

УДК 541.64.542.954:547.56

СТРОЕНИЕ ОЛИГОМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ФЕНОЛА С ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРОЙ

© 1996 г. В. И. Неделькин, П. Аджибогун, Ю. Е. Дорошенко,
Б. А. Измайлова, В. В. Лукьянченко, И. Радулов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28.

Поступила в редакцию 14.03.95 г.

Исследовано ММР, природа сульфидных связей, характер замещения в ароматических фрагментах и другие характеристики олигомерных продуктов поликонденсации фенола с серой в щелочной среде. Установлено, что по строению и основным свойствам фенолсульфидные олигомеры являются ближайшими аналогами фенолформальдегидных олигомеров новолачного типа.

ВВЕДЕНИЕ

Фенолформальдегидные олигомеры (ФФО) являются одними из наиболее доступных и широко используемых в различных отраслях техники [1]. В качестве более доступного и дешевого мономера для поликонденсации с фенолом может быть использована сера. Впервые о возможности получения смелообразных продуктов из фенола и серы сообщено в 20–30 годы в ряде патентов, которые были обобщены в монографии Эллиса [2]. Однако ни в этой, ни в более поздних работах других авторов [3–7] не сообщалось о строении этих продуктов, их ММР, характере серосодержащих мостиковых группировок, типе замещения в ароматических фрагментах. Между тем, эти сведения становятся необходимыми, поскольку в последние годы разработаны перспективные и более технологичные процессы синтеза фенолсульфидных олигомеров (ФСО) [8, 9], и на их основе получены теплостойкие термореактивные связующие [10], стабилизаторы каучуковых композиций [11], пеноматериалы [12] и т.д. В связи с этим цель настоящей работы – изучение строения и основных свойств продуктов поликонденсации фенола с серой в щелочной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали серу квалификации о. с. ч. и фенол квалификации ч. д. а. Синтез ФСО проводили следующим образом.

В колбу, снабженную мешалкой, термометром, вводом аргона и обратным холодильником с газоотводной трубкой загружали 470 г (5 молей) фенола, 320 г (10 молей) мелкоизмельченной элементарной серы и раствор 20 г (0.5 моля) гидрокси натрия в 20 мл дистиллированной воды. Содержимое колбы продували аргоном и нагревали при перемешивании и температуре 160°C в тече-

ние 24 ч, поглощая выделяющийся сероводород концентрированным раствором гидрокси натрия. После охлаждения содержимое колбы растворяли в ацетоне, раствор отфильтровывали от непрореагированной серы и выливали в подкисленную соляной кислотой (до pH 3–4) воду. Выпавший в осадок ФСО промывали водой до нейтральной реакции (декантируя воду с осадка) и сушили при 60–80°C в вакууме. Выход ФСО 620.0 г (88.6% от теоретического).

Содержание гидроксильных групп в ФСО определяли методом ацилирования уксусным ангидридом по методике [13]. ГПХ олигомеров проводили на приборе ХХ-1302 с УФ-детектором ($\lambda = 254$ нм), использовали колонку 300 × 0.4 см, наполненную пористыми стеклами CPG-10 с размером пор 6.9 нм ("Elektro-Nucleonics Inc."). Элюент ТГФ, скорость его подачи 10 мл/ч. Температура колонки 35°C. Калибровку колонки по ММ проводили по полиэтиленгликольным стандартам.

Масс-спектры снимали на приборе AEI-MS-30 (Англия). Энергия ионизации 70 эВ, ток эмиссии 100 мА, температура ионизационной камеры 190°C.

Спектры ЯМР ^{13}C растворов ФСО в дейтерированном ацетоне регистрировали на приборе "Bruker WR-200SY" в режиме импульсного подавления ^1H с задержкой между импульсами 20 с. Спектр КР записывали на приборе "Bruker IFS 66 FRA 106, Nd-YAG", ИК-спектры ФСО – на приборе UR-20 в таблетках с КВг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция фенола с серой протекает при 140–180°C и сопровождается выделением сероводорода в качестве побочного продукта. Полученный нами при 160°C ФСО представлял собой хрупкое прозрачное вещество янтарного цвета, хорошо растворимое в ацетоне, спирте, диоксане, ТГФ, но

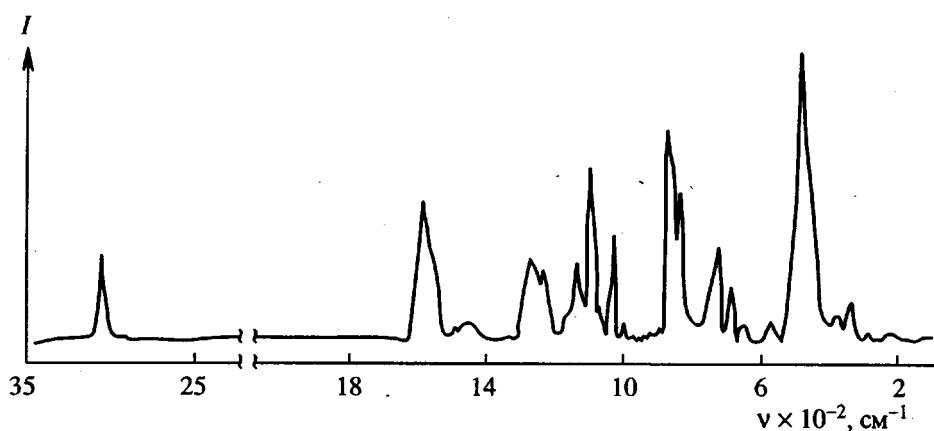


Рис. 1. КР-спектр ФСО.

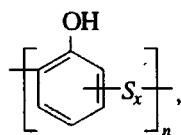
нерасторимое в углеводородных растворителях, а также в галоидированных углеводородах. По данным РСА продукт аморфен и его дифрактограмма содержит два аморфных гало с центрами 20 ~ 9.5 и 20.0 Å. В процессе хранения при комнатной температуре ФСО обладает свойством хладотекучести и имеет температуру каплепадения около 80–90°C. ФСО содержит (%): С 50.38; Н 3.17; S 35.12; O 11.33 (по разности), что соответствует брутто-формуле элементарного звена ($C_6H_4OS_{1.55}$) т.е. сера входит в состав олигомера в виде моно- и дисульфидных мостиковых связей. По результатам химического анализа в ФСО имеются свободные гидроксильные группы, содержание которых удовлетворительно согласуется с расчетным: найдено 11.2, вычислено 12.2%.

В ИК-спектре ФСО имеются полосы поглощения сильной интенсивности 760 и 835 см⁻¹, сочетание которых характерно для внеплоскостных деформационных колебаний связей С–Н трехзамещенных бензольных колец; широкая полоса в области 3200–3600 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям фенольного гидроксила; полоса слабой интенсивности 1100 см⁻¹ относится

к валентным колебаниям связей фенил–серы. Широкая полоса средней интенсивности в области 440–520 см⁻¹ характеризует, возможно, валентные колебания дисульфидных связей. Но поскольку есть сведения, что в ИК-спектрах полосы колебаний дисульфидных связей не являются характеристическими [14], то для более точной идентификации дисульфидных связей сняты КР-спектры ФСО (рис. 1).

Из спектра КР следует, что ФСО содержит наряду с моносульфидными связями (интенсивная полоса в области 1100 см⁻¹) также и дисульфидные мостики, характеристическая полоса поглощения которых наблюдается при 460 см⁻¹. Важно, что интенсивность этой полосы в спектре КР довольно высокая и значительно больше интенсивности полос поглощения связей фенил–серы.

При изучении ФСО методом ГПХ установлено, что основную долю в олигомере составляет фракция с $M_n = 480$ –500, но в нем также присутствует фракция с $M_n > 2000$ (рис. 2). По данным ГПХ, $M_n = 460$, $M_w = 870$, коэффициент полидисперсности $M_w/M_n = 1.9$. Эти результаты удовлетворительно согласуются с данными, полученными при определении ММ эбуллиоскопией в ацетоне, согласно которым $M_n \approx 540$, т.е. ФСО содержит в цепи 4–6 фенолсульфидных звеньев. На основании этих данных строение образующегося ФСО может быть представлено следующим образом:



где $x = 1$ –2, $n = 4$ –6. Подтверждением этому служит также высокотемпературный масс-спектр ФСО, в котором присутствуют пики ионов с $m/z = 466, 406, 377, 342, 218$ (таблица). Видно, что основными в масс-спектре ФСО являются пики ионов олигомер-гомологов от димера до тетрамера

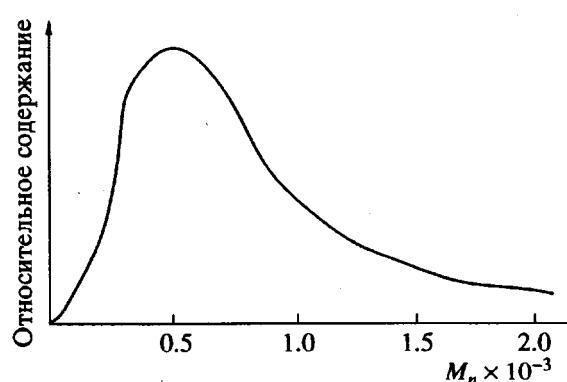
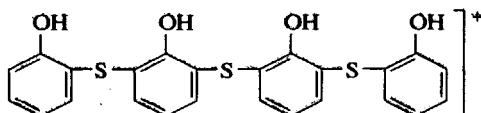
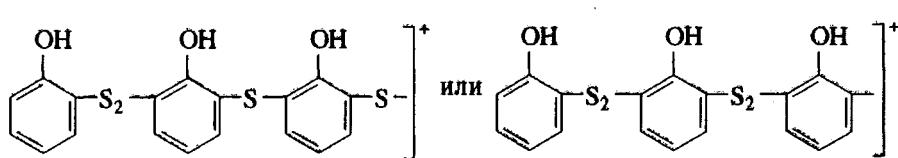
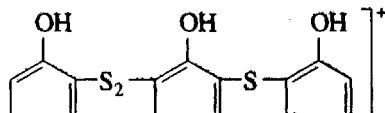
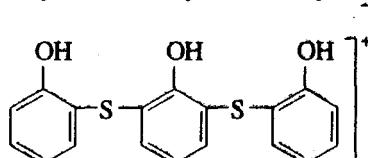
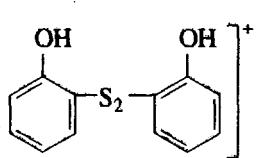
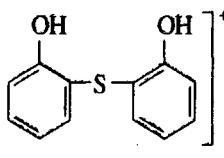
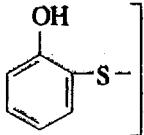


Рис. 2. Дифференциальная кривая ММР фенолсульфидных олигомеров.

Возможное строение M^+ или фрагмента в масс-спектре ФСО

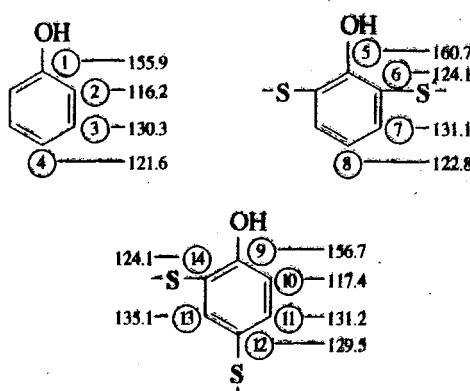
m/z	Тип структуры*
466	
406	
374	
342	
250	
218	
125	

* Характер замещения условно показан в 2,6-положениях фенола.

и продуктов фрагментации ФСО. Причем фрагментация ФСО происходит преимущественно за счет отщепления атома серы ($m/z = M^+ - 32$) или фенолсульфидного фрагмента ($m/z = M^+ - 124$).

Характер замещения в фенольных фрагментах ФСО исследовали методом ЯМР ^{13}C (рис. 3). С целью интерпретации спектра по инкрементной схеме для замещенных ароматических соединений [15] были рассчитаны хим. сдвиги углеродных атомов для всех вероятных типов замещения в ароматических фрагментах ФСО, а также для незамещенного фенола. Ниже приведены нумерация атомов и расчетные значения δ для незамещенного фенола, 2,6- и 2,4-замещенного феноль-

ного ядра:



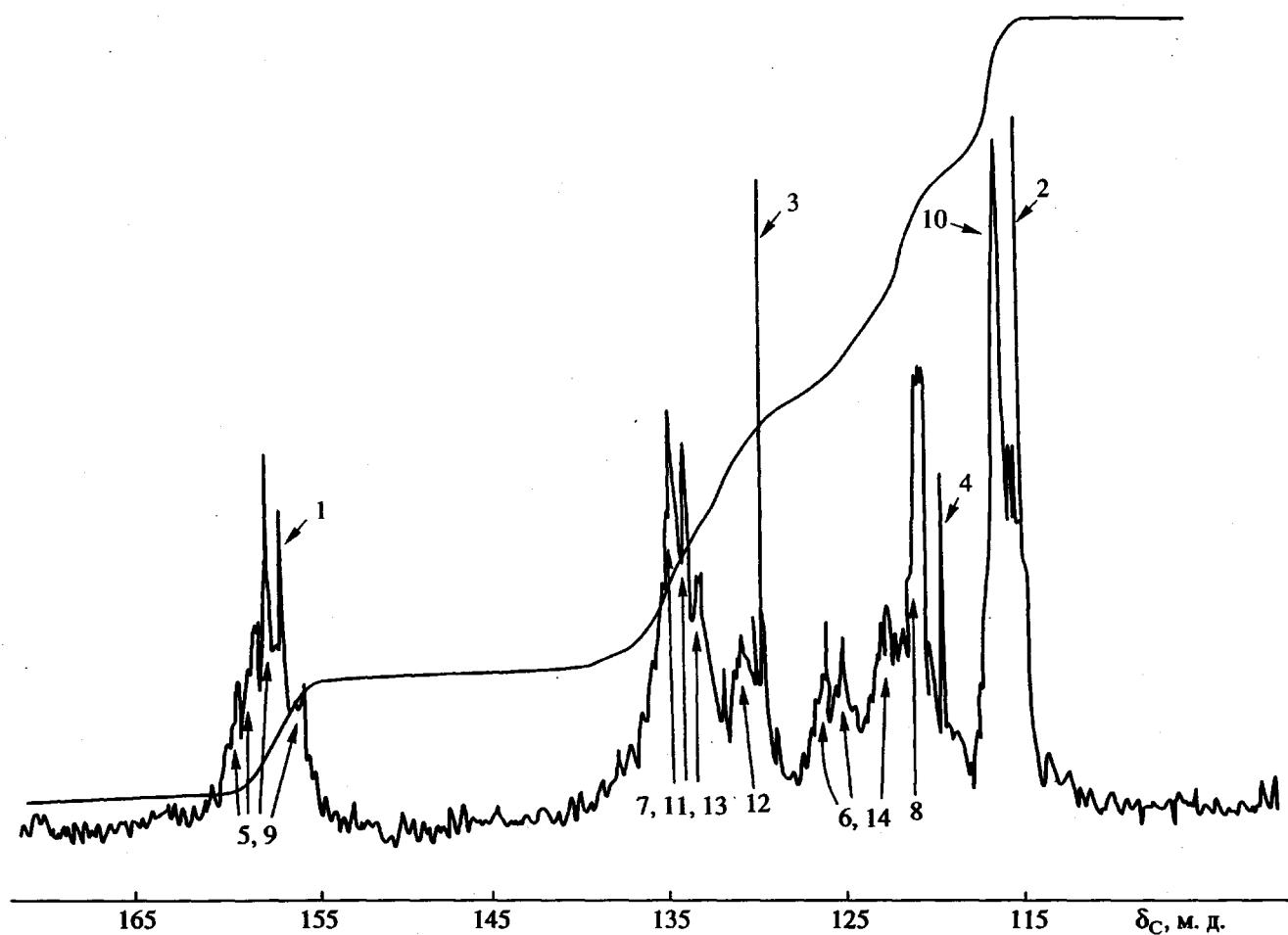


Рис. 3. Спектр ЯМР ¹³С фенолсульфидных олигомеров.

Сравнение расчетных и спектральных данных (номера пиков на рис. 3 соответствуют приведенным выше номерам углеродных атомов) показало, что ФСО содержит в структуре преимущественно 2,6- и 2,4-замещенные фенольные фрагменты при практическом отсутствии 2,3- и 2,5-замещения. Анализом интегральных интенсивностей (например, соотношения интенсивностей сигналов 8 и 10) установлено, что соотношение 2,6- и 2,4-замещенных фенольных фрагментов близки между собой и относятся как ~55 : 45. Важно, что аналогичное соотношение получено и при интегрировании сигналов (6 + 14) : 12, которые также характерны для данного типа замещения. Погрешность результатов интегрирования составляет ±3%. Следует отметить, что по спектральным данным в олигомере присутствует небольшое количество свободного фенола.

Таким образом, результаты химического анализа, масс-спектрометрии, спектроскопии ИК, КР и ЯМР ¹³С свидетельствуют о том, что при поликонденсации фенола с серой в основной среде образуются олигомеры с 2,6- и 2,4-замещением в фенольном кольце в примерно равном соотноше-

нии и содержащие моно- и дисульфидные группировки между фенольными фрагментами. По своим молекулярно-массовым характеристикам, температуре размягчения, растворимости ФСО являются ближайшими аналогами фенолформальдегидных новолачных олигомеров и могут быть использованы для дальнейшей химической модификации по функциональным группам, а также в качестве реакционноспособных модифицирующих компонентов в резиновых смесях, клеевых композициях, наполненных пластиках.

Авторы выражают благодарность В.И. Бахмутову за съемку и помощь в интерпретации спектров ЯМР ¹³С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
2. Эллис К. Химия синтетических смол. М.;Л.: Госхимиздат, 1940. Т. 2. С. 1705.
3. Neale A.J., Bain P.J., Rawlings T.J. // Tetrahedron. 1969. V. 25. № 18. P. 4583.

4. Neale A.J., Bain P.J., Rawlings T.J. // Tetrahedron. 1969. V. 25. № 18. P. 4593.
5. Hortling B., Borches K., Lindberg J.J. // Phosphorus and Sulfur. 1981. V. 11. № 1. P. 111.
6. Hortling B. // Kemia-Kemi. 1980. V. 7. № 3. P. 95.
7. Неделькин В.И., Сергеев В.А. // Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. Коршака В.В. М.: Наука, 1988. С. 127.
8. Юферов А.М., Кумсков В.Н., Золотарева Н.И., Пугина З.И., Спасова К.В., Татьянина Л.А., Колбина Н.А., Сергеев В.А., Неделькин В.И., Тимофеева Г.А. А. с. 1206283 СССР // Б. И. 1986. № 3. С. 96.
9. Юферов А.М., Воеводина Л.А., Сафонова П.А., Лукьянова Л.К., Сергеев В.А., Неделькин В.И., Юферов Е.А., Леонтьев А.И. А. с. 1370118 СССР // Б. И. 1988. № 4. С. 95.
10. Сергеев В.А., Неделькин В.И., Юферов Е.А., Юферов А.М., Ерж Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 230.
11. Lucki J. // Polym. Degrad. and Stab. 1985. V. 11. № 1. P. 75.
12. Woo G.L. Pat. 4219364 USA // Chem. Abstrs. 1980. V. 93. № 24. 221554 f.
13. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. С. 125.
14. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. С. 206.
15. Ионин Б.И., Ержов Б.А., Жданов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983. С. 170.

Structure of Oligomeric Polycondensation Products of Phenol with Elementary Sulfur

**V. I. Nedel'kin, P. Adzhibogun, Yu. E. Doroshenko, B. A. Izmailov,
V. V. Luk'yanchenko, and I. Radulov**

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract—The molecular weight distribution, the nature of sulfide bonds, the substitution mode in aromatic rings, and other characteristics of oligomeric polycondensation products of phenol with sulfur in the alkaline medium were studied. The structure and principal properties of the phenol-sulfide oligomers are closely analogous to those of the novolac-type phenol-formaldehyde resins.