

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1966

УДК 678.01:53+678.01:54

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ СЕРОЙ И ИХ ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

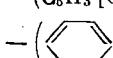
E. Ф. Козырева

При исследовании класса ариленалкиловых полимеров было выяснено, что некоторые их представители могут с успехом применяться в шинной промышленности в качестве ингредиентов, увеличивающих эластичность и прочность резины [1].

Наибольший, однако, коэффициент прочности и хладостойкости резины должны давать спицые полимеры. Продукты структурирования полимеров этого класса могут найти также применение при получении химически- и температуростойких лаков.

В лаборатории кафедры ТООС и СК Воронежского технологического института проведены исследования по структурированию полимеров ариленалкилового класса серой при высоких температурах и получены твердые хрупкие вещества, растворимые в ограниченном числе растворителей. Уменьшение растворимости при структурировании может свидетельствовать о спивании молекул серными мостиками, механизм которого рассмотрен нами в работе [2] на основе исследования ИК-спектров. Образование «сшивок» подтверждается также и спектрами ЯМР [3] этих соединений. Характерно, что при одной и той же температуре реакция различных полимеров с серой протекает с различной скоростью.

В данной работе проведено изучение электронных спектров структурированных серой полимеров:

полифениленэтила	—(C ₆ H ₄ —CH ₂ —CH ₂) _n
политолуиленэтила	—(C ₆ H ₃ (CH ₃)—CH ₂ —CH ₂) _n
полиэтилфениленэтила	—(C ₆ H ₃ (CH ₂ CH ₃)—CH ₂ —CH ₂) _n
поликумиленэтила	—(C ₆ H ₃ [CH(CH ₃) ₂]—CH ₂ —CH ₂) _n
полидифениленэтила	—( —CH ₂ —CH ₂) _n
полихлорфениленэтила	—(C ₆ H ₃ Cl—CH ₂ —CH ₂) _n

Поскольку изучение электронных спектров этих полимеров проводится впервые, для объяснения некоторых закономерностей в них мы воспользовались кривыми реакционной способности указанных выше полимеров с серой при определенной температуре.

Кривые реакции с серой для различных полимеров взяты из работы [3] и представлены на рис. 1.

Все структурированные полимеры при времени, соответствующем кривой насыщения, совершенно нерастворимы. Поэтому при исследовании спектров были взяты продукты в области кривой, близкой к состоянию

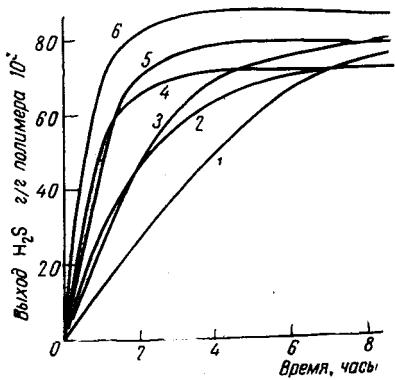


Рис. 1. Кинетика выделения H_2S при 233° :

1 — полихлорфениленэтил, 2 — полиэтилфениленэтил, 3 — полифениленэтил,
4 — политолуилиденэтил, 5 — поликумиленэтил, 6 — полидифениленэтил

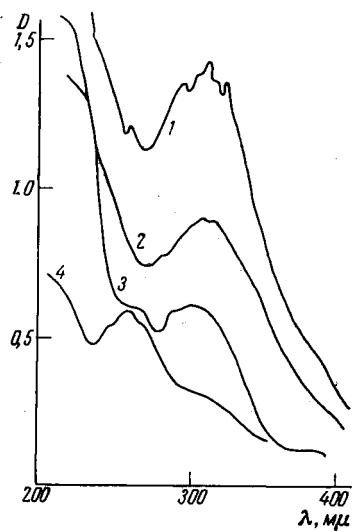


Рис. 2. Спектры полимеров, структурированных серой при высоких температурах:

1 — политолуилиденэтил, 2 — полихлорфениленэтил, 3 — полиэтилфениленэтил, 4 — полидифениленэтил

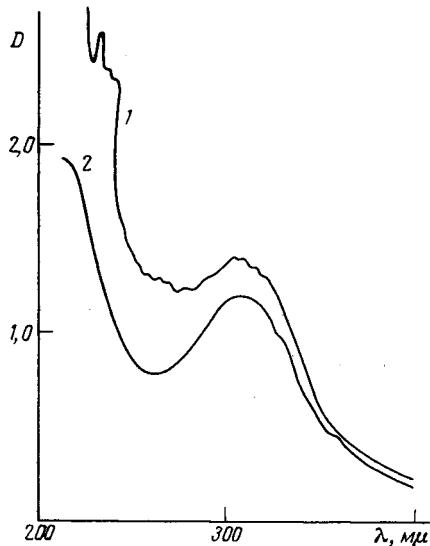


Рис. 3

Рис. 3. Спектры структурированных полифениленэтила (2) и поликумиленэтила (1)

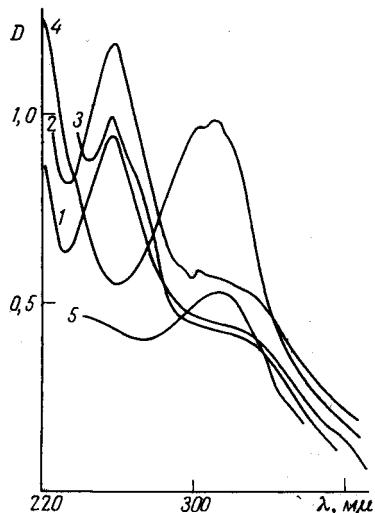


Рис. 4

Рис. 4. Спектры структурированных полиариленалкилов в различных растворителях:

1 — полидифениленэтил в диоксане, 2 — то же в дихлорэтане, 3 — то же в CCl_4 ($c = 0,05\%$, $d = 0,1 \text{ mm}$), 4 — спектр полифениленэтила в диоксане, 5 — то же в CCl_4 ($c = 0,05\%$, $d = 0,1 \text{ mm}$)

насыщения. Это также твердые продукты, но еще растворимые в некоторых растворителях (бензол, CCl_4 , дихлорэтан, диоксан).

Самой плохой растворимостью обладал структурированный полидифениленэтил, наиболее хорошо растворялись полифениленэтил и политолуилиденэтил. Растворы всех полимеров в CCl_4 наносили на УФ-стекло, из них быстро образовывалась пленка определенной толщины. Спектры этих пленок снимали на фотоэлектрическом спектрофотометре СФ-4.

На рис. 2 и 3 представлены спектры указанных структурированных полимеров в УФ-области. Кроме спектра полидифениленэтила, интенсивное поглощение наблюдается во всех случаях в области 200—240 м μ и полоса меньшей интенсивности в области 300—320 м μ . В спектре полидифениленэтила наблюдается поглощение в области 260 и 320 м μ . При сравнении спектров полученных соединений бросается в глаза исключительное сходство формы и расположения полос, если не принимать во внимание полосу в области 250—260 м μ в случае полидифениленэтила. Наличие этой последней полосы может быть отнесено за счет наличия в полимере двух сопряженных бензольных хромофоров.

Появление двух типов полос в соответствующих областях спектра, а также соотношение интенсивностей между ними, независимо от характера заместителей, свидетельствуют об образовании одинаковых во всех случаях группировок.

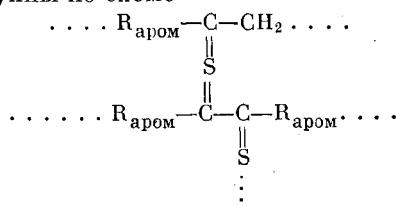
Для выяснения характера происхождения полос нами исследовались спектры в различных растворителях. Во всех случаях, независимо от полярности и диэлектрических свойств растворителя, полное растворение наступало, если количество растворителя бралось с избытком. Это свидетельствовало о том, что при структурировании образовалась единая «сплитая» молекула, и процесс растворения состоял в отрыве отдельных структурных единиц. Эти выводы следуют также и из спектров ЯМР [3].

На рис. 4 приведены спектры структурированных полимеров в различных растворителях, из которых следует, что форма и расположение полос не изменяются независимо от полярности и диэлектрических показателей растворителя. В отношении характера группировок при структурировании можно сказать следующее: образование полисульфидных групп вряд ли возможно, так как строгое постоянство полосы заставляет предположить, что число сульфидных групп одно и то же во всех случаях, что маловероятно. В работе [4] приведены спектры соединений, содержащих тионную группировку. Характерное для тионной связи расположение полос не меняется независимо от характера окружения (рис. 5). Вообще соединения тиокарбонильного типа имеют, так же как и карбонильные, две полосы поглощения [5]. Однако вследствие своей электронной конфигурации атом серы характеризуется более ярко выраженным хромофорными свойствами, чем атом кислорода. Поэтому и полосы, отвечающие тионной группировке, должны быть расположены в более длинноволновой области, чем в случае простых карбонильных соединений. Для тионной группировки характерно наличие интенсивной полосы 230—260 м μ и слабой 300—330 м μ .

Как видно из рис. 2 и 3, эти признаки имеют место в спектрах структурированных полимеров. Учитывая эти признаки, а также большое сходство спектров полимеров со спектрами, характерными для тионной связи (рис. 5 [4]), мы сделали вывод, что при структурировании полиариленалкилов должны возникать группировки арилалкилтионного характера, [2, 6]; при этом связь осуществляется через группы заместителей (метиленовые, метильные).

Присоединения к бензольному кольцу атомов серы, как было показано в работе [2], не происходит. Замещение атомом серы в бензольном кольце должно приводить к совершенно новым закономерностям в электронных спектрах [7], отличным от тех, которые наблюдаются в полиариленалкилах.

В полифениленэтиле, например, связь должна осуществляться только через метиленовые группы по схеме



Большое сходство электронного спектра полихлорфениленэтила (кривая 2, рис. 3) со спектром полифениленэтила дает основание считать, что в полихлорфениленэтиле связь осуществляется также через метиленовые группы.

В одной из работ [8] нами отмечалось, что наличие атома хлора в бензольном кольце делает малоподвижной метиленовую группу, находящуюся в орто-положении к нему. Следовательно, связь в этом полимере осуществляется за счет наиболее реакционноспособной метиленовой группы, находящейся в пара-положении по отношению к атому хлора.

Этим объясняется тот факт, что полихлорфениленэтил обладает самой малой реакционной способностью (рис. 1, кривая 1). В политолуиленэтиле связь должна осуществляться через наиболее активную, метильную группу CH_3 , так как реакционная способность этого полимера выше, чем, например, полифениленэтила. Однако в этом полимере должны возникнуть группировки уже тиоальдегидного характера

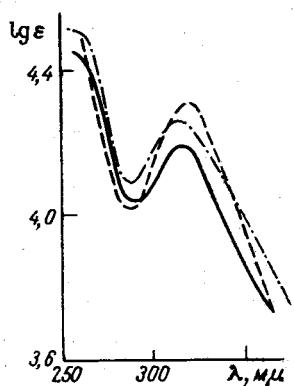
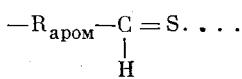
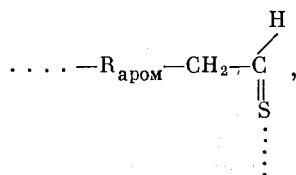
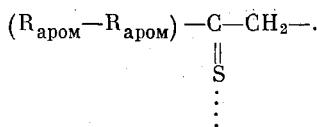


Рис. 5. Спектры, характерные для тионной связи, взятые из работы [4].

Такое же положение существует и в случае полиэтилфениленэтила, где присоединение серы идет через этильный радикал CH_2-CH_3 с возникновением групп

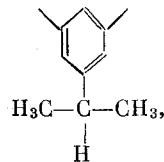


и в полидифениленэтиле



В спектрах этот факт не находит достаточного отражения, так как полосы поглощения альдегидов и кетонов очень сходны между собой [5]. Таким образом, возникновение группировок тиоальдегидного или тиокетонного характера при сульфидировании полиариленалкилов не только не противоречит известным спектроскопическим данным, но и служит непосредственным их подтверждением.

При сравнении спектра структурированного изопропилбензольного полимера (поликумиленэтила) (рис. 3) с остальными спектрами, обнаруживается значительное сходство их в области 300—330 мк. По-видимому, и в этом случае также происходит образование группировок арилалкильного характера, что, вообще говоря, противоречит химическим свойствам последних. С химической точки зрения наиболее вероятной должна быть схема замещения серой атома водорода в изопропильной группе

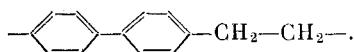


который слабо связан с атомом углерода. Иными словами, в этом случае связь должна отвечать диалкилсульфидной группировке R—S—S—R, и полоса поглощения должна быть сдвинута в сторону коротких волн [9]. Таким образом, появление полосы в области 300 мк дает основание считать, что и в этом случае связь осуществляется либо через наиболее активные метильные группы, либо через метиленовые путем двойной связи C=S.

Как видно из рис. 1, реакционная способность поликумиленэтила близка к таковой для политолуиленэтила, у которого связь атома серы осуществляется через группу CH₃. Спектр структурированного политолуиленэтила в области 300 мк имеет колебательную структуру. Возможно, что в этой области происходит наложение колебаний C—H-связей метиленовых групп [10], которые вследствие связи метильной группы с серой оказываются активными.

Спектр структурированного полизтилфениленэтила (рис. 2, кривая 3) несколько отличается от спектров других полимеров. В частности, отчетливо виден изгиб в области 270 мк. Сохраняет свое положение и форму полоса в области 300 мк. Изгиб в области 270 мк следует связать либо с появлением бензольного поглощения, либо с тем фактом, что в полимере при структурировании возможно образование поликарбонатных групп, которые должны иметь в этой области широкую полосу поглощения [5].

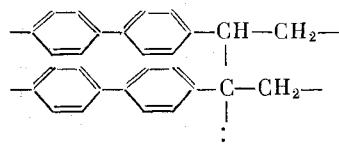
Из всех исследованных полимеров наиболее реакционноспособным является полидифениленэтил (кривая 6, рис. 1), основные звенья которого включают в себя сопряженные бензольные ядра:



Спектр этого структурированного полимера представлен кривой 4 на рис. 2. В отличие от спектров остальных соединений, он имеет характерную полосу в области 260 мк и слабую полосу 315 мк.

Сравнительно малая интенсивность полосы 260 мк не позволяет отнести ее полностью к дифенильной группе в молекуле полидифениленэтила. Очевидно, присутствие серы при структурировании приводит к образованию групп типа дифенилэтана, у которого сравнительно небольшой коэффициент поглощения ($\epsilon = 400$) и полоса отвечает $\lambda = 262$ мк.

Как видно из спектров (рис. 3), эти признаки наблюдаются. Следовательно при структурировании идет образование групп



и роль серы сводится к образованию «спивки» через углеродные связи. Такой случай имеет место при некоторых видах вулканизации каучуков [11]. При такой реакции должно выделяться наибольшее количество H_2S , что и наблюдается экспериментально (рис. 1). О возможности «спивки» через углеродные мостики говорит также факт плохой растворимости полидифениленэтила.

Наличие в спектре полидифениленэтила слабой полосы в области $315 \text{ м} \mu$ говорит о том, что в полимере при структурировании возникают группировки, содержащие тионную связь (тиокетонные).

В случае полихлорфениленэтила кривая не имеет насыщения, так как реакция протекает путем образования связи $C=S$ в метиленовых группах медленно из-за присутствия атома хлора, и поэтому в таком полимере вряд ли возможна «спивка» путем $C-C$ -связей. Характерно, что все кривые рис. 1 имеют область насыщения, в которой полимеры становятся нерастворимыми. Количество образующегося H_2S в этой области постоянно.

Это свидетельствует о том, что за исключением полихлорфениленэтила во всех полимерах возможно образование «спивок» через $C-C$ -связи. В таком случае количество H_2S должно быть постоянным, а полимеры при таком типе связи должны быть нерастворимы [11].

Следует отметить, что с ростом концентрации, т. е. числа растворенных центров, максимум поглощения полосы $315 \text{ м} \mu$ становится резче.

Таким образом, в продуктах сульфидирования полиариленалкилов имеются группировки преимущественно тионного характера.

Для выяснения механизма протекания реакции сульфидирования были сняты спектры веществ в области роста кривой реакции при различных соотношениях полимер : сера. Кривые поглощения полидифениленэтила в процессе его сульфидирования приведены на рис. 6. Сами продукты представляют собой мазеподобные вещества, полностью растворимые в органических растворителях. При сравнении кривых 3 и 1, соответствующих растворению в дихлорэтане, следует, что при эквивалентных значениях числа поглощающих центров ($cd = \text{const}$) интегральное поглощение больше при меньшем количестве серы. Этот вывод позволяет выбрать оптимальные условия реакции. Характерно, что полоса имеет тот же самый вид, как и в случае твердых, плохо растворимых продуктов при больших содержаниях серы (кривая 1). Пропадает колебательная структура полосы, что характерно для большого числа серных мостков, когда гибкость полимерных звеньев становится меньше. С этой точки зрения большее поглощение при меньшем содержании серы можно связать с большей активностью образовавшихся группировок.

Так как форма и положение полосы в области $315 \text{ м} \mu$ не меняются в процессе реакции, то образование тионных группировок происходит без образования каких-либо промежуточных продуктов.

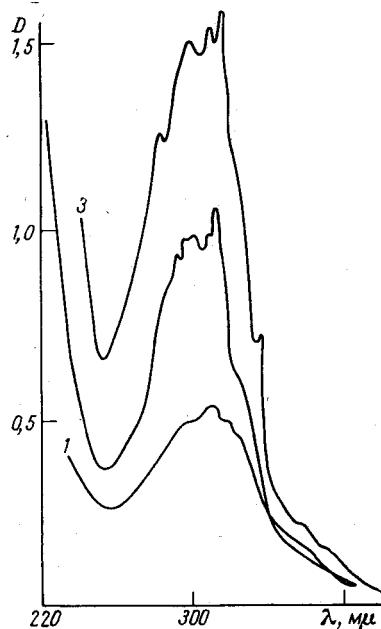


Рис. 6. Спектры полидифениленэтила при различных соотношениях полимер : сера:

1 — 100 : 20 (дихлорэтан), $cd = 0,01045$; 2 — 100 : 10 (диоксан), $cd = 0,00545$; 3 — 100 : 5 (дихлорэтан) $cd = 0,0545$

Выводы

1. Впервые исследованы электронные спектры структурированных серой полимеров ариленалкилового класса.
2. Установлено наличие полос, характерных для группировок либо тиоальдегидного, либо тиокетонного характера.
3. На основе анализа электронных спектров рассмотрен возможный механизм спивок молекул полимера при структурировании, а также дано объяснение в некоторых случаях различию в реакционных способностях полимеров с серой.
4. Результаты исследований относительно характера связей и группировок в структурированных полимерах согласуются с данными, полученными на основе анализа ИК-спектров.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
22 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Юкельсон, А. Д. Слушкин, З. Н. Корбанова, Л. В. Федотова, О. Г. Шестакова, Каучук и резина, 1963, № 9, 2.
2. И. И. Юкельсон, Е. Ф. Козырева, В. С. Глуховской, Тр. Лабор. химии высокомолек. соед., вып. 3, Воронеж, 1963, 156.
3. В. С. Глуховской, Докл. на межвузовской конференции, Воронеж, 1964, тезисы, стр. 20.
4. О. Н. Чупахин и др. Материалы XV совещ. по спектроскопии, т. I, 1964, стр. 528.
5. А. Гиллем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, Изд. иностр. лит., 1957.
6. А. Росс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд. иностр. лит., 1961.
7. Л. М. Катаева, Е. Г. Катаев и др., Материалы XV совещ. по спектроскопии. т. I, 1964; 318; B. Sjöberg, Z. phys. Chem., B52, 209, 1942; A. Fehnel, M. Gammack, J. Amer. Chem. Soc., 71, 84, 1949.
8. Е. Ф. Козырева, Докл. на межвузовской конференции, Воронеж, 1964, тезисы, стр. 52.
9. K. Koch, J. Chem. Soc., 1949, 394.
10. Е. Ф. Козырева, Оптика и спектроскопия, 14, 760, 1963.
11. А. Чарлси, Ядерные излучения и полимеры, Изд. иностр. лит., 1962.

SOME QUESTIONS OF POLYMER STRUCTURATION WITH SULPHUR AND ELECTRON SPECTRA OF THE PRODUCTS

E. F. Kozyreva

Summary

For the first time it were obtained and explained electron spectra of the polyarylenealkyls sulphidation products. It is supposed that the bonds of polymer molecules with sulphur is of thion character.