

СИНТЕЗ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ТИОАЛКИЛДИАКРИЛАТОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

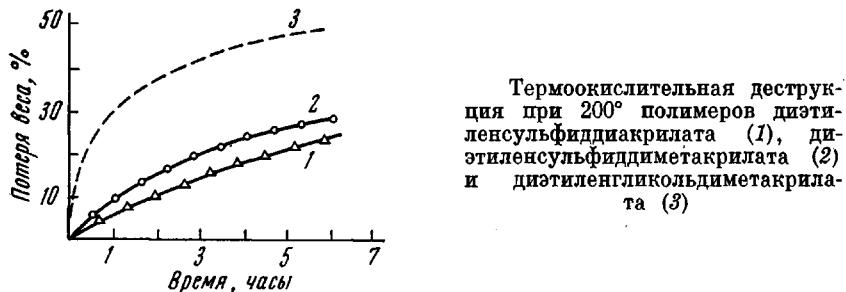
A. A. Берлин, A. M. Рабиа

В последнее время возрос интерес к полимерным веществам, содержащим сульфидные группы в цепях макромолекул [1, 2]. Наличие связей C—S в таких полимерах позволяет увеличить температурный интервал высокомодулярных свойств, повысить термоокислительную стабильность, маслостойкость и ряд прочностных характеристик полимерных материалов. Из числа серосодержащих полимеров особый интерес представляют политиоалкилакрилаты и политиоалкилметакрилаты [3–6]—эластомеры или стеклообразные вещества, сочетающие свойственную акрилатам прозрачность и атмосферостойкость с повышенной термоокислительной стабильностью.

Данная работа посвящена синтезу алкилакрилатов при нуклеофильном замещении атома хлора в хлорпроизводных алкилакриатах на сульфидные или полисульфидные радикалы при их взаимодействии с Na_2S_x ($x = 1 – 4$), исследованию свойств и полимеризации полученных мономеров.

Экспериментальная часть

Синтез диакрилатдиэтиленсульфида (АЭС) и диметакрилатдиэтиленсульфида (МЭС) осуществляли путем взаимодействия β -хлорэтилакриата (или метакрилата) с Na_2S в среде диметилформамида (ДМФА) или в водно-спиртовой смеси. Соотношение исходных компонентов составляло 1 моль Na_2S на 2,2 моля β -хлорэтилакрилата или метакрилата.



В трехгорной колбе, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником, растворяли в воде при 50° 0,5 моля Na_2S , затем добавляли ДМФА или этиловый спирт в количестве, равном взятому в реакцию β -хлорэтилакрилата или метакрилата (1,1 моля).

Для ингибирования полимеризации в стадии синтеза к реакционной смеси добавляли 1% (от веса хлорэтилакрилата) гидрохинона. Введение β -хлорэтилакрилата или метакрилата к водно-спиртовому раствору сульфида натрия проводили в течение 1 часа при 70°. После добавления последней порции β -хлорэтилакрилата смесь нагревали еще 2 часа при этой же температуре.

После окончания процесса реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и добавляли толуол, промывали насыщенным водным раствором NaCl , а затем 5%-ным раствором NaHCO_3 для удаления гидрохинона. Отмывку от соды производили насыщенным водным раствором NaCl .

После высыпивания толуольного раствора над безводным Na_2SO_4 его очищали пропусканием через активированную (нагревание до 450°) хроматографическую окись алюминия. Синтезированные мономеры выделяли вакуум-ректификацией или (в случае ди- и тетрасульфидов) — отгонкой непрореагированного β -хлорэтилакрилата (или метакрилата) и толуола.

Синтез и очистку диакриловых (АЭДС) и диметакриловых эфиров диэтилендисульфида (МЭДС) и диэтилентетрасульфидов (АЭТС и МЭТС) осуществляли по описанной методике с тем отличием, что вместо Na_2S использовали Na_2S_2 и Na_2S_4 , полученные взаимодействием 50%-ного водного раствора Na_2S с серой [7].

Основные физико-химические характеристики тиоалкилакрилатов ($\text{CH}_2 = \text{CRCOOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}_x$

R	x	Обозначение	Ткип, °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Эфирное число *, мг КОН/г	MR_D^*	Мол. вес * (приоскопи- чески)	Состав *, %		
									C	H	S
H	1	АЭС	150—156/3 мм	1,118	1,4880	520 565	59,2 58,44	260 230	52,0 52,2	6,11 6,09	13,54 13,91
CH ₃	1	МЭС	170—178/3 мм	1,101	1,4865	478 435	67,71 67,21	270 258	55,4 55,8	7,10 6,98	11,46 11,78
H	2	АЭДС **	—	1,285	1,5719	—	67,84 66,18	290 262	45,6 45,8	5,60 5,34	24,21 24,42
CH ₃	2	МЭДС **	—	1,22	1,5597	—	75,6 75,37	280 290	49,42 49,65	6,47 6,21	21,85 22,10
H	4	АЭТС **	—	1,34	1,5981	—	31,09 31,51	345 326	36,53 96,8	4,51 4,29	39,12 39,55
CH ₃	4	МЭТС **	—	1,308	1,5943	—	90,6 90,81	375 354	40,42 40,65	5,34 5,09	35,88 36,15
CH ₃	***		135/3 мм	1,069	1,4581	459 463	60,67 61,63	251 242	59,2 59,5	7,3 7,4	—

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

** При нагревании до 170—180° в вакууме 1—3 мм претерпевают частичное разложение, сопровождающееся выделением серы.

*** Диметакрилат дистилленгликоля.

Основные характеристики синтезированных соединений приведены в таблице. Термостабильность полимеров на основе полученных серосодержащих акрилатов и метакрилатов оценивали гравиметрически на автоматических самозаписывающих термовесах типа АТВ-2 конструкции ИХФ АН ССР в условиях термоокислительной деструкции на воздухе при 200°. Были испытаны полидиакрилат- и полидиметакрилатдиэтиленсульфиды, и для сравнения были испытаны также полидиметакрилат диэтиленгликоля в качестве кислородного аналога.

Из рисунка видно, что кислородный аналог значительно менее стабилен к термоокислительной деструкции (потеря веса 50% за 6 час.), чем серосодержащие аналоги (потери веса 25 и 30% соответственно).

Термомеханические свойства синтезированных полимеров определяли в условиях одноосного сжатия при постоянной нагрузке 1,6 кГ/см². При этом установлено, что температуры стекловапия T_g полученных полидиметакрилатдиэтиленсульфидов и полидиакрилатдиэтиленсульфидов равны 40 и 3° соответственно, т. е. являются более низкими, чем у соответствующих кислородных аналогов.

Обсуждение результатов

Взаимодействие сульфидов натрия с β -хлорэтилакрилатом или метакрилатом можно рассматривать как пример реакции нуклеофильного замещения.

Несмотря на то, что полярность водно-диметилформамидной среды (диэлектрическая постоянная $\epsilon = 37$) больше, чем водно-спиртовой ($\epsilon = 27,8$), выход в обеих средах одинаков. Очевидно, в этом случае активирующее влияние среды не реализуется. Это можно объяснить тем, что в случае проведения нуклеофильного замещения атома хлора в β -хлорэтилакрилате сульфидным или полисульфидным анионом, последние являются сильными нуклеофильными агентами (благодаря высокой электронной плотности на атоме серы).

В пользу вышесказанного свидетельствуют также данные [8] о влиянии малых добавок активаторов (КІ, КВг и др.), оказывающихся высокоеффективными в случае взаимодействия акрилатов и метакрилатов калия с дихлорэтаном. Оказалось, что такие добавки в случае взаимодействия β -хлорэтилакрилата или метакрилата с Na_2S_4 неэффективны. По-видимому, анион $(\text{S}_x\text{Na})^-$ является болееенным нуклеофильным агентом, чем I^- или Br^- . Поэтому скорость реакции замещения хлора в β -хлорэтилакрилате на серу превышает скорость его замещения на атомы брома или иода.

Обращает на себя внимание тот факт, что скорость реакции и выхода ди- и тетратиосоединений выше, чем для монотиосоединений.

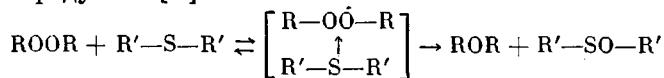
Акрилат Выход, %	АЭС 34,8	МЭС 32,3	АЭДС 39,5	МЭДС 37,3	АЭТС 45,9	МЭТС. 45,1
---------------------	-------------	-------------	--------------	--------------	--------------	---------------

Наблюдавшееся повышение выходов серосодержащих мономеров с увеличением числа атомов серы в анионе $(\text{S}_x\text{Na})^-$ указывает на возрастание их нуклеофильной активности. Можно предполагать, что такое повышение реакционноспособности в реакции нуклеофильного замещения обусловлено возрастающей электронной плотностью аниона $(\text{S}_x\text{Na})^-$. Высокая активность сульфидного аниона и разность в реакционноспособности атомов хлора в β -хлорэтилакрилате или β,β' -дихлордиэтиловом эфире явилась препятствием для осуществления синтеза α,ω -диакрилатолигоалкиленсульфидов путем конденсационной теломеризации дигалоидопроизводных с Na_2S с использованием в качестве телогенов калиевой соли акриловой или метакриловой кислоты, а также β -хлорэтилакрилата или метакрилата.

Оказалось, что во всех случаях проведения реакции при варьировании соотношения реагентов, среды, температуры, вместо ожидаемых продуктов образуются α,ω -дихлоролигоалкиленсульфиды.

Следует отметить, что перекисные соединения не инициируют полимеризацию всех синтезированных мономеров, что, по-видимому, связано

со способностью сульфидов реагировать с перекисями с образованием неактивных продуктов [9]



В связи с этим не ясен вопрос о причинах, обусловливающих полимеризацию тиоалкилакрилатов в эмульсии при применении в качестве инициаторов персульфатов. Каждущееся противоречие может быть устранено, если учесть, что в водных растворах существует персульфат-анион, не способный к образованию донорно-акцепторного комплекса с электронодонорной сульфидной серой и что сульфидная сера способна в этих условиях существовать в виде сульфонийкатаиона ($RSR + HOH \rightarrow [R-SH-R]^+OH^-$).

В пользу сказанного свидетельствуют данные ИК-спектров полимеров, полученные с применением персульфата натрия. Оказалось, что в них отсутствуют полосы в области 1050 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям сульфоксидной группы.

Выводы

1. Взаимодействием β -хлорэтилакрилата или метакрилата с сульфидом или полисульфидом натрия получены и охарактеризованы ранее не описанные диакриловые и диметакриловые эфиры диэтиленсульфидов, содержащие в молекуле от одного до четырех атомов серы.

2. При поликонденсации дихлорэтана и дихлордиэтилового эфира с сульфидом натрия, при использовании в качестве телогенов метакрилата калия или β -хлорэтилакрилата образования диакрилатолигоалкилена-сульфидов не наблюдается.

3. Полимеризация полученных мономеров в блоке перекисными соединениями не вызывается; в эмульсии в присутствии окислительно-восстановительной системы персульфат — бисульфид получены пространственно-сетчатые полимеры, обладающие более низкими температурами стеклования и большей термостойкостью по сравнению с их кислородными аналогами.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
2. А. М. Рабиа, Диссертация, 1966.
3. К. Mc-Curdy, I. Prager, J. Polymer Sci, A2, 1185, 1964.
4. I. Prager, K. Mc-Curdy, C. Pahman, J. Polymer Sci, A2, 1941, 1964.
5. А. А. Берлин, Н. В. Варламова, О. Г. Сельская, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., 8, 1733, 1966.
6. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, В. Г. Шашкова, О. Г. Сельская, Пласт. массы, 1971, № 1, 15.
7. E. Diversand, T. Shimidsu, J. Chem. Soc., 45, 275, 1884.
8. А. А. Берлин, А. М. Рабиа, Ж. органич. химии, 2, 73, 1966.
9. K. U. Ingold, Chem. Revs., 61, 563, 1961.

УДК 541.64 : 547 (424+82)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И N-ВИНИЛТИОПИРРОЛИДОНА С ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИМЕТАКРИЛАТОМ

В. В. Коршак, Л. Б. Зубакова, Л. Я. Никифорова

Рядом авторов исследована сополимеризация N-винилпирролидона (N-ВП) и N-винилтиопирролидона (N-ВТП) с различными винильными и аллильными мономерами: стиролом, метилметакрилатом, винилхлоридом,