

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) 33

1991

№ 2

УДК 541.64:547.538.141:546.22-121

© 1991 г. А. В. Гонюх, Д. Р. Шарафутдинова,
Ю. Я. Ефремов, И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Л. Коршунов,
Л. А. Аверко-Антонович, Б. Я. Тейтельбаум

СТРОЕНИЕ И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТИРОЛА С ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРОЙ

С целью расширения методов синтеза серосодержащих олигомеров изучено взаимодействие стирола с элементарной серой в массе. Предложена методика проведения синтеза, выделения и фракционирования продуктов реакции. Состав и строение выделенных фракций установлены методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии электронного удара. Предложены наиболее вероятные схемы исследованного превращения.

Наметившийся в последние годы повышенный интерес к серосодержащим олигомерам как потенциальным модификаторам полимеров общего назначения обусловлен уникальным комплексом свойств соединений (тепло-, водо-, бензостойкость и т. д.), получаемых при включении в полимерную цепь гетероатома серы.

Синтез таких полимеров можно осуществлять путем введения элементарной серы в смесь мономеров, полимеризующихся по радикальному механизму [1]. В последнее время ведется активный поиск путей синтеза серосодержащих полимеров с использованием в качестве ненасыщенных углеводородов олефинов [2, 3], особенно таких, в которых имеется фенильная группировка, находящаяся непосредственно у двойной связи, что приводит к повышенной реакционной способности двойной связи по отношению к сере.

Однако мнения о строении продуктов взаимодействия серы со стиролом крайне противоречивы. Так, при нагревании серы со стиролом при температуре кипения последнего (144°) в течение нескольких часов показано образование преимущественно 2,4-дифенилтиофена (ДФТ) [4]. В то же время Карелл с сотр. сделали вывод о том, что стирол реагирует с серой с образованием полимерного полисульфида, но большое количество серы не вступает в реакцию [5]. В работе [2] описано получение жидкого полисульфидного полимера из стирола и серы при 145° без указания на образование низкомолекулярных продуктов. Согласно работе [6], стирол и сера реагируют при 138° с образованием сополимеров небольшой молекулярной массы.

Взаимодействие стирола с элементарной серой проводили по методике [6] при мольном соотношении стирол : сера = 1 : 2. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали смесь необходимых количеств свежеперегнанного стирола и серы, перекристаллизованной из толуола. Реакционную смесь выдерживали при 136 – 140° в течение 6 ч. Продукт выделяли из реакционной массы переосаждением этиловым спиртом из толуольного раствора и сушили под вакуумом при 60 – 80° до постоянного веса.

Учитывая предполагаемый сложный состав продукта, было проведено его фракционирование на стеклянной колонке длиной 1 м и диаметром 0,04 м с насадкой из молибденового стекла с диаметром частиц 150 мкм методом элюирования смесями бензол (растворитель) – гексан (осадитель) при их различных соотношениях. Далее для каждой из 18 полученных фракций эбулиометрически находили среднечисленную молекулярную массу M_n .

Строение и состав продуктов определяли методами ИК-спектроскопии на спектрометре UR-20 и масс-спектроскопии на масс-спектрометре MX-1310 с прецизионной обработкой результатов. Масс-спектры получали в условиях фракционирования при постепенном росте температуры.

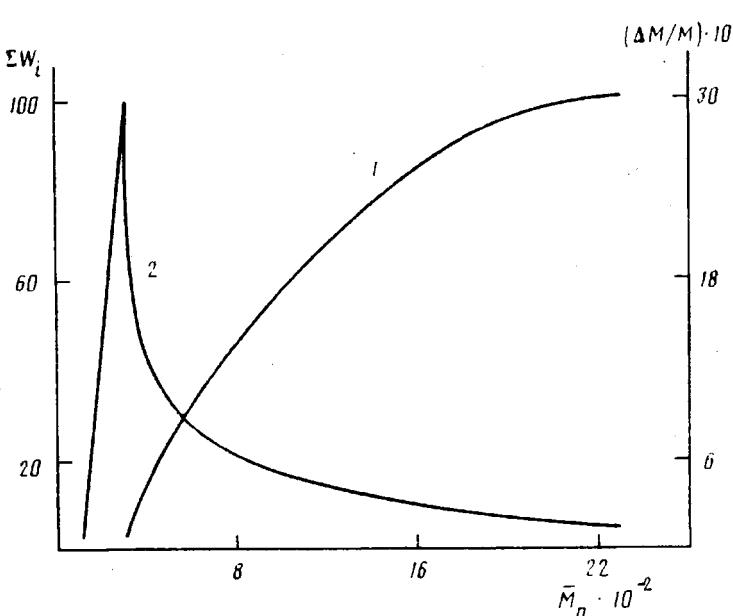


Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые ММР продукта взаимодействия стирола с элементарной серой

В результате фракционирования были получены интегральная и дифференциальная кривые распределения по молекулярной массе (ИКРМ, ДКРМ), представленные на рис. 1. По ИКРМ были найдены: $\bar{M}_n = 700$; $M_w = 1000$, полидисперсность $\bar{M}_n / \bar{M}_w = 1,43$.

Анализ ИК-спектров проводили аналогично [6] с использованием приведенных в табл. 1 характеристических полос поглощения. Присутствие полосы 1410 см^{-1} указывает на наличие в продукте связей CH_2-S , т. е. о вхождении серы в олигомерную цепь. Однако интенсивность этой полосы существенно зависит от молекулярной массы фракции (табл. 1), заметно понижаясь при $\bar{M}_n \leq 300$. Можно предположить, что низкомолекулярные фракции состоят не только из серосодержащих соединений, но и включают димеры и тримеры стирола, образующиеся при его термической radicalной полимеризации, ингибираванной серой.

Полоса 490 см^{-1} , относящаяся к колебаниям ди- или полисульфидной связи, не проявляется для фракций низкой молекулярной массы. Ее одинаковая интенсивность в случае более высокомолекулярных фракций может свидетельствовать об образовании статистического сополимера стирола и серы. Это предположение подтверждается результатами элементного анализа фракций: все высокомолекулярные фракции имеют в своем составе 51,0–53,5 вес.% серы. Такому количеству серы соответствует расчетный средний состав $\text{C}_8\text{H}_8\text{S}_3$, т. е. три атома серы на одну молекулу стирола, и, следовательно, в полученном олигомере средняя степень сульфидности серного мостика около трех.

Изменение интенсивности полосы 1380 см^{-1} , связанной с колебаниями CH_3 -групп, с увеличением молекулярной массы фракции (сначала

Таблица 1

Интенсивность характеристических полос поглощения
в ИК-спектрах фракций

$\nu, \text{ см}^{-1}$	Связь	Оптическая плотность для фракций с \bar{M}_n						
		366	620	800	970	1700	1750	1830
490	S-S	0,09	0,20	0,53	0,60	0,43	0,35	0,40
1380	$-\text{CH}_3$	0,13	0,22	0,50	0,41	0,20	0,15	0,15
1410	CH_2-S	0,05	0,18	0,49	0,50	0,45	0,38	0,43

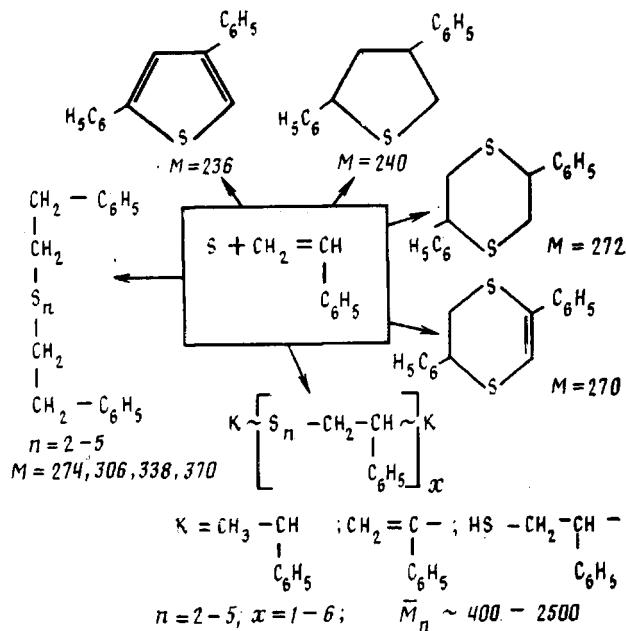


Рис. 2. Строение олигомеров и побочных продуктов, образующихся при взаимодействии стирола с элементарной серой

рост, а затем убывание) обусловлено образованием олигомера с CH_3 -концевыми группами. Уменьшение интенсивности полосы с ростом молекулярной массы фракции указывает на то, что метильная группа является концевой, а не располагается равномерно по полимерной цепи.

Более детальное изучение состава и строения продуктов проводили методом масс-спектроскопии электронного удара.

В масс-спектрах низкомолекулярных фракций было выявлено восемь молекулярных пиков. Состав и значения масс молекулярных ионов, представленные в табл. 2, позволили предложить строение как основной цепи образующегося олигомера, так и побочных продуктов реакции (рис. 2).

Основная часть низкомолекулярной фракции при хранении кристаллизуется. При сравнении результатов масс-спектрометрического анализа выделенного индивидуального монокристалла с литературными данными было установлено, что кристаллизуется 2,4-дифенилтиофен. Таким образом, молекулярный пик с $M=236$ соответствует в основном 2,4-ДФТ, а с $M=240$ — его гидрированному аналогу 2,4-дифенилтиофану. Несмотря на то, что преимущественное образование 2,4- и 2,5-ДФТ в реакции стирола с серой при повышенных температурах показано многими авторами

Таблица 2

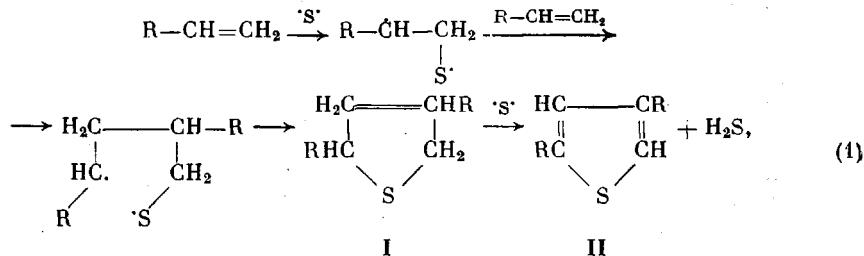
Состав и точные значения масс молекулярных ионов, образующихся при взаимодействии серы со стиролом

m/z	Состав	Молекулярная масса		$(\Delta M/M) \cdot 10^{-6}$
		найдено	вычислено	
236	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{S}$	236,06	236,06	-3,8
240	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{S}$	240,09	240,10	-6,3
256	S_8	255,77	255,78	-7,8
270	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{S}_2$	270,05	270,05	+2,7
272	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S}_2$	272,07	272,07	0
274	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S}_2$	274,08	274,08	-3,0
306	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_3$	306,06	306,06	+0,8
338	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_4$	338,03	338,03	+3,3
370	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_5$	370,00	370,00	-1,9

ми [4, 7, 8], в пашем случае он является побочным продуктом реакции (не более 10 вес. %).

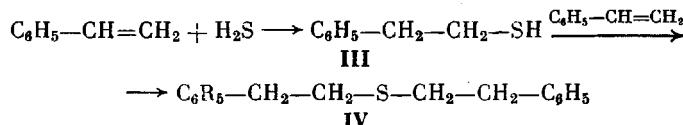
Молекулярные пики $M=270$ и 272 относятся, по-видимому, к циклическим шестичленным структурам. Образование подобных структур наблюдали в работе [9] при изучении полимеризации стиролсульфида в присутствии диметилсульфата.

Схема образования сернистых циклов ароматического ряда была предложена Хортоном [8]



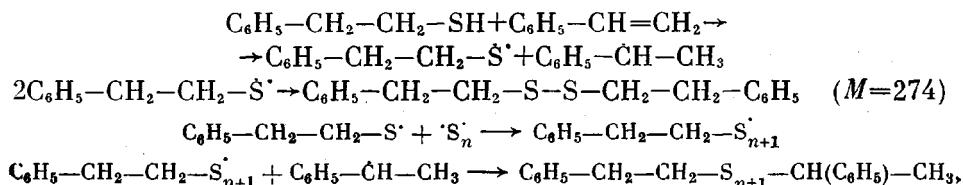
где $R=H, C_6H_5$. Однако возможность реализации данного механизма в исследуемом процессе вызывает ряд вопросов, и в первую очередь сомнительна возможность распада кольца S_8 до бирадикалов $\cdot S$. В пользу протекания реакции по иному механизму свидетельствует отсутствие заметного выделения в ходе синтеза сероводорода.

С одной стороны, можно предположить, что H_2S в момент выделения присоединяется к стиролу по схеме [10, 11], образуя насыщенный меркаптан, реагирующий далее с олефином с получением предельного сульфида

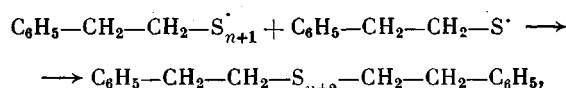


Действительно, соединения III и IV были обнаружены методом масс-спектрометрии, однако содержание их крайне мало.

Если предположить, что предельный меркаптан III служит исходным соединением для формирования олигомерной структуры, то может быть принята схема Хортона для образования 2,4-ДФТ. Поскольку из возможных путей распада кольца S_8^0 предпочтительным является образование цепочечной структуры S_8^n и затем ее преимущественный распад с выделением $\cdot S_2$ [12], образование полисульфида можно представить схемой



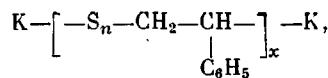
где при $n=2 M=306$.



где при $n=2 M=338$, а при $n=3 M=370$.

В масс-спектрах более высокомолекулярной фракции постепенно убывают пики от низкомолекулярных продуктов и появляются осколочные ионы от более высокомолекулярных веществ. Вследствие малой летучести молекул с высокой ММ их молекулярные пики малоинтенсивны и не реагируют с осколочным ионам. Полагаем строение основной цепи олигомера в сле-

дующем виде:

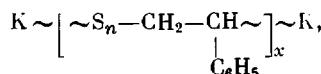


где К — концевая группа. Это подтверждается наличием пиков 136, 168, 232 состава $S_n\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$, где $n=1-4$. Хотя, в принципе, не исключено вхождение большего числа атомов серы в расчете на молекулу стирола, поскольку имеется некоторое количество осколков $M=296$ состава $\text{C}_8\text{H}_8\text{S}_6$.

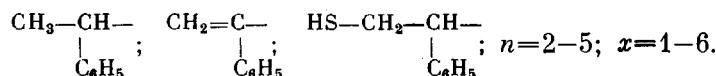
О месте серы в олигомере свидетельствует наличие осколков 135 и 167 состава $\text{C}_8\text{H}_7\text{S}$ и $\text{C}_8\text{H}_7\text{S}_2$ и осколков, свидетельствующих об образовании связей $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{S}$, с массой 137, однако они образуются в меньшем количестве. На возможное строение концов цепей указывают осколки массой 241, 273, 305 состава $S_n\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$, где $n=1-3$. В отличие от работы [2], где обнаружено значительное количество концевых HS-групп, в изученном нами олигомере в качестве преимущественных концевых групп находятся метильные и винильные и в значительно меньшем количестве сульфогидрильные.

В масс-спектрах олигомера имеются осколки и больших молекулярных масс, но их количество мало и состав не изучали.

Таким образом, взаимодействие серы со стиролом при температурах кипения последнего сопровождается целым комплексом одновременно протекающих реакций, приводящих к образованию низкомолекулярных продуктов циклической (пяти и шестичленные кольца) и линейной структуры со степенью сульфидности от 2 до 5, а также к преимущественному образованию олигомеров с $M=400-2500$ строения



где К — концевая группа:



Список литературы

1. Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович И. Ю., Тихомиров Г. С., Калинина И. Е. // Каучук и резина. 1989. № 2. С. 12.
2. А. с. 40411 НРБ. РЖХим. 1989. 19C526П.
3. Пат. 4752507 США. РЖХим. 1989. 8У23П.
4. Mayer K. H., Hohenemser W. // Helv. Chim. Acta. 1935. V. 18. P. 1061.
5. Currel B. R., Williams A. J., Mooney A. J., Nash B. J. // New Uses Sulfur. Washington, 1975. P. 1.
6. Ahmed A., Blanchard L. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 4. P. 1225.
7. Westlake H. E., Mayberry M. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 748.
8. Horton A. W. // J. Organ. Chem. 1949. V. 14. P. 761.
9. Noshay A., Price C. // J. Polymer Sci. 1961. V. 54. P. 533.
10. Palmer J. D., Lloyd C. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1930. V. 52. P. 3388.
11. Реакции серы с органическими соединениями/Под ред. Воронкова М. Г. Новосибирск, 1979. 368 с.
12. Болотин А. Б., Пилирайте П. П., Ружене А., Симаненкова Л. Б., Тархов Г. В. // Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов. Тез. докл. VIII Всесоюз. науч.-техн. конф. Тамбов, 1986. С. 105.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Институт органической и физической
химии Казанского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
19.02.90

**A. V. Gonyuk, D. R. Sharafutdinova, Yu. Ya. Yefremov,
I. Yu. Averko-Antonovich, R. L. Korshunov,
L. A. Averko-Antonovich, B. Ya. Teitel'baum**

**STRUCTURE AND COMPOSITION OF PRODUCTS OF INTERACTION
OF STYRENE WITH ELEMENTARY SULFUR**

S u m m a r y

Interaction of styrene with elementary sulfur in bulk has been studied as a new method of synthesis of sulfur-containing oligomers. The technique of the synthesis execution, separation and fractionation of reaction products is proposed. The composition and structure of particular fractions have been determined by IR-spectroscopy, mass spectrometry and electron impact methods. The most probable schemes of the transformation under study are proposed.