

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1975

УДК 541.64:547.39

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*В. С. Минкин, Г. В. Романова, Л. А. Аверко-Антонович,
Г. П. Воротникова, П. А. Кирпичников*

Изучен механизм модификации жидким тиоколом метилметакрилатом (ММА). Установлено, что взаимодействие осуществляется по радикально-му механизму атакой $\sim R-S$ или $\sim R-S-S^{\cdot}$ макрорадикалов по двойной связи MMA. Реакции передачи цепи через группы SH тиокола не являются определяющими в процессе, но они ответственны за снижение функциональности продуктов модификации. Механизм процесса и строение продуктов модификации установлены методами ЯМР и ИК-спектроскопии, по термомеханическим кривым, данным элементного анализа и эбулиоскопии. Показано, что при взаимодействии тиоколов с MMA образуются олигомеры с концевыми группами SH.

Полисульфидные олигомеры, имеющие концевые меркаптанные группы, способны участвовать в различных макромолекулярных реакциях. Модификация жидким тиоколом ненасыщенными соединениями открывает перспективы создания новых типов герметиков, обладающих уникальными свойствами. О получении и свойствах таких материалов неоднократно сообщалось в литературе [1—4], однако механизм реакций, лежащих в основе этой модификации, не описан.

В настоящей работе обсуждается возможный механизм взаимодействия жидким тиоколом с метилметакрилатом, который, по-видимому, может быть распространен и на процессы взаимодействия с другими ненасыщенными соединениями.

Использовали промышленный полисульфидный олигомер марки НВБ-2, предварительно очищенный осаждением этанолом из раствора олигомера в бензоле. Характеристика олигомера, %: содержание группы SH — 3,27, общее содержание серы — 38,21, зольность — 0,015, вязкость при 25° — 74 пузга (25°, C_6H_6).

Метилметакрилат (ММА) перед употреблением отмывали от гидрохинона [5] и перегоняли в вакууме; т. кип. 42°/100 тор; d_{4}^{20} 0,936; n_p^{20} 413. Взаимодействие тиокола с MMA проводили при 80° 30 мин. Количество вводимого MMA изменяли от 10 до 50 вес. %. От непрореагировавшего MMA освобождались вакуумированием продуктов реакции при 45—50° (остаточное давление 15—20 тор). Содержание групп SH в продукте определяли иодометрически, содержание серы — сжиганием навески в кислороде, молекулярный вес — эбулиоскопическим методом. Спектры ЯМР снимали на спектрометрах Varian-60 и 5535-ЦЛА при частоте 40 MHz , ИК-спектры — на спектрометре UR-20; термомеханические кривые — на термомеханографе с автоматической записью при скорости нагрева образцов 1,5 град/мин и удельной нагрузке 3,2 kG/cm^2 .

С увеличением количества MMA в смеси тиокол — MMA степень превращения мономера возрастает, одновременно наблюдается снижение содержания общей серы в продуктах взаимодействия (табл. 1).

Как показывают данные, приведенные в табл. 1, модифицированные продукты имеют концевые меркаптанные группы, содержание которых несколько снижается с увеличением дозировки MMA, одновременно наблюдается и уменьшение функциональности олигомеров.

Таблица 1

**Степень превращения ММА и характеристика продуктов взаимодействия
жидкий тиокол — ММА**

ММА, вве-денный при моди-фикации, вес. %	Степень превраще-ния ММА, %	Содержание групп SH, %		Содержание общей серы, %		Молекулярная масса		Функцио-нальность
		вычислено	найдено	вычислено	найдено	абсолюто-скопиче-ская	по конце-вым группам	
—	—	—	—	38,21	38,21	1750	2020	1,73
10	10	2,94	2,94	34,50	35,40	2010	2240	1,80
15	25	2,78	2,70	32,00	32,60	1870	2440	1,53
25	40	2,45	1,69	28,60	29,45	2160	3010	1,44
50	70	1,63	1,13	18,92	19,10	—	4050	—

Таблица 2

Химические сдвиги в спектрах ПМР

Группа	Жидкий тиокол	ММА	Продукт взаимодействия тиокола с ММА
SH	1,5	—	1,5
SCH ₂	2,9 (мультиплет)	—	2,9
OCH ₂	3,75 (мультиплет)	—	3,75
OCH ₂ O	4,5 (синглэт)	—	4,5
CH ₃ —C=C	—	1,9 (синглэт)	1,9
CH ₃ OC—	—	3,75 (синглэт)	—
CH ₂ =CH	—	5,55	—

На рис. 1 представлены ПМР-спектры высокого разрешения для жидкого тиокола, ММА и продукта их взаимодействия. В табл. 2 приведены химические сдвиги, относящиеся к протонам соответствующих групп. Мультиплетность полос для групп SCH₂ и OCH₂ обусловлена спин-спиновым взаимодействием протонов этих групп. Для протонов группы OCH₂O это взаимодействие отсутствует, и в спектре наблюдается синглэтный резонансный пик.

Спектры ПМР и ИК-спектры (рис. 2) продуктов взаимодействия свидетельствуют о том, что в процессе модификации тиокола ММА происходит раскрытие двойной связи ММА и образующиеся продукты содержат группы SH. О факте взаимодействия можно судить по изменению ширины линии поглощения ПМР (рис. 3), которая изменяется симбатно с изменением количества ММА, вводимого в систему. Эти данные хорошо коррелируют с анализом термомеханических кривых для продуктов химического взаимодействия тиокол — ММА (рис. 4, кривые 1—4) и их механической смеси (рис. 4, кривая 5). Наличие одного четкого перехода (одна температура стеклования) на кривых, соответствующего продуктам взаимодействия, в отличие от двух переходов для их механической смеси подтверждает осуществление реакции взаимодействия.

Можно полагать, что общая схема взаимодействия тиокола с ММА может быть охарактеризована как радикальная реакция с относительно короткой длиной цепи, сопровождающаяся образованием олигомеров с реакционноспособными группами SH. Возможно, что реакция взаимодействия тиокола с ММА имеет многоступенчатый характер и эффект заместителей при раскрытии связи ММА может быть комплексным, хотя, очевидно, более богатые электронами двойные связи реагируют достаточно быстро с образующимися радикалами. Образование свободных радикалов при отрыве водорода от группы SH тиокола не является определяющим в данном процессе. Особенностью химического поведения полисульфидных олиго-

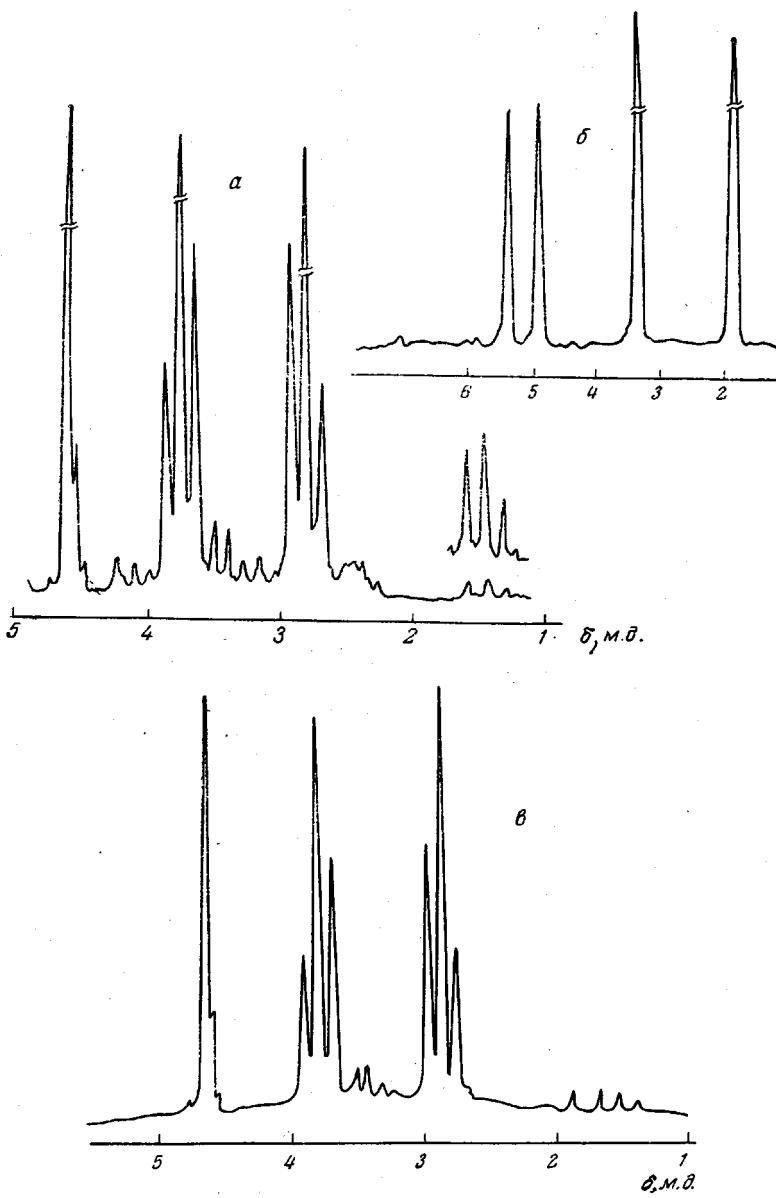


Рис. 1. Спектры ПМР тиокола (a), ММА (б) и продукта взаимодействия тиокола и ММА (85:15) (в)

меров (жидких тиоколов) является их способность к различным обменным процессам, одним из которых является тиолдисульфидный и дисульфид-дисульфидный обмен [6–11].

Предполагается, что обменные процессы в жидких тиоколах начинаются с реакции инициирования, включающей образование радикалов типа $\sim\sim RS^\bullet$ или $\sim\sim RS_2^\bullet$, которые образуются при расщеплении полисульфидных связей со степенью сульфидности выше двух и всегда присутствуют в жидких тиоколах. При этом не требуется значительной тепловой активации [11, 12]. Наиболее вероятными являются радикалы типа $\sim\sim R-S^\bullet$, поскольку установлено [11], что в присутствии полисульфидных связей симметричный распад дисульфидных связей облегчается.

Увеличение продолжительности взаимодействия не приводит к изменению характера спектров ПМР, поэтому следует считать взаимодействие

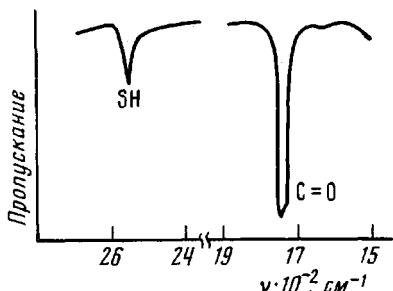


Рис. 2

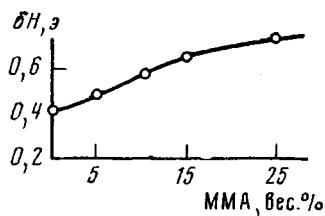


Рис. 3

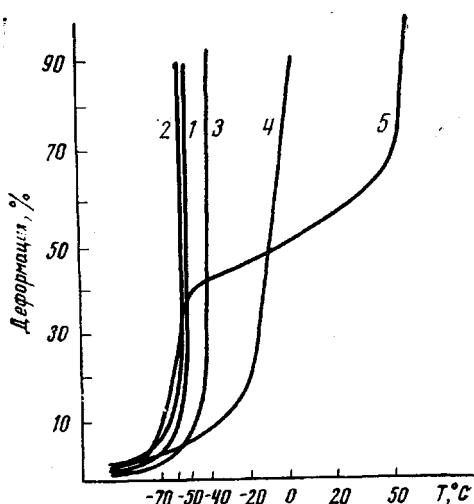


Рис. 4

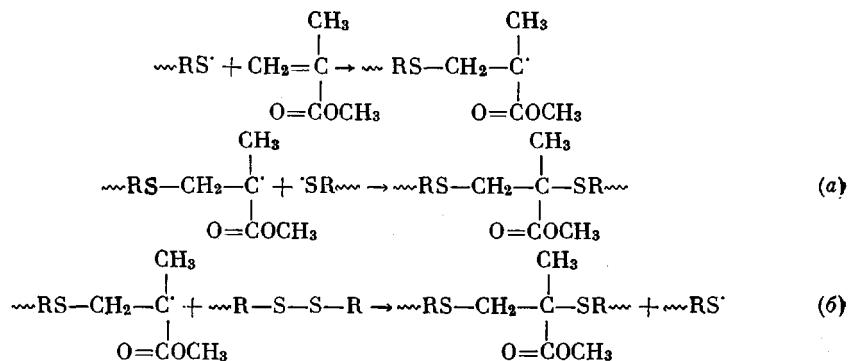
Рис. 2. ИК-спектр продукта взаимодействия тиокол - ММА (90:10)

Рис. 3. Зависимость ширины линии поглощения ЯМР продуктов взаимодействия тиокола с ММА от количества введенного ММА

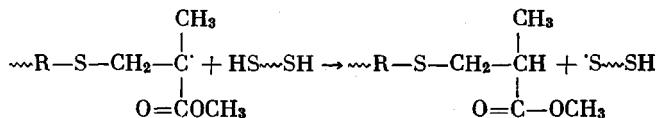
Рис. 4. Термомеханические кривые продуктов взаимодействия тиокол - ММА (1-4) и механической смеси (5); соотношение, вес. ч.: 1 - 90:10; 2, 5 - 85:15; 3 - 75:25; 4 - 50:50

радикалов типа $\sim \text{RS}'$ или $\sim \text{R}-\text{S}-\text{S}'$ по двойной связи ММА достаточно быстрым процессом.

Наличие слабого резонансного сигнала с химическим сдвигом $\delta = 1,2$ м.д. в продуктах взаимодействия тиокола и ММА (рис. 1, б) обусловлено протонами метильной группы при углеродном атоме sp^3 -гибридизации, при этом механизм процесса взаимодействия описывается схемой:



Небольшое снижение функциональности олигомеров связано с реакциями переноса цепи через макромолекулу тиокола



ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Oswald, K. Greisbaum, B. E. Hudson, J. Organ. Chem., 28, 2355, 1963.
 2. G. M. LeFave, R. J. Wyman, Пат. США 3245677, 1965.
 3. T. Quintavalli, Франц. пат. 1286281, 1962; Ит. пат. 628154, 1961.
 4. Л. А. Аверко-Антонович, Г. В. Романова, П. А. Кирничников, Тр. КХТИ им. С. М. Кирова, хим. науки, 40, ч. 2, 54, 1969.
 5. Г. Б. Гладышев, Г. В. Ляплянин, Высокомолек. соед., A9, 2438, 1967.
 6. Б. Н. Гурьянова, В. Н. Васильева, Ж. физ. хим., 28, 60, 1954.
 7. Б. Н. Гурьянова, В. Н. Васильева, Ж. физ. хим., 29, 576, 1955.
 8. E. R. Bertozzi, F. O. Davis, E. M. Fettes, J. Polymer Sci., 19, 17, 1956.
 9. A. E. Таэрин, А. А. Гурылева, М. Н. Дианов, Е. Я. Тейтельбаум, Докл. АН СССР, 174, 107, 1967.
 10. L. D. Owen, M. Macknight, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 68, 784, 1946.
 11. A. E. Таэрин, А. А. Гурылева, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1300.
 12. S. Chubachi, P. K. Chafferill, A. Tobolsky, J. Organ. Chem., 32, 1511, 1967.
-