

УДК 541.64 : 547.318

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЕНОВ С СУЛЬФИДНЫМИ ГРУППАМИ

*B. И. Клинов, Л. А. Науменко, Н. М. Снеговских,  
B. M. Боголюбов, Ю. Г. Кряжев*

Поликонденсацией  $\text{CCl}_4$  в присутствии лития и меркаптанов (фенил-, бутил- и пропилмеркаптан) получены полиены с боковыми алкил- и арилсульфидными группами. Исследовано их поведение при нагревании. Показано, что серосодержащие полисопряженные системы могут эффективно ингибировать процессы термоокислительной деструкции.

Несмотря на значительное развитие, которое получила в последнее время химия полимеров с системой сопряженных связей (ПСС), мало изученным типом таких полимеров остаются полиены с боковыми сульфидными группами (полиенсульфиды). Например, при термической полимеризации фенилтиоацетилена [1] получают ПСС, содержащий фенилсульфидные группы. Синтез же таких ацетиленовых мономеров является многостадийным и трудоемким процессом. Поэтому одной из целей настоящей работы является разработка удобного способа получения полиенов с алкил- и арилсульфидными группами.

Ранее сообщалось [2] о возможности получения полиенов с различными гетероатомными заместителями при поликонденсации простейших полигалогенуглеводородов под действием лития в присутствии гетероатомных добавок, способных образовывать литийорганические соединения. Этот удобный метод был использован нами в настоящем исследовании для синтеза серосодержащих ПСС в системе  $\text{CCl}_4$  —  $\text{Li}$  — меркаптан.

Как известно, ПСС характеризуются повышенной устойчивостью к температурным воздействиям и обладают ингибирующими свойствами в процессах свободно-радикальной деструкции [3]. С другой стороны, сульфиды также обладают стабилизирующими свойствами при термоокислительной деструкции, вызывая быстрый безрадикальный распад перекисных соединений [4]. Поэтому представляло интерес оценить термическую стабильность и ингибирующую способность полиенсульфидов, сочетающих в одной макромолекуле систему полисопряжения и сульфидные группы.

$\text{CCl}_4$  и ТГФ обезвоживали и очищали по общепринятой методике [5, 6]. Фенилмеркаптан, пропилмеркаптан, бутилмеркаптан перед использованием перегоняли. Поликонденсацию  $\text{CCl}_4$  и фенилмеркаптана проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и термометром, в которую помещали 15,4 г  $\text{CCl}_4$ , 11 г фенилмеркаптана и 60 мл ТГФ. После терmostатирования при непрерывном продувании аргона и при перемешивании добавляли свежеприготовленную стружку лития такими порциями, чтобы температура реакционной смеси не превышала заданную. Все необходимое количество лития (5,25 г) вводили в течение 1 часа. Полимер осаждали через необходимое время гексаном, фильтровали, а затем очищали пятикратным пересаждением из ТГФ в этанол, промывали этанолом в аппарате Сокслета не менее 50 час. и сушили при  $20^\circ$  в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Поликонденсацию  $\text{CCl}_4$  и алкилмеркаптанов проводили так же, как описано выше. Полученный полимер осаждали в трет.бутиловый спирт, отфильтровывали, очищали пятикратным пересаждением из ТГФ в трет.бутиловый спирт, промывали этанолом и водой на фильтре и сушили в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Выход полимеров после очистки составлял 10–25% от теоретич. (наблюдались значительные потери при переосаждении и промывке).

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20. Полимеры запрессовывали в таблетки из КBr по обычной методике. УФ-спектры получали на приборе Specord-UV-Vis, используя в качестве растворителя диоксан.

ПМР-спектры снимали на приборе BS-487C при использовании гексаметилдисилоксана в качестве внутреннего эталона и ТГФ как растворителя. Спектры ЭПР получали на приборе IES-3BX.

Испытание полимеров методом термического анализа проводили на дериватографе при скорости нагревания 2,5 град/мин, величина навесок 35 мг, вещество сравнения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Молекулярную массу определяли на основании измерения тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) [7]. Хлорирование полимеров проводили по обычной методике газообразным хлором в течение 6 час. барботированием через растворы полимеров в  $\text{CCl}_4$ . Хлорированные полимеры выделяли осаждением метанолом, промывали и сушили в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Исследование летучих продуктов при термической деструкции полимера проводили на масс-спектрометре МИ-1305. Полимер в количестве 2 мг помещали на дно тигля термодеструктора и нагревали со средней скоростью 2 град/мин. Летучие продукты из термодеструктора попадали непосредственно в ионный источник масс-спектрометра.

Полистирол для оценки ингибирующей активности полученных ПСС ( $M_n = 200\ 000$ ) очищали двукратным переосаждением из бензола в бутиловый спирт. Стабилизирующую добавку вводили в полистирол совместным растворением в ТГФ с последующим высушиванием в вакууме.

Образцы полистирола с добавкой полимера готовили следующим образом. 0,1 г полистирола растворяли в 5 мл ТГФ, в раствор вводили заданные количества добавки, перемешивали до полного растворения и затем раствор выливали на стеклянную поверхность при комнатной температуре. Полученную пленку высушивали до постоянного веса; ее толщина находилась в пределах  $(4\text{--}6)\cdot 10^{-3}$  см. Для термогравиметрического анализа пленку предварительно измельчали.

При поликонденсации  $\text{CCl}_4$  под действием лития в присутствии фенилмеркаптана, бутилмеркаптана и пропилмеркаптана в среде ТГФ при  $-20\text{--}+20^\circ$  были получены ожидаемые ПСС (содержание сульфидных групп 55–70% от теоретически возможного). Полученные продукты имеют темно-коричневую окраску, растворимы в ТГФ, диоксане и ДМФ. Среднечисленная молекулярная масса  $M_n$  всех образцов лежит в пределах 1500–3000.

В ИК-спектрах полученных полимеров наблюдается фоновое поглощение в области  $700\text{--}1800\ \text{cm}^{-1}$ , характерное для ПСС. Связь C—S дает полосу поглощения при  $1070\text{--}1090\ \text{cm}^{-1}$ .

В спектрах полимеров, полученных на основе фенилмеркаптанов, наблюдаются полосы поглощения бензольного кольца при 1450, 1490, 1550 (плечо) и  $1590\ \text{cm}^{-1}$ , полосы валентных ( $3050\text{--}3100\ \text{cm}^{-1}$ ) и деформационных ( $700$  и  $750\ \text{cm}^{-1}$ ) колебаний монозамещенного бензольного кольца, а также полосы поглощения низкой интенсивности, являющиеся обертонаами или комбинационными полосами и подтверждающие наличие монозамещения в ароматическом кольце ( $1720, 1820, 1960$  и  $1990\ \text{cm}^{-1}$ ).

В случае продуктов, полученных на основе алкилмеркаптанов, в ИК-спектре наблюдается широкая полоса поглощения сопряженных двойных связей в области  $1600\ \text{cm}^{-1}$ , а также полосы углеводородных групп алкильных заместителей: антисимметричных и симметричных валентных колебаний CH-группы ( $2965$  и  $2875\ \text{cm}^{-1}$  соответственно), антисимметричных валентных колебаний группы  $\text{CH}_2$  ( $2935\ \text{cm}^{-1}$ ) и деформационных колебаний в области  $1455\text{--}1300\ \text{cm}^{-1}$ .

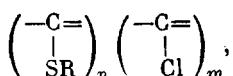
В УФ-спектрах всех полученных полимеров наблюдается характерный для ПСС батохромный спад, протяженность которого до  $500\ \text{nm}$  свидетельствует о наличии участков сопряжения сравнительно большой длины (рис. 1). Кроме того, в спектрах ЭПР все полученные продукты дают характерный для ПСС узкий синглет интенсивностью  $10^{17}\text{--}10^{18}\ \text{g}^{-1}$  (таблица) при  $\Delta H$  около 5 э.

Высокая ненасыщенность полученных полимеров подтверждается результатами хлорирования – количество хлора в продуктах хлорирования составляет 25–27%. Если принять, что хлор присоединяется только по-

двойным связям полимера, то количество его соответствует насыщению 90–95% двойных связей полиеновой цепи. Присоединение хлора не приводит к существенному изменению содержания водорода в полимере, откуда можно заключить, что в данном случае реакция замещения практически не идет.

Спектры ПМР подтверждают наличие в полученных продуктах ожидаемых углеводородных групп (сигнал протонов ароматического кольца в области 6–8 м.д. при использовании фенилмеркаптана). Как и в других ПСС, исследованных методом ПМР высокого разрешения, отмечается значительное уширение сигналов, что, по-видимому, связано с жесткостью полисопряженной цепи [8].

В соответствии с приведенными выше данными, полученным полимерам может быть приписан следующий приближенный состав, хорошо согласующийся с результатами элементного анализа (указанные мольные доли звеньев)



где  $n=0,95-0,65$ ;  $m=0,05-0,35$ .

Таким образом, результаты исследования продуктов поликонденсации  $CCl_4$  в присутствии Li и меркаптанов подтверждают, с одной стороны, образование высоконенасыщенных полимеров с системой полисопряжения, а с другой — наличие в образующихся ПСС ожидаемых сульфидных заместителей.

Образование полиенсульфидных цепей может быть описано следующей схемой, включающей стадии конденсации  $CCl_4$  с меркаптаном и по-

**Поликонденсация  $CCl_4$  в присутствии Li и меркаптанов**  
(Мольное отношение  $CCl_4:RSH:Li:TGF=1:1:7,5:7,5$ , продолжительность реакции 10 час)

Опыт, №	Исходный меркаптан	$T, ^\circ C$	Найдено, %		Содержание групп SR в полимере, % от вычисленного *	Интенсивность сигнала ЭПР $N \cdot 10^{-18}, \text{э}^{-1}$
			Cl	S		
1	Фенилмеркаптан	0	8,46; 8,14	16,12; 15,90	55	10
2	»	-20	8,20; 8,56	12,43; 12,17	42	16
3	»	20	3,33; 3,60	18,02; 17,34	61	12
4	Бутилмеркаптан	0	2,06; 1,82	28,10; 28,84	79	—
5	Пропилмеркаптан	20	1,02; 1,59	28,78; 29,34	68	2,6

\* Рассчитывали на структуру  $\left( \begin{array}{c} -C= \\ | \\ SR \end{array} \right)_n$

следующим дехлорированием, приводящим к образованию полиеновой цепи (полиеновая конденсация) [9]

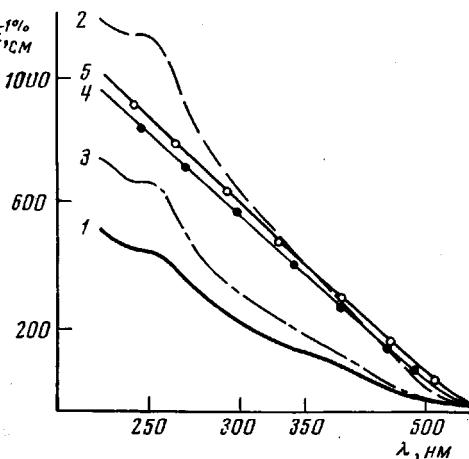
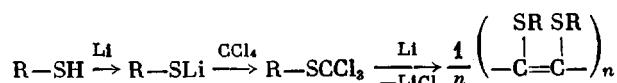


Рис. 1. Электронные спектры полимеров с системой сопряжения, полученные при поликонденсации  $CCl_4$  под действием лития в присутствии фенилмеркаптана и пропилмеркаптана (цифры на кривых соответствуют номерам опытов в таблице)

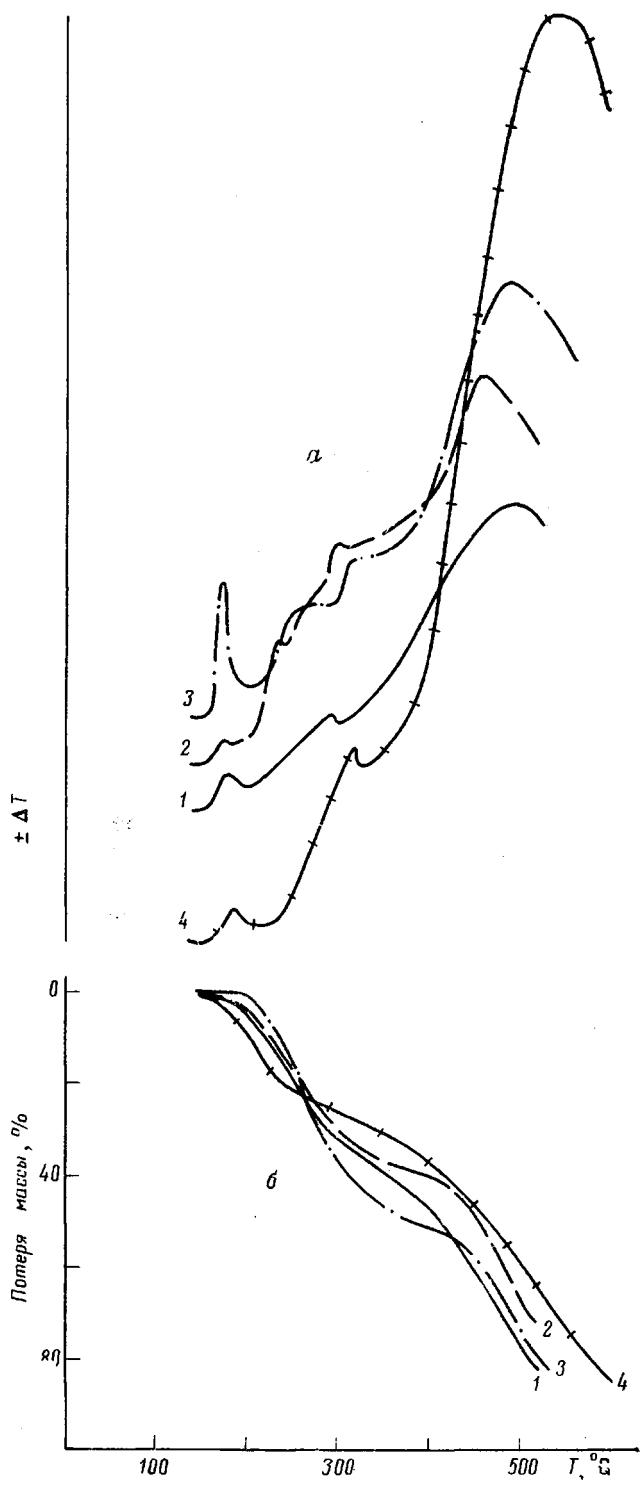


Рис. 2. Кривые ДТА (а) и ТГА (б) полимеров, полученных в присутствии фенилмеркаптана при 0 (1), -20 (2), 20° (3) и в присутствии бутилмеркаптана при 0° (4). Продолжительность реакций 10 час.

Полиеновая конденсация самого  $\text{CCl}_4$ , приводящая к образованию хлорсодержащих фрагментов и наличию концевых хлорсодержащих групп, обуславливает понижение содержания сульфидных групп и присутствие хлора в продуктах. Предположение о преимущественном образовании полиена через промежуточные трихлорметилсульфиды было подтверждено взаимодействием трихлорметилфенилсульфида с литием в тех же условиях. При этом был выделен полимер по ИК-, УФ-, ЯМР- и ЭПР-спектрам, внешнему виду и растворимости идентичный продукту, полученному в системе  $\text{CCl}_4-\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ . Как видно из таблицы, повышение температуры от  $-20$  до  $+20^\circ$  при поликонденсации в системе  $\text{CCl}_4$  — фенилмеркаптан приводит к некоторому увеличению степени дехлорирования и повышению содержания сульфидных групп в полимере.

Как видно из рис. 2, потеря веса у синтезированных полимеров начинается при  $150-200^\circ$ , причем в интервале  $300-400^\circ$  наблюдается значительное понижение скорости деструкции — так называемая «самостабилизация» полимера вследствие образования высокостабильных конденсированных полисопряженных систем (наличие хлора облегчает этот процесс) [10].

Потеря веса на первой стадии нагревания, по-видимому, связана с отщеплением боковых заместителей, как и для других ПСС [10], что подтверждается корреляцией между потерей веса и содержанием групп S-R для продуктов, полученных на основе фенилмеркаптана при различных температурах. Данный вывод подтверждается масс-спектрометрическим исследованием летучих продуктов термической деструкции полимера, полученного в условиях опыта 1 (таблица). При определении массы летучих продуктов показан преимущественный отрыв боковых заместителей в виде тиофенола.

Слабые интенсивности экзотерм на кривых ДТА до  $400^\circ$  свидетельствуют об устойчивости полимеров к окислению. Имеющиеся небольшие экзотермические максимумы в области  $170-180^\circ$ , по-видимому, связаны с отщеплением хлора и проходящими при этом внутри- и межмолекулярными перегруппировками.

Методами ТГА и ДТА была исследована термоокислительная деструкция полистирола в присутствии добавок полимера, полученного на основе  $\text{CCl}_4$  и фенилмеркаптана в условиях опыта 1 (таблица). Как видно из рис. 3, небольшие добавки указанного ПСС (0,1 вес. %) значительно повышают устойчивость полистирола к термоокислительной деструкции: температура начала распада увеличивается с  $240$  до  $280^\circ$ . Важно отметить, что в интервале температур, в котором серосодержащие ПСС оказывают ярко выраженное стабилизирующее действие, уже происходят глубокие термические превращения добавки с образованием поликонденсированных ароматических структур и последние, по-видимому, в значительной степени обуславливают стабилизацию.

Томский институт химии нефти  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
30 VI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Наумова, Э. И. Бродская, А. Х. Филиппова, М. Г. Воронков, Высокомолек. соед., A16, 1505, 1974.
2. Ю. Г. Кряжев, В. Б. Петринска, Е. Н. Байбороудина, Э. И. Бродская, Высокомолек. соед., A13, 2544, 1971.

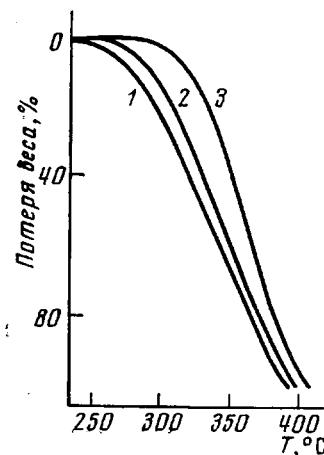


Рис. 3. Кривые ТГА полистирола без добавки (1) и с добавкой 0,05 (2) и 0,1% (3) полимера на основе  $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$

3. *A. A. Берлин*, Высокомолек. соед., *A13*, 276, 1971.
  4. *К. И. Иванов, В. К. Савинова*, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1965, стр. 250.
  5. *Ю. К. Юрьев*, Практические работы по органической химии, Изд-во МГУ, 1957, вып. 2, стр. 64.
  6. Лабораторная техника органической химии, под. ред. Б. Кейла, «Мир», 1966, стр. 602.
  7. Новое в методах исследования полимеров, под. ред. З. А. Роговина, «Мир», 1968, стр. 105.
  8. *И. Д. Калихман*, Диссертация, 1970.
  9. *Ю. Г. Кряжев, Б. Б. Петринска, Э. И. Бродская*, Высокомолек. соед., *A11*, 2609, 1969.
  10. *B. H. Салауров*, Диссертация, 1974.
-