

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1967

Том (A) IX

№ 6

УДК 678.745:678.01.53/54

ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИМЕРА ВИНИЛЭТИЛСУЛЬФИДА  
И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

*A. B. Свиридова, Е. Н. Прилежаева*

В последнее время все большее внимание уделяется синтезу макромолекул с различными реакционными группами, что открывает широкие возможности модификации полученных полимеров. В частности, способность макромолекул к химическим реакциям используется для синтеза новых высокомолекулярных соединений, получение которых из мономеров связано с определенными трудностями. Вопрос о глубине и направленности полимераналогичных реакций имеет большой теоретический и практический интерес [1—3].

Эта работа посвящена исследованию реакции окисления полимера винилэтилсульфида (ПВЭС) для получения физиологически активных веществ. Из литературных данных известно [4], что низкомолекулярные соединения общей формулы  $RSOR'$  и  $RSSOR'$  (где R — не содержащие галоида алкилы, циклоалкилы, арилы, алкиларилы) могут быть применены в качестве дефолиантов. Однако физиологическая активность низкомолекулярных веществ часто понижается из-за их высокой растворимости в воде и летучести. Получение полимерных продуктов, обладающих физиологической активностью и свободных от указанных выше недостатков представляет поэтому несомненный интерес.

ПВЭС получали радикальной полимеризацией в блоке. Полимеризация винилэтилсульфида (ВЭС) как в ионных, так и радикальных условиях была изучена ранее [5], но в условиях радикальной полимеризации выход полимера был недостаточно высок, а продолжительность полимеризации — велика. Мы улучшили степень очистки мономера тщательным фракционированием на колонке и увеличили концентрацию динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) до 1 мол.% по отношению к мономеру. Это привело к значительному увеличению скорости полимеризации без уменьшения молекулярного веса полимера. Сравнительные данные приведены в табл. 1.

Окисление полимера проводили в растворе в ацетоне концентрированной перекисью водорода. Продолжительность окисления, которую контролировали по исчезновению реакции на перекиси, составляет 10—12 дней. Полукинетические данные, полученные титрованием непрореагировавшей перекиси водорода, показывают, что до 70%  $H_2O_2$  вступает в реакцию в первые сутки; в следующие дни идет дальнейшее окисление полимера. Такая низкая скорость реакции может быть связана как со стericескими затруднениями, так и с возможностью образования перекисей ацетона [6], обладающих большой бризантной силой. Однако проведение окисления в других средах не представляется возможным вследствие гетерогенности. Варьируя количество окислителя, можно получить полимеры с различным содержанием сульфоксидных групп и тем самым из-

менять свойства полимера, в частности, его растворимость: сульфидные полимеры не растворяются в воде, а сульфоксидные — в воде хорошо растворимы. Было проведено окисление с использованием 0,1; 0,25; 0,50 и 1 моля перекиси в расчете на мономерное звено полимера, что позволяло теоретически окислить соответственно 10, 25, 50 и 100 % сульфидных групп

Таблица 1  
Полимеризация ВЭС

Количество ДАК	Время полимеризации, часы	Выход, %	Мол. вес
0,2 вес. %	48	44,6 [3]	—
0,2 вес. %	100	65 [3]	20000*
1 мол. %	7	42,7	—
1 мол. %	14	83,0	—
1 мол. %	20	95,0	21000* 28000**

\* Молекулярный вес определили титрованием концевых групп по методике [5]. \*\* Молекулярный вес определили ультрацентрифугированием.

$M = 49\,000$ ), показывают, что окисление идет только по сульфидной сере, не сопровождаясь деструкцией полимера. Причиной большей величины молекулярного веса окисленного полимера по сравнению с рассчитанным из условий окисления является, очевидно, сильное межмолекулярное взаимодействие за счет образования водородных связей. ИК-спектры окисленных полимеров показали, что при исчерпывающем окислении наряду с сульфоксидными образуются также и сульфонные группы в количестве 20–25% и, следовательно, эквимольное количество сульфидных групп остается неокисленным. При меньших степенях окисления реакция протекает только с образованием сульфоксидной серы (см. рис. 1). Образование сульфонных групп в полимере легко объяснить, если учесть, что даже при окислении низкомолекулярных сульфидов реакцию очень трудно остановить на стадии образования сульфоксидов, и всегда имеется возможность образования смеси продуктов. В полимере накладываются еще и стерические препятствия, затрудняющие подход окислителя к некоторым сульфидным группам, что приводит к дальнейшему окислению доступных сульфоксидных групп до сульфонных.

Количественное определение сульфоксидной серы (см. табл. 2) было проведено методом потенциометрического титрования хлорной кислотой

до сульфоксидных. В зависимости от степени окисления полученные полимеры имели различную консистенцию, начиная от аморфных, слегка окрашенных в желтый цвет порошков при исчерпывающем окислении (эквимольное количество перекиси) до вязких жидкостей при низких степенях окисления. Измерения вязкости и молекулярного веса исходного полимера ( $[\eta] = 0,123$ ;  $M = 28\,000$ ) и полимера, полученного при исчерпывающем окислении ( $[\eta] = 0,176$ ;

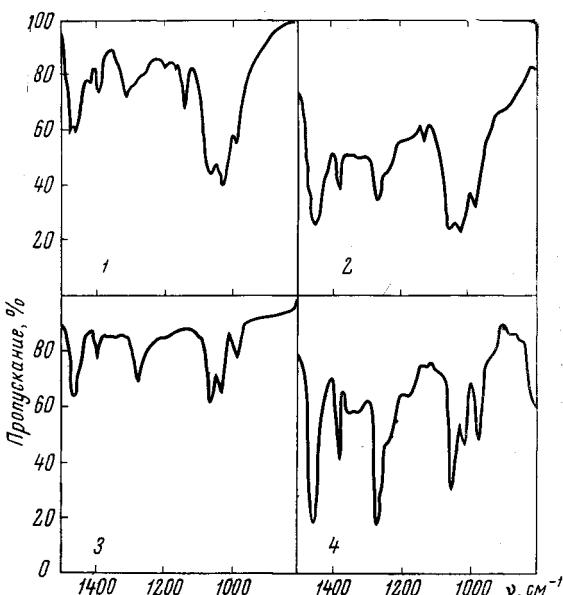


Рис. 1. ИК-спектры полимеров, полученных при окислении:

1 — 1 молем  $H_2O_2$  в расчете на мономерное звено;  
2 — 0,5 моля  $H_2O_2$ ; 3 — 0,25 моля  $H_2O_2$ ; 4 — 0,10 моля  $H_2O_2$

в уксусном ангидриде, разработанным ранее [7, 8], применительно к низкомолекулярным соединениям. Несмотря на то, что найденное содержание общей серы хорошо совпадает с вычисленным из условий окисления, метод потенциометрического титрования дает хорошие результаты только для полимеров, где окислено не менее 50% сульфидных групп, если учесть, что при исчерпывающем окислении образуется, как упомянуто выше, 20—25% сульфоновых групп. Для полимеров с более низкой степенью окисления было найдено неожиданно значительно большее коли-

Таблица 2

Количественное определение сульфоксидной серы

Количество окислителя, моли на мономерное звено	Содержание сульфоксидной серы, вес. %		Содержание общей серы, %	
	вычислено *	найдено	вычислено *	найдено
1	30,78	16,53	30,78	30,92
0,5	16,67	16,80	33,34	33,33
0,25	8,7	11,7	34,78	33,34
0,1	3,55	6,20	—	—

\* На основании количества взятого окислителя.

чество сульфоксидных групп, чем рассчитано. Отсутствие качественной реакции [9] и полосы, характерной для сульфоксидной группы в ИК-спектре исходного полимера, свидетельствует о том, что последний не мог явиться источником избыточных сульфоксидных групп. Возможность их образования путем автоокисления была также исключена.

Такое превышение количества связанной  $\text{HClO}_4$  по сравнению с наличным количеством сульфоксидных групп, вероятно, можно объяснить тем, что сульфидная сера в полимере, содержащем сульфоксидные группы, начинает проявлять основные свойства. Тогда она приобретает способность давать комплексы с  $\text{HClO}_4$ , хотя такого явления не наблюдается в случае низкомолекулярных аналогов, например в 1-этилсульфинил-2-этилтиоэтане  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ . Возможно, вследствие большой локальной концентрации сульфидных групп в полимерном клубке в образовании комплексов с молекулой хлорной кислоты могут принимать участие несколько сульфидных групп одновременно. Вероятность образования таких комплексов будет определяться возможностью образования циклов.

В литературе [1—3] имеется много примеров, демонстрирующих повышенную реакционную способность полимеров по сравнению с низкомолекулярными аналогами, что объясняется как возможностью кооперативного действия, так и высокой локальной концентрацией реакционноспособных групп, связанных с полимерной цепочкой. Так, Моравец [3] при спектроскопическом исследовании образования хелатных соединений меди с полимерами, содержащими  $\alpha$ -аминокислоту в боковой цепи, для некоторых полимерных хелатов обнаружил, что сумма рассчитанной концентрации моно- и дихелатов превышает стехиометрическую концентрацию меди, тогда как ничего подобного не наблюдается в случае их низкомолекулярных аналогов. Это явление он объяснил возможностью образования более высокоадсорбированных комплексов с полимерными кислотами, когда наименьший возможный размер кольца составляет 20 атомов. Позже [2] тот же автор, изучая взаимодействие полимерных и низкомолекулярных дикарбоновых кислот с  $\alpha$ -бромацетамидом, нашел, что скорость реакции значительно выше в случае полимерных кислот. Такое различие в поведении кислот объясняется возможностью кооперативного эффекта в реакции с полимерными кислотами и отсутствием его в случае дикар-

боновых кислот (например с глутаровой). В последнем случае в переходном состоянии должен образоваться 10-членный цикл, существование которого мало вероятно. В полимерном клубке в районе очень высокой местной концентрации карбоксилата, хотя вероятность образования хелата с каким-нибудь данным карбоксилатом и мала, общая агрегативная вероятность хелатообразования остается высокой.

Кривые титрования (см. рис. 2) дают некоторое представление о конформациях исходного и полученных полимеров. Казалось бы, чем больше сульфоксидных групп в полимере, тем больше должна быть его основность и тем резче должен быть скачок потенциала. Однако мы наблюдаем

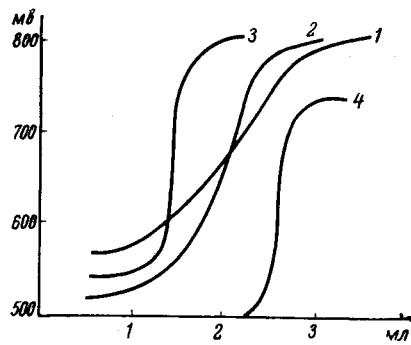


Рис. 2. Кривые титрования полимеров, полученных при окислении:

1 — 1 моль  $\text{H}_2\text{O}_2$  в расчете на мономерное звено; 2 — 0,5 моля  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 3 — 0,25 моля  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 4 — 0,1 моля  $\text{H}_2\text{O}_2$

обратную зависимость. Такое явление можно объяснить, если учесть возможные конформации полимерной цепи. Очевидно, на сегменты полимера, содержащего сульфоксидные группы в растворе в уксусном ангидриде, действуют, с одной стороны, силы отталкивания между сульфоксидными группами, с другой,— силы притяжения за счет возможного образования водородных связей типа  $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}=\text{S}$ . В полимерах, содержащих большое количество сульфоксидных групп, силы отталкивания превалируют, и полимерная цепочка развертывается, так что можно предположить высоко растянутую конформацию. Следовательно, локальная концентрация сульфоксидной серы внутри полимерного клубка уменьшается.

шается, что влечет за собой и уменьшение основности. С уменьшением количества сульфоксидных групп силы отталкивания перестают играть существенную роль; полимерная цепь закручивается и несмотря на то, что абсолютное количество сульфоксидных групп мало, их концентрация в полимерном клубке становится значительной — отсюда резкий скачок потенциала. О клубкообразной конформации цепи полимера, содержащего небольшое количество сульфоксидных групп, свидетельствует и большое изменение потенциала сразу же после добавления очередной капли  $\text{HClO}_4$ , величина которого затем уменьшается, что обусловлено временем, необходимым для диффузии  $\text{HClO}_4$  к сульфоксидным группам.

Предварительные испытания, проведенные во Всесоюзном институте защиты растений (ВАСХНИЛ), показали, что все окисленные полимеры не обладают гербицидной активностью, в то время как полимер, полученный при исчерпывающем окислении, обладает некоторыми фунгицидными свойствами: после обработки семян пшеницы, пораженных пыльной головней, 0,1%-ным раствором препарата существенно понижался процент заболевания и увеличивалась в 3 раза урожайность пшеницы.

### Экспериментальная часть

ПВЭС получали полимеризацией ВЭС (т. кип. 92°,  $n_{D}^{20}$  1,4756), чистоту которого контролировали методами газо-жидкостной и тонкослойной хроматографии. Анализ ВЭС проведен на хроматографе типа ЛХУ-5 с колонкой из нержавеющей стали длиной 2 м, диаметром 4 мм, наполненной 10% полизтиленгликольсукината на хромосорбе W, при 79—80° и скорости газа-носителя (гелия) 35—40 мл/мин. Тонкослойная хроматография была выполнена на незакрепленном слое  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , второй степени активности в бензоле, проявитель — пары йода,  $R_f = 0,53$ . Полимеризацию проводили в блоке в атмосфере азота под действием 1 мол.% ДАК при 60°. Полученный полимер очищали неоднократными переосаждениями из ацетонового раствора метанолом и сушили в вакууме  $10^{-2}$  мм до постоянного веса.

Найдено, %: С 54,70; Н 9,22; S 36,20.  
C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S. Вычислено, %: С 54,48; Н 9,14; S 36,38

Окисление полимера проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, холодильником капельной воронкой и газоподводящей трубкой. 5 г полимера растворяли в смеси 45 мл ацетона и 5 мл бензола, охлаждали ледяной водой и добавляли рассчитанное количество концентрированной (~ 90%-ной) перекиси водорода с такой скоростью, чтобы температура не превышала +3°. По добавлении всего количества перекиси реакционную смесь перемешивали при +3° в течение 5–6 час., а затем при комнатной температуре в течение нескольких суток до отрицательной реакции на перекись. От полимера отгоняли растворитель и сушили в вакууме 10<sup>-2</sup> мм до постоянного веса. Все операции проводили в токе азота.

Вязкость исходного и окисленного полимеров определяли в бензиловом спирте при 20 ± 0,01%; молекулярные веса полимеров определяли методом ультрацентрифугирования при 20° и концентрации полимера 1 вес.%. Для окисленного полимера в качестве растворителя использовали метанол, для исходного ПВЭС – бензол. Титрование проводили по методике, разработанной ранее [7, 8].

## Выводы

1. Изучено окисление полимера винилэтилсульфида концентрированной перекисью водорода. Получены полимеры с различным содержанием сульфоксидных групп.

2. Установлено, что окисление не сопровождается деструкцией полимера.

3. ИК-спектроскопией показано, что при глубоких степенях окисления паряду с сульфоксидными образуются и сульфонные группы.

4. Проведено количественное определение сульфоксидных групп методом потенциометрического титрования. Для полимеров с низкой степенью окисления найдено значительно большее количество сульфоксидных групп, чем рассчитано из условий окисления. Высказано предположение, что сульфидная сера в полимере проявляет основные свойства.

5. При исчерпывающем окислении получен полимер, обладающий некоторой физиологической активностью.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского

Поступила в редакцию  
16 V 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Smets, Angew. Chem., 74, 337, 1962.
2. H. Landenheim, H. Morawetz, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4860, 1959.
3. H. Morawetz, E. Sammak, J. Phys. Chem., 61, 1357, 1957.
4. Пат. США 2654667; РЖХим, 1954, 36512.
5. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прileжава, В. М. Караваева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 621; Изв. высш. учебн. завед., Химия и химич. технология, 1959, 761.
6. В. Карножицкий, Органические перекиси, Изд. иностр. лит., 1961, стр. 71.
7. D. C. Wimer, Analyt. Chem., 30, 2060, 1958.
8. Е. Н. Караполова, Г. Д. Гальперин, Нефтехимия, 1, 333, 1961.
9. Е. Н. Караполова, Г. Д. Гальперин, Ж. общ. химии, 29, 3033, 1959.

## OXIDATION OF POLYVINYLETHYLSULPHIDE AND PROPERTIES OF THE POLYMER OBTAINED

A. V. Sviridova, E. N. Prilezhaeva

### Summary

By means of polyvinylethylsulphide oxidation the polymers with different sulphoxide groups content depending on the amount of used hydrogen peroxide have been obtained. At high oxidation degrees as shown by means of IR-spectra besides with sulphoxide sulphone groups have been formed. The oxidation is not accompanied by degradation. The polymers behaviour has been studied.