

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИБЕНЗИЛА С СЕРОЙ

B. C. Глуховской, Э. С. Костин, И. И. Юкельсон

Известно, что полибензил (ПБ) — полимер, содержащий бензольные кольца в цепи, разделенные метиленовой группой, обладает высокой термостабильностью [1]. Этим обусловлен интерес к синтезу [2—4] и химическим превращениям ПБ [5, 6], получаемого из хлористого бензила в присутствии различных катализаторов. Сравнительно низкий молекулярный вес растворимого ПБ, не превышающий 4000, и отсутствие функциональных групп затрудняют его переработку обычными методами. Поэтому проводится поиск путей химической модификации данного полимера с целью получения технически пригодного материала. Для этого, например, ПБ спивают с помощью дихлорпроизводного ксилилена и получают связующее для пластических масс [5]. Показано также [7], что отверждение полиариленалкилов может осуществляться и с помощью серы. При этом получены плавкие и растворимые форполимеры, которые могут применяться для лаков или связующих для пластических масс с последующим их отверждением.

Цель настоящего исследования — изучение продуктов сульфидирования ПБ, выделенных на различных стадиях реакции.

Работы по изучению реакции термического взаимодействия ПБ с серой в литературе отсутствуют. Имеются лишь данные по взаимодействию дифенил-метана с серой при повышенных температурах, и предложен механизм реакции [8].

Методика эксперимента

ПБ синтезирован из хлористого бензила в присутствии катализатора $TiCl_4$ [4]. Полимер переосаждали изопропиловым спиртом и тщательно сушили в вакууме при 150° ; он имел характеристическую вязкость $[\eta]$ 0,049 и плавился при 75° . Серу применяли марки «чистая». Полифениленэтил (ПФЭ) получен поликонденсацией бензола с 1,2-дихлорэтаном в присутствии $AlCl_3$ [9] и имел молекулярный вес 1028 ($[\eta]$ 0,034).

Реакцию серы с ПБ проводили в вакууме (остаточное давление $1 \cdot 10^{-2}$ мм) в запаянных ампулах при 213 — 233° . Сульфидирование ПФЭ проводили по методике [10]. Образующийся сероводород поглощали 0,1 н. раствором I_2 . Удельную вязкость растворов полимеров определяли в толуоле на вискозиметре Бишофса при 30° .

ИК-спектры сняты на UR-10, спектры ЭПР получены на радиоспектрометре ЭПА-2.

Экспериментальные данные

При взаимодействии ПБ с серой наблюдается выделение сероводорода и присоединение серы к полимеру. Протекает и ряд других процессов, таких как образование новых химических связей, незначительная деструкция и т. д.

С увеличением температуры реакции скорость выделения H_2S возрастает (рис. 1). По сравнению с ПФЭ, имеющим две метиленовые группы между фенильными кольцами в цепи, ПБ реагирует с серой несколько труднее. Нарастание вязкости продуктов сульфидирования ПБ протекает значительно в меньшей степени, чем в случае сульфидирования ПФЭ.

Результаты определения удельной вязкости сульфидированных продуктов ПБ приведены в таблице. Удельная вязкость исходного ПБ составляла 0,127.

Слабое возрастание вязкости указывает на то, что протекает мало реакций, приводящих к спивке молекул полимера в отличие от сульфидирования ПФЭ [11].

В ИК-спектре сульфидированного ПБ появляется полоса поглощения в области 1685 cm^{-1} (рис. 2), которая отсутствует в исходном полимере.

Изменение удельной вязкости полимеров в зависимости от времени и температуры сульфидирования

Темпера- тура реакции, °С	Удельная вязкость после нагревания, часы				
	1	2	3	4	5
213	0,129	0,130	0,131	0,136	0,137
223	0,129	0,130	0,133	0,133	0,138
233	0,132	0,130	0,131	0,134	0,139

У сульфидированных полиариленалкилов также проявляется в ИК-спектре поглощение в области $1720\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$ (рис. 3), которое, несомненно, принадлежит той же группе, что и у сульфидированного ПБ.

По данным [12] полоса поглощения в области 1700 cm^{-1} принадлежит группировке арилалкильонного характера. По-видимому, указанные полосы поглощения для сульфидированных ПБ и полиариленалкилов следует отнести к тиобензофенонной группе $>\text{C}=\text{S}$.

Ранее было найдено [6], что при окислении ПБ появляется полоса поглощения в области 1660 cm^{-1} , которая идентифицирована как кетонная $>\text{C}=\text{O}$. В случае сульфидирования ПБ и полиариленалкилов маловероятно образование кетонных групп в количествах, которые бы проявлялись в ИК-спектре, так как реакцию между полимером и серой проводили или в вакууме, или в атмосфере инертного газа. Следует отметить, что в ИК-спектре сульфидированного ПБ уменьшается полоса поглощения при 2850 cm^{-1} (рис. 2), принадлежащая метиленовой группе, а также появляется очень слабая полоса в области 2600 cm^{-1} , которая должна принадлежать группе $-\text{SH}$.

Рис. 1. Кинетика выделения сероводорода при сульфидировании ПБ (1—3) и ПФЭ (4—6)

Температура, °С: 1, 4—213; 2, 5—223; 3, 6—233°. Начальное содержание серы 10 вес. %

Уменьшение интенсивности полосы поглощения, принадлежащей колебаниям групп $-\text{CH}_2-$, указывает на их расходование в процессе реакции. Отсутствие новых полос поглощения, указывающих на изменение замещения бензольного кольца сульфидированного ПБ по сравнению с ПБ, уменьшение количества $-\text{CH}_2-$, а также данные по взаимодействию

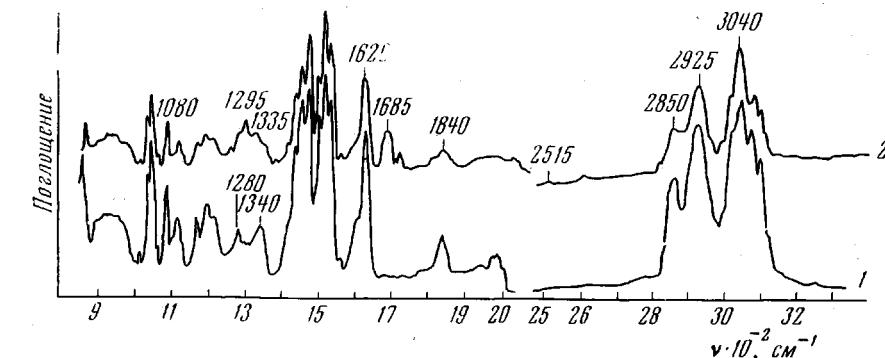


Рис. 2. ИК-спектры: ПБ (1) и сульфидированного ПБ (содержание связанный серы 3,06%) (2)

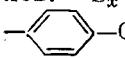
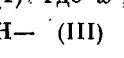
дифенилметана с серой [8] дают основание считать, что сульфицирование ПБ протекает по метиленовым мостикам.

Продукты сульфицирования ПБ были подвергнуты радиоспектрометрическим исследованиям по методике [13]. Исходный ПБ не дает сигнала ЭПР. Все сульфицированные полимеры обнаруживают сигнал ЭПР без признаков сверхтонкой структуры.

Как видно из рис. 4, на ранних стадиях процесса сульфицированные полимеры имеют широкий сигнал ЭПР.

По мере протекания реакции (на что указывает выделение H_2S) (рис. 1) сигнал ЭПР увеличивается, а ширина его уменьшается. Сравнивая линии поглощения ЭПР сульфицированных ПБ и ПФЭ, можно отметить, что в случае ПФЭ наблюдается более узкий сигнал ЭПР (рис. 4).

Сложную зависимость имеет количество парамагнитных частиц (ПМЧ) от времени сульфицирования полимеров (рис. 5). Вначале количество ПМЧ достигает максимума, затем уменьшается и опять возрастает. В случае сульфицирования ПФЭ наблюдается второй максимум. Причем на ветви кривой (рис. 5) между минимумом и вторым максимумом наблюдается асимметричный сигнал ЭПР (рис. 4).

Такое различие объясняется тем, что на разных стадиях сульфицирования образуются различные типы радикалов. В условиях реакции могут возникать следующие типы радикалов: $\cdot S_x \cdot$ (I), где $x \geq 2$ [8, 14]; $\cdot S_x H$ (II) [15],  (III) и  (IV)

Наличие в продуктах реакции радикалов I и II маловероятно вследствие их высокой реакционной способности [13]. Можно предположить, что сигналы ЭПР сульфицированных продуктов ПБ принадлежат в основном полимерным радикалам III и IV, рекомбинация которых затруднена вследствие их удаленности друг от друга и малой подвижности. В начальной стадии реакции продукты содержат смесь радикалов III и IV и количество их возрастает.

Широкий сигнал ЭПР (рис. 4) свидетельствует о том, что происходит наложение линий ЭПР обоих типов радикалов. По мере расходования бирадикалов серы на образование H_2S , связи C—S—C (число которых невелико, о чем свидетельствует слабое изменение вязкости) и группы $>C=S$ уменьшается количество радикалов IV (рис. 5, a). При этом происходит сужение линии ЭПР (рис. 4), что указывает на возрастание количества одного типа радикалов в продуктах реакции.

Вторичное возрастание ПМЧ (рис. 5, a), по-видимому, вызвано протеканием вторичных реакций, например распадом полисульфицидных радикалов. Появление симметричного сигнала ЭПР (рис. 4) следует связывать с радикалами III, так как известно, что радикалы типа IV дают асимметричный сигнал ЭПР [16].

Почти аналогичная картина наблюдается при изучении продуктов сульфицирования ПФЭ. Появление асимметричного сигнала ЭПР (рис. 4) свидетельствует о появлении преимущественно радикалов типа

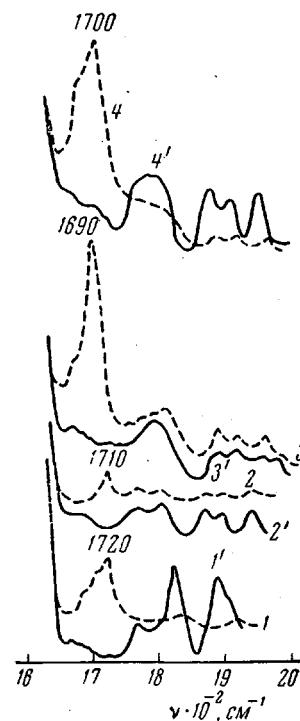


Рис. 3. ИК-спектры:

1 — ПФЭ, полученный поликонденсацией бензола с 1,2-дихлорэтаном; 1' — то же, сульфицированный; 2 — ПФЭ, полученный поликонденсацией дифенилэтила с 1,2-дихлорэтаном; 2' — то же, сульфицированный; 3 — полистиленэтил; 3' — то же, сульфицированный; 4 — поликумиленэтил; 4' — то же, сульфицированный

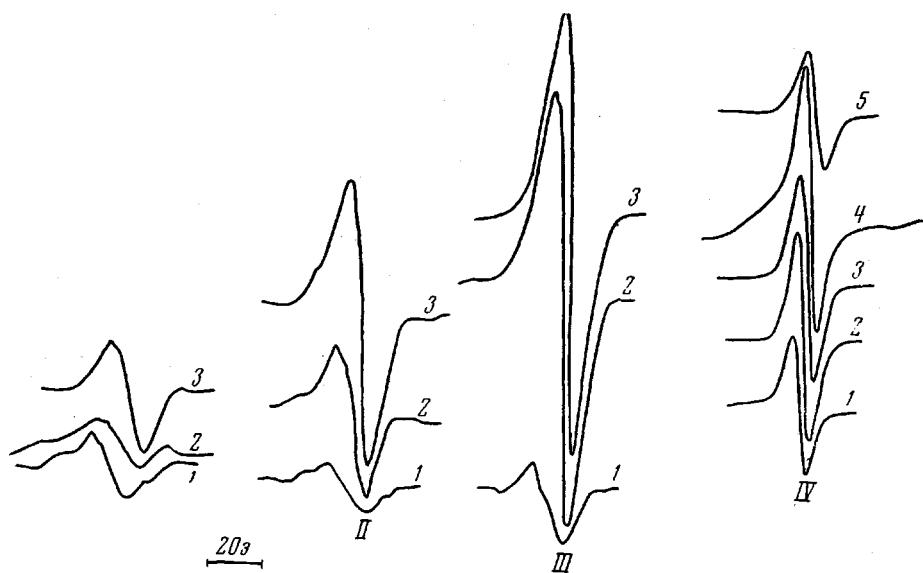


Рис. 4. Спектры ЭПР сульфидированных полимеров:

I—III — ПБ при 213; 223 и 233° соответственно; время сульфидирования: 1 — 1; 2 — 4(I, II) и 3 (III); 3—5 час.; IV — ПФЭ при 243°, 1 — 20, 2 — 40, 3 — 60, 4 — 100, 5 — 160 мин.

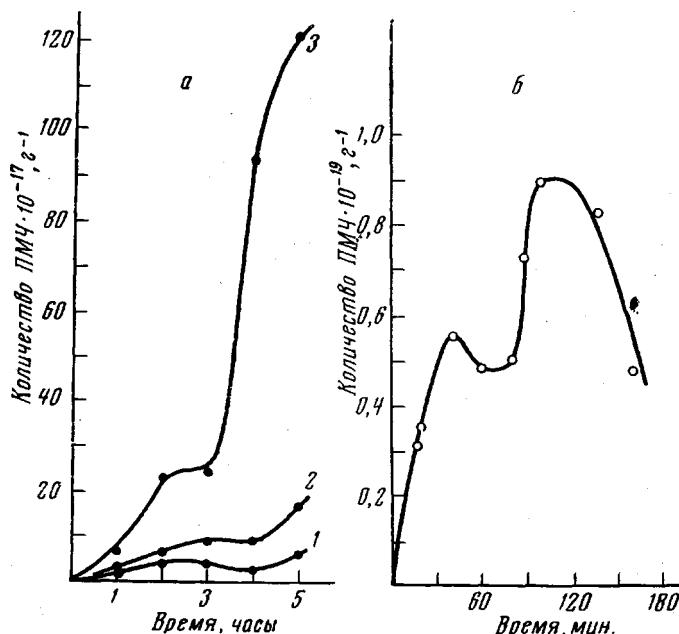


Рис. 5. Зависимость количества ПМЧ от времени сульфидирования ПБ (а) и ПФЭ (б): а — 1 — 213, 2 — 223, 3 — 233°, б — 243°

*c1ccccc1-CH-CH2-Sx (V), а появление симметричного сигнала ЭПР указывает на наличие радикала *c1ccccc1-CH(=O)-CH2- (VI).

Полимерные радикалы V и VI образуются в процессе сульфидирования ПФЭ согласно приведенной в [17] схеме реакции. После того, как начальное количество серы израсходуется на 70% на образование H_2S

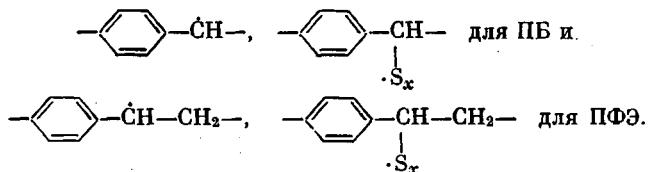
наблюдается вторичное уменьшение количества ПМЧ, причем сигнал ЭПР симметричен, что указывает на преимущественное присутствие в продуктах реакции радикалов типа

Можно ожидать, что увеличение времени сульфидирования ПБ и повышение температуры реакции приведет к появлению второго максимума на кривой зависимости величины ПМЧ от времени сульфидирования, так же как и для ПФЭ, сульфидирование которого проводили при 243°.

Выводы

1. По скорости выделения сероводорода показано, что полибензил (ПБ) реагирует с серой медленнее, чем полифениленэтил (ПФЭ).

2. Методом электронного парамагнитного резонанса изучены продукты сульфидирования ПБ и ПФЭ на различных стадиях реакции и установлено, что появление сигнала ЭПР в продуктах реакции связано с радикалами



Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
1 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, изд-во «Наука», 1969.
2. F. Paolo, P. Riccardo, Ann. Chimia, 58, 418, 1968.
3. M. Luigi, Mat. plast. ed elast., 4, 26, 1968.
4. B. V. Parker Dergek, Europ. Polymer J., 5, 93, 1969.
5. L. Phillips, Plast. Inst. Trans. and J., 32, 298, 1964.
6. R. T. Conley, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1107, 1965.
7. В. С. Глуховской, И. И. Юкельсон, Ю. П. Черепанов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 2, 1.
8. J. Tsigrigi, Rubber Chem. and Technol., 31, 762, 1958.
9. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 172.
10. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Высокомолек. соед., 3, 1746, 1961.
11. И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, В. И. Пивнев, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технол., 8, 1006, 1965.
12. Приложение спектроскопии в химии, под ред. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959.
13. В. С. Глуховской, Э. С. Костин, Высокомолек. соед., Б11, 25, 1969.
14. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Высокомолек. соед., 7, 1841, 1965.
15. Б. А. Догадкин, Е. Н. Гурьянова, А. А. Донцов, П. Фарка, Е. Д. Славинская, Докл. АН СССР, 181, 349, 1968.
16. J. J. Windle, A. K. Wiegert, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1531, 1964.
17. И. И. Юкельсон, Б. Ф. Козырева, В. С. Глуховской, Сб. Мономеры. Химия и технология СК, изд-во ВГУ, 1964, стр. 156.

УДК 541.64 : 542.952/954

СИНТЕЗ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИЭФИРОХЕЛАТОВ

C. B. Виноградова, B. A. Васнеев, B. B. Коршак

Известно, что координационные (хелатные) полимеры в подавляющем большинстве случаев являются неплавкими и нерастворимыми соединениями [1]. В последние годы были предприняты попытки получить хелатные полимеры с помощью реакции полиэтерификации на основе диолов,