SULFHYDRYL DERIVATIVES OF POLYSTYRENE
AND OF ITS COPOLYMERS. II.****A. B. Davankov, E. V. Zambrovskaya, Z. V. Gerashchenko****S u m m a r y**

A simple method of preparing sulfur-containing derivatives of polystyrene and of its copolymers has been proposed, based on a Friedel Crafts reaction with elementary sulfur solution in the presence of AlCl_3 . Conditions affecting the amount of sulfur incorporated in the polymer have been investigated. Under optimal conditions (78° , reaction time 8–9 hours, DVB content 4%) the copolymer contained 19% bound sulfur. An investigation of the end product has shown the sulfur to be mainly in the form of sulfide and disulfide groups, 21% S being accounted for by the sulphydryls. Further treatment of the products with sodium hydrosulfite or sodium thioglycollate solutions leads to oxidation-reduction type of compounds, 1 g. of which reduces 1.24 mg. eq. iodine from a 0.1 N solution.