

УДК 541.64:546.22-121

ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИБУТИЛВИНИЛОВОГО ЭФИРА С ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРОЙ

© 2004 г. Л. В. Морозова*, А. И. Михалева*, И. В. Татаринова*, Г. Ф. Мячина*,
Т. А. Skotheim**, Т. В. Мамасева*, Б. А. Трофимов*

*Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

**Intex, 7080 Cathedral Rock Pl., Tucson, AZ 85718, USA

Поступила в редакцию 23.07.2003 г.

Принята в печать 29.12.2003 г.

Взаимодействие полибутилвинилового эфира с элементной серой при нагревании до 145–300°C в присутствии катализитических количеств $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сопровождается дегидрированием полимера, постадийным встраиванием серы в полимерную цепь, последующим формированием полиацетиленовых и далее политиенотиофеновых структур.

Полибутилвиниловый эфир (ПБВЭ) – хорошо известный медицинский препарат (Бальзам Фаворского–Шостаковского, Винилин, Винизоль) и важный продукт для технологии (присадки к маслам и топливу) [1–4]. Подходы к изменению физико-химических свойств ПБВЭ немногочисленны [5, 6]. Вместе с тем модификация свойств ПБВЭ может расширить области его использования.

Взаимодействие ПБВЭ с элементной серой открывает простой и эффективный путь к синтезу принципиально новых полимеров с комплексом ценных физико-химических свойств, с расширенным медицинским и техническим потенциалом.

Глубокая сульфуризация полимеров элементной серой, систематическое изучение которой началось лишь недавно [7–12], позволяет радикально модифицировать свойства высокомолекулярных соединений, синтезировать электроактивные электропроводящие, термостойкие, парамагнитные полимеры, как это показано на примерах полидиэтилсилоксанов, полиэтилена, полистирола, полиацетилена и поливинилипиридина [7–12].

В настоящей работе представлены результаты исследования глубокой термокатализитической сульфуризации ПБВЭ элементной серой и анализ свойств полученных полимерных продуктов.

E-mail: morozova@irioch.irk.ru (Морозова Людмила Васильевна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полибутилвиниловый эфир (Винилин, $M = 2800$ [2, 3]), элементная сера (о.с.ч.), хлорид кобальта ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – товарные продукты.

Типичная методика сульфуризации: в стеклянной колбе расплавляли навеску серы, при перемешивании последовательно добавляли 1% $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и навеску ПБВЭ. Реакционную смесь (прозрачную однородную смолу) нагревали при заданной температуре. По истечении времени реакции и охлаждения полимеры с низкой степенью сульфуризации выделяли из полученной двухфазной реакционной смеси (твердая сплавленная сера и смола), растворяя смолу в диэтиловом эфире и декантируя растворы. Диэтиловый эфир испаряли, полученные темные густые смолы сушили в вакууме (400 Па, 90°C) до постоянной массы и анализировали (таблица).

Образцы высокой степени сульфуризации (черные каучуки или блоки) измельчали, отмывали от не вступившей в реакцию серы, экстрагируя кипящим толуолом в аппарате Сокслета в течение 8–10 ч, высушивали до постоянной массы и анализировали (таблица).

Жидкие продукты реакции конденсировали, проводя реакцию в цельнопаянном стеклянном приборе с отводом для сбора конденсата.

Условия реакции и свойства полимеров также представлены в таблице.

Условия реакции ПБВЭ с элементной серой (катализатор – 1 мас. % $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Обозначение образца	Содержание серы в реакционной смеси, мас. %	$T, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Выход*, %	Найдено, %			Продукт**
					C	H	S	
S2	25	145	3	95	66.5	10.9	4.4	Смола (7600)
S3	55	145	7	87	65.9	10.8	7.2	Эластичный материал
S5	30	145	7	93	67.9	10.4	4.9	Смола (8300)
S7	55	145	3	92	66.5	10.9	5.0	Смола (8700)
S8	80	175	7	81	29.6	7.3	45.5	Эластичный материал
S9	80	210	9	75	27.5	5.9	50.7	Черный порошок
S10	60	220	7	67	36.5	3.7	54.6	То же
S11	70	175	9	84	30.9	7.9	48.4	»
S12	80	260	9	49	37.7	3.4	55.6	»
S14	80	235	5	58	40.9	1.8	53.1	»
S15	80	300	4	43	38.4	1.9	56.7	»

* По отношению к массе ПБВЭ ($M = 2800$).

** В скобках указана ММ.

ММ полимеров определяли изопиестическим методом в бензole [13].

ИК-спектры регистрировали на приборах "Bruker IFS 25" в микрослое или в таблетках с KBr.

Спектры ЭПР твердых порошков снимали при комнатной температуре на спектрометре SE/X-2547 ("Радиопан", Польша).

Масс-спектры записывали на хромато-масс-спектрометре LKB 2091, энергия ионизации 60 эВ, капиллярная колонка длиной 38 м, фаза SB-5, изотермический режим, температура колонки 40°С, температура источника 200°С.

В электрохимических экспериментах использовали тонкослойные двухэлектродные ячейки пуговичного типа с катодом из алюминия (1.5 cm^2), покрытым углеродом и композицией из сульфирированного ПБВЭ (S9, таблица), активированного углем и полизтиленоксида в массовом соотношении 50:35:15 и литиевым анодом. В качестве сепаратора использовали пористый полипропилен. Электролитом служил 0.75 М раствор $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ в смеси 1,2-диметоксистана и 1,3-диоксолана (1:1). Циклические вольтамперограммы получали при скорости развертки потенциала 1 мВ/с в области

потенциалов 1.25–3.0 В с использованием потенциостата ПИ-50-1 и двухкоординатного самописца ПДА.

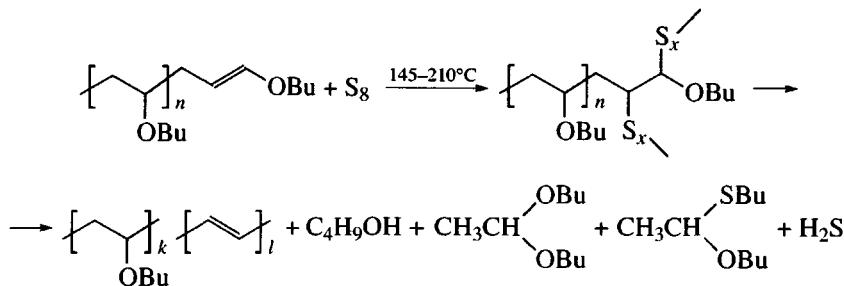
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью синтеза полимеров с разной степенью сульфуризации, различающихся по физико-химическим свойствам, реакцию ПБВЭ с элементной серой изучали в интервале 145–300°С при различном соотношении реагентов.

Установлено, что ПБВЭ ($M = 2800$) реагирует с серой в присутствии каталитических количеств $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (таблица). При этом сера входит в структуру макромолекул и не удаляется при пересаждении образцов ПБВЭ или отмывании горячим бензолом в аппарате Сокслета. Степень сульфуризации ПБВЭ зависит от температуры реакции и содержания серы в реакционной смеси. С ростом степени сульфуризации увеличивается ММ модифицированных полимеров, их консистенция изменяется от коричневых густых растворимых смол до эластичных нерастворимых материалов, далее до черных порошков с металлическим блеском (таблица).

Можно предположить, что на первой стадии реакции сера присоединяется по двойным связям ПБВЭ, присутствующим в полимере вследствие специфических процессов обрыва и передачи це-

пи в процессе катионной полимеризации [5]. В отличие от широко известных процессов модификации полимерных материалов, когда относительно небольшие количества серы (исключение – эбониты) присоединяются к ненасыщенным участкам цепи [14], в данном случае следующие этапы сульфуризации ПБВЭ сопровождаются его дегидрированием, выделением сероводорода и встраиванием серы в макромолекулу:



($k + l = n$).

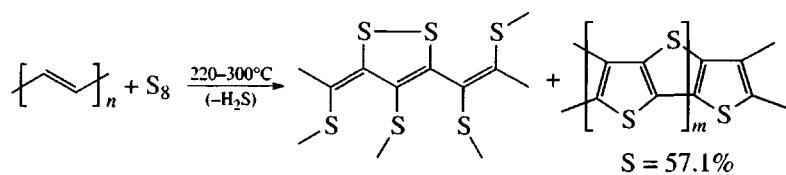
Предложенный маршрут подтверждают результаты анализа продуктов реакции методами ГЖХ, масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

Жидкие продукты сульфуризации ПБВЭ улавливали, проводя специальный эксперимент. Методами ГЖХ и масс-спектрометрии в конденсате доказано присутствие 1,1-бис-бутоксиэтана (4.19%), бутанола (85.19%), 1-бутокси-1-бутилтиоэтана (8.73%) и растворенного сероводорода.

ИК-спектры отражают структурные изменения ПБВЭ, происходящие при сульфуризации. В хорошо разрешенном ИК-спектре исходного ПБВЭ присутствуют сильные полосы поглощения 2957, 2931, 2867 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$, ν_{CH_2}); 1463, 1432, 1376 cm^{-1} (ω_{CH_2}); очень сильная полоса 1092 cm^{-1}

($\nu_{\text{C-O-C}}$); слабые полосы 801, 737 cm^{-1} ($\omega_{\text{C-H}}$). При сульфуризации спектры полимеров существенно изменяются: появляется высокий фон, все полосы уширяются, резко понижается интенсивность полос 2957–2931, 2867 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$, ν_{CH_2}), фиксируются слабые полосы 738 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=S}}$); 580 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-S}}$); 466 cm^{-1} ($\nu_{\text{S-S}}$). В результате отщепления бутанола от макромолекул резко падает интенсивность полосы эфирной группы (1092 cm^{-1}) и возникают полосы $-\text{C}=\text{C}-$ (1633 cm^{-1}) [15, 16].

Сформированные на ранних стадиях блоки полиацилена при нагревании выше 210°C сульфурируются, выделяя сероводород и образуя черные блестящие парамагнитные продукты с содержанием серы до 56.7% (таблица). Элементный анализ, ИК-спектры полученных полимеров соответствуют политиенотиофеновым структурам [8, 12].



В образцах полимеров с высоким содержанием серы на фоне сплошного поглощения фиксируются слабые по интенсивности полосы поглощения в диапазоне 3434–468 cm^{-1} . Наиболее выражены максимумы поглощения в области 1020–790 cm^{-1} , которые можно отнести к внеплоскост-

ным деформационным колебаниям остаточных С–Н в полиядерных ароматических соединениях [15, 16]. Другая слабо выраженная группа полос находится в области 1640–1200 cm^{-1} (1637, 1518, 1402, 1286, 1205 cm^{-1}). Высокочастотные полосы 1600–1400 cm^{-1} , по-видимому, относятся к колеба-

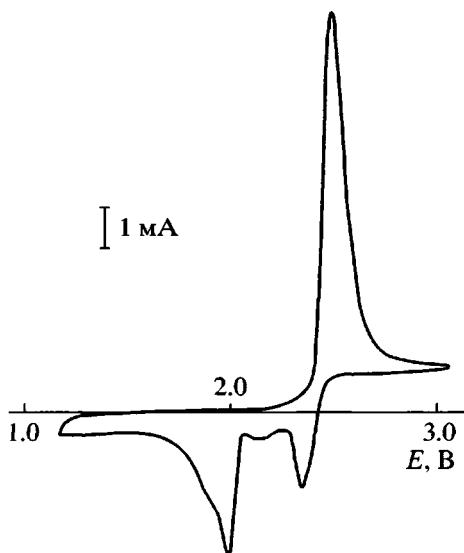


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма катода на основе сульфурированного ПБВЭ (образец S9, пятый цикл). Скорость развертки потенциала 1 мВ/с относительно Li/Li^+ .

ниям скелета конденсированных политиофено- вых структур, а низкочастотные ($1300\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$) – к плоскостным колебаниям концевых связей C–H [15, 16]. Слабое поглощение в области 470 , 577 см^{-1} может быть отнесено к связи C–S в поликонденсированных тиофеновых структурах [15, 16].

Образцы ПБВЭ с высоким содержанием серы (S12, S14) парамагнитны. Спектры ЭПР исследованных образцов представляют собой узкие практические симметричные синглеты, концентрация парамагнитных центров $N = 7.8 \times 10^{18}$, 1.8×10^{19} спин/г, $\Delta H = 3.1$, 3.3 Э , величины g -факторов – 2.0045 , 2.0067 (S12, S14 соответственно).

Методом циклической вольтамперометрии изучали их энергоемкость и циклируемость в ли-тиевых элементах дисковой конструкции.

На циклической вольтамперограмме образца S9 с содержанием серы 50.7% (рис. 1) наблюдаются два катодных пика при потенциалах 2.36 и 2.0 В и один анодный при 2.5 В, характерных как для элементной серы, так и для полимеров с полисульфидными звеньями [9–11, 17]. Удельная разрядная емкость катодов составляет 395 и 299 мА ч/г для 1 и 3 циклов соответственно. Эти электрохимические характеристики близки к полученным ранее для сульфурированных полидиэтилсиликсана, полиэтилена, полистирола, поливинилипиридина [7–12], что подтвержда-

ет перспективность применения сульфурированного ПБВЭ в качестве активного катодного материала в современных литиевых аккумуляторах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tedeschi R.J. // Encyclopedia of Physical Science and Technology. New York: Acad. Press, 1992. V. 1. P. 63.
2. Академик А.Е. Фаворский. Избранные труды / Под ред. Данилова С.Н., Домнина Н.А., Фаворской Т.А. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1963.
3. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Вильнюс: Вильгис, 1993. Т. 2.
4. Трофимов Б.А. // Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1992. Т. 3. С. 617.
5. Трофимов Б.А., Морозова Л.В., Михалева А.И., Маркова М.В. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 119.
6. Трофимов Б.А., Морозова Л.В., Татаринова И.В., Хилько М.Я., Иванова Н.И., Михалева А.И., Skotheim T.A. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 11. С. 2048.
7. Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Андриянкова Л.В., Малькина А.Г., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Вакульская Т.И., Ковалев И.П., Михайлик Ю.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 3. С. 462.
8. Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Стоянов Е.С., Ковалев И.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 5. С. 865.
9. Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Вакульская Т.И., Ковалев И.П., Михайлик Ю.В., Богуславский Л.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 5. С. 872.
10. Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Вакульская Т.И., Клыба Л.В., Стоянов Е.С., Ковалев И.П., Михайлик Ю.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 2. С. 245.
11. Трофимов Б.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Родионова И.В., Вакульская Т.И., Клыба Л.В., Стоянов Е.С., Скотгейм Т.А., Михайлик Ю.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. № 2. С. 269.
12. Трофимов Б.А., Васильцов А.М., Петрова О.В., Михалева А.И., Мячина Г.Ф., Коржова С.А.,

- Скотгейм Т.А., Михайлик Ю.В., Вакульская Т.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. № 9. С. 1569.*
13. *Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров.* М.: Мир, 1983. Т. 1. С. 104.
14. *Воронков М.Г., Вязанкин Н.С., Дерягина Э.Н., Нахманович А.С., Усов В.А. Реакции серы с органическими соединениями.* Новосибирск: Наука, 1979.
15. *Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия.* М.: Мир, 1982.
16. *Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений.* М.: Мир, 1977.
17. *Jeon B.H., Yeon J.H., Kim K.M., Chung I.J. // J. Power Sources. 2002. № 109. P. 89.*

Interaction of Poly(butyl vinyl ether) with Elementary Sulfur

L. V. Morozova*, A. I. Mikhaleva*, I. V. Tatarinova*, G. F. Myachina*,
T. A. Skotheim**, T. V. Mamaseva*, and B. A. Trofimov*

*Favorskii Institute of Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia

**Intex, 7080 Cathedral Rock Pl., Tucson, AZ 85718, USA

Abstract—The interaction of poly(butyl vinyl ether) with elementary sulfur upon heating to 145–300°C in the presence of catalytic quantities of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is shown to be accompanied by dehydrogenation of the polymer and step-by-step incorporation of sulfur into the polymer chain, followed by formation of, first, polyacetylene and, then, polythienothiophene structures.