

УДК 541.64:547.315.3

**ПОЛИСУЛЬФОНЫ НА ОСНОВЕ ПИПЕРИЛЕНА  
И ДВУОКИСИ СЕРЫ**

**Леплянин Г. В., Воробьева А. И., Сысоева Л. Б.,  
Васильева Е. В.**

Исследована сополимеризация пиперилена с двуокисью серы. Показано, что состав образующегося полисульфона при полимеризации в массе не зависит от температуры реакции (в пределах 268—363 К), соотношения мономеров в исходной смеси и соответствует равномольному соотношению звеньев пиперилена и двуокиси серы. Температурная зависимость скорости реакции носит экстремальный характер с максимумом при 323 К. Максимальная скорость реакции при указанной температуре наблюдается при эквимольном соотношении мономеров. Присоединение двуокиси серы к пиперилену происходит в 1,4-положение с образованием *транс*-структур. В присутствии электронодонорных передатчиков цепи образуются олигомерные полисульфоны с  $M=1000-1500$ . Исследована структура и некоторые свойства полисульфонов.

Полисульфоны, содержащие кратные связи, на основе диеновых соединений и двуокиси серы представляют определенный интерес, так как могут быть использованы, например, в качестве пленкообразователей, а также в качестве промежуточных соединений при синтезе полифункциональных полимерных соединений. Кинетические закономерности процессов сополимеризации диенов с двуокисью серы практически не изучены.

В настоящей работе приведены результаты исследований кинетики сополимеризации пиперилена с двуокисью серы, структуры образующихся сополимеров и некоторые их свойства.

Пиперилен, состоящий из 60% *транс*- и 40% *цис*-формы сушили хлористым кальцием и перегоняли; для полимеризации использовали фракцию с т.кип. 315—316 К/101,3 кПа,  $n_D^{20}$  1,4327; характерные полосы в ИК-спектре 675, 730  $см^{-1}$  (*цис*-C=C), 965  $см^{-1}$  (*транс*-C=C), 780, 910, 1005  $см^{-1}$  (CH<sub>2</sub>=CHR).

*Цис*- и *транс*-пиперилен получали по известным методикам [1]. *Цис*-пиперилен: т.кип. 316 К/101,3 кПа,  $n_D^{20}$  1,4350; характерные полосы в ИК-спектре 675, 730, 780 и 910  $см^{-1}$ . *Транс*-пиперилен: т.кип. 314,5 К/101,3 кПа,  $n_D^{20}$  1,4308; характерные полосы в спектре 965, 780, 910 и 1005  $см^{-1}$ .

Двуокись серы сушили пропуская через колонку, заполненную свежепрокаленным хлористым кальцием.

Метакриловую кислоту (МАК) и акрилонитрил (АН) сушили безводным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракции: МАК — т.кип. 317,5 К/0,27 кПа,  $n_D^{20}$  1,4315; АН — т.кип. 350 К/101,3 кПа,  $n_D^{20}$  1,3911.

ММА, стирол, винилацетат (ВА) очищали по обычным методикам [2], сушили и перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракции: ММА — т.кип. 319 К/13,3 кПа,  $n_D^{20}$  1,4130; стирол — т.кип. 315 К/1,6 кПа,  $n_D^{20}$  1,5465; ВА — т.кип. 346 К/101,3 кПа,  $n_D^{20}$  1,3958.

Триэтиламин (ТЭА) квалификации ч. сушили безводным хлористым кальцием и перегоняли; использовали фракцию с т.кип. 362 К/101,3 кПа.

Додецилмеркаптан, дибутилсульфид и растворители использовали квалификации ч. и х.ч., все указанные соединения имели табличные характеристики.

Сополимеризацию проводили в автоклаве из нержавеющей стали по следующей методике. Необходимое количество двуокиси серы набирали в автоклав переконденсацией; охлаждающим агентом служил жидкий азот. Далее в охлажденный автоклав приливали необходимое количество мономеров, закрывали и проводили полимеризацию при выбранной температуре. Через определенный промежуток времени полимер осаждали и очищали переосаждением из раствора ДМФА в диэтиловый эфир.

Олигомерные полисульфоны очищали отгонкой под вакуумом непрореагировавших мономеров, передатчика цепи и образовавшегося в качестве побочного продукта 2-метилсульфолен-3 и последующей промывкой метиловым спиртом.

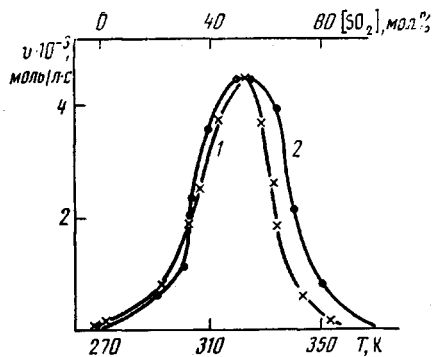


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации пиперилена с двуокисью серы в массе в отсутствие инициатора: от температуры (1) и от соотношения мономеров (2). 1 — пиперилен :  $\text{SO}_2 = 1 : 1$ , 2 —  $T = 323 \text{ K}$

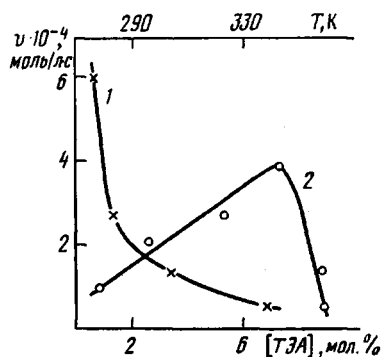


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости образования олигомерного полисульфона от содержания ТЭА (1) и от температуры (2). 1 — пиперилен :  $\text{SO}_2 = 1 : 1$ ,  $T = 323 \text{ K}$ ; 2 — пиперилен :  $\text{SO}_2 = 1 : 1$ ,  $[\text{ТЭА}] = 1,3 \text{ мол.}\%$

Состав сополимера определяли по данным элементного анализа.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре «Tesla-BS-567» (100 МГц) со стабилизацией по сигналу дейтерия растворителя. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записывали на спектрометре «Jeol-FX90Q» (22,50 МГц) с широкополосным подавлением по протонам и в режиме «монорезонанса». Разрешение аналого-цифрового преобразователя 0,5 Гц. В качестве растворителя использовали  $\text{CDCl}_3$ , ДМФА- $d_7$ ; внутренний стандарт ТМС.

ММ олигомера определяли методом збуллиоскопии (растворитель ацетон).

Термомеханические испытания проводили на образцах, полученных прессованием порошкообразного полимера в таблетки диаметром 6 и толщиной 2 мм (давление прессования 185 МПа, время прессования 5 мин) методом постоянного нагружения образцов при равномерном подъеме температуры со скоростью 2,5 град/мин.

Сополимеризация пиперилена с двуокисью серы в интервале температур от 268 до 353 К протекает в отсутствие инициатора. Состав сополимера не зависит от температуры, соотношения мономеров, соответствует отношению звеньев пиперилен :  $\text{SO}_2 = 1 : 1$  и остается постоянным на всем протяжении полимеризации. Присутствие кислорода не влияет на скорость процесса и состав получаемых сополимеров.

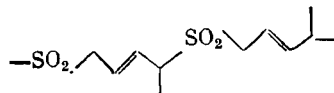
Скорость процесса сополимеризации зависит как от температуры реакции, так и от соотношения мономеров (рис. 1). Как видно из приведенных данных, в обоих случаях наблюдаются экстремальные зависимости. Экстремальная зависимость скорости от температуры обусловлена протеканием реакции деполимеризации при температуре выше 325 К. Максимальная скорость реакции при выбранной температуре наблюдается при соотношении мономеров пиперилен :  $\text{SO}_2 = 1 : 1$ . Указанные закономерности характерны как для *цис*-, так и для *транс*-форм пиперилена.

На основании постоянства состава сополимера во всем интервале соотношений мономеров в исходной смеси и того, что сополимеризация в протонодонорных растворителях (пиридин) не протекает, а также известных литературных данных по сополимеризации  $\alpha$ -олефинов с двуокисью серы [3] можно полагать, что сополимеризация пиперилена с двуокисью серы протекает с образованием промежуточного комплекса с переносом заряда.

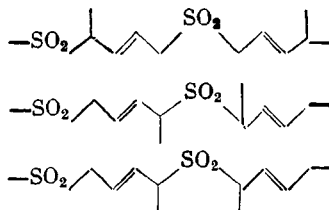
Для выяснения структуры образующихся сополимеров (полисульфонов) использованы методы ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^1\text{H}$ . Наиболее характерными в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  *цис*- и *транс*-полипипериленов являются сигналы аллильных углеродных атомов  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_2$  [4]. В спектрах *цис*-полипиперилена сигналы указанных углеродных атомов смещены в более сильное поле на 4–5 м. д. по сравнению с *транс*-изомером. Углеродный атом метильной группы в *цис*-полипиперилене дезэкранирован до 1 м. д. по сравнению с *транс*-полипипериленом.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  полисульфона состоят из дублета при 1,28 м. д. ( $^3\text{I}^1\text{H}^1\text{H}=7$  Гц) — протоны метильной группы, уширенных сигналов при 3,89, 4,03 и 5,81 м. д. — протоны метиленовой, метиновой групп при сульфогруппе и протоны олефиновой группировки соответственно. Это свидетельствует о том, что присоединение двуокиси серы к пиперилену происходит в положение 1,4.

Вопрос о *цис*- или *транс*-конфигурации пипериленового звена в полисульфоне решить с помощью ИК-спектроскопии не удалось. Из спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  (табл. 1) видно, что вне зависимости от того, в какой форме вводить в полимеризацию пиперилен, полимерные образования имеют только *транс*-конфигурацию (совпадение значений химических сдвигов атомов С наблюдаемых и рассчитанных для *транс*-структур). Приведенные данные позволяют считать, что получаемые полисульфоны состоят в основном (>90%) из структур



Наличие дополнительных сигналов малой интенсивности в спектре в области метиновых и метиленовых углеродных атомов (55–58 м. д.) указывает на присутствие (5–10%) других типов структур, а именно:



В этих случаях  $\gamma$ -эффекты метильной группы приводят к экранированию метинового углеродного атома  $\text{C}_4$  и дезэкранированию метиленовой группы  $\text{C}_1$  на ~2–3 м. д. [6].

Синтезированные полисульфоны растворимы в ДМФА и ДМСО; отливкой из растворов данных растворителей можно получать гибкие прозрачные пленки.

Для получения растворимых в органических растворителях олигомер-

Таблица 1

Химические сдвиги и мультиплетность сигналов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  полисульфонов на основе пиперилена и двуокиси серы (Внутренний стандарт ТМС, 298 К, растворитель ДМФА- $d_7$ )

Соединение	Химические сдвиги $\delta$ (м. д.) атомов *				
	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$
	53,83 т	124,92 д	134,24 д	60,55 д	12,26 к
	56,45	125,80	132,50	58,41	12,05
	51,15	124,70	131,40	52,81	12,05

\* Строки 2 и 3 — значения, полученные расчетом [5] по аддитивным параметрам химических сдвигов углеродных атомов на ЭВМ; т — триплет, д — дублет, к — кватет.

Состав и свойства полисульфонов на основе пиперилена, двуокиси серы и винильных мономеров (M<sub>3</sub>)

Состав исходной смеси, мол. %			Температура полимеризации, К	Состав сополимера, мол. %			T <sub>c</sub> , К	T <sub>тек</sub> , К	[η] (ДМФА, 298 К), дл/г	Характерные полосы в ИК-спектре, см <sup>-1</sup>
SO <sub>2</sub>	пиперилен	M <sub>3</sub>		SO <sub>2</sub>	пиперилен	M <sub>3</sub>				
51,5	48,5	0	323	49,5	50,5	0	348	408	0,42	1130, 1300 (SO <sub>2</sub> ), 735, 965 (C=C)
44,3	33,6	Стирол 22,1	293	31,5	27,2	Стирол 41,3	345	403	0,30	1130, 1300 (SO <sub>2</sub> ), 710, 770, 1490, 1600 (бензольное кольцо)
57,0	18,5	ВА 24,5	313	46,2	39,4	ВА 14,4	320	378	0,3	1130, 1300 (SO <sub>2</sub> ) 1720 (O-C-O)
45,9	40,4	ММА 13,7	293	44,7	41,5	ММА 13,8	343	408	0,3	1130, 1300 (SO <sub>2</sub> ) 1730 (C=O)
38,0	33,0	АН 29,0	313	41,7	38,0	АН 21,0	360	435	1,1	1130, 1300 (SO <sub>2</sub> ) 2400 (CN)
44,0	27,0	МАК 29,0	313	31,0	20,0	МАК 49,0	362	452	0,9	1130, 1300 (SO <sub>2</sub> ) 1705 (C=O)

ных полисульфонов проводили поиски ограничителя цепи. Использование электроноакцепторных передатчиков цепи — хлороформа, четыреххлористого углерода, меркаптанов, дисульфидов не привело к успеху. Применение ТЭА в качестве передатчика цепи позволяет получать олигомерные полисульфоны с  $M=1000-1500$ , растворимые как в ДМФА, ДМСО, так и в ацетоне, хлороформе.

Зависимость скорости образования олигомерных полисульфонов от содержания ТЭА в исходной смеси приведены на рис. 2. Введение небольшого количества ТЭА резко понижает скорость реакции и при концентрации ТЭА более 7 мол. % образования полимерных продуктов не наблюдается; в качестве продукта реакции образуется 2-метилсульфолен-3. Скорость сополимеризации пиперилена с двуокисью серы в присутствии ТЭА ( $\leq 7$  мол. %), как и в его отсутствие, проходит через максимум (рис. 2).

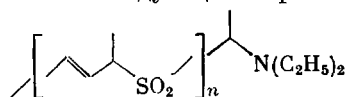
В спектре ЯМР <sup>1</sup>H олигомера наблюдается триплет при  $\delta=1,33$  м. д. и дублет при 1,45 м. д., которые относятся к протонам метильных групп

$\begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array}$  и  $\begin{array}{l} \diagup \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array}$  соответственно. Сигнал при 3,30 м. д. в виде квартета соответствует протонам метиленовой группы при азоте  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH} \end{array}$ ; протон при третичном атоме углерода звена  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}-\text{SO}_2 \end{array}$ ,

а также протоны звена  $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$  наблюдаются в виде уширенного сигнала при  $\delta=4,12$  м. д. Метинному протону конца цепи соответствует уширенный сигнал с хим. сдвигом 5,05 м. д., а олефиновым протонам — сигнал 6,07 м. д.

Соотношение интенсивностей сигналов протонов срединного звена к концевой части цепи свидетельствует о том, что число повторяющихся звеньев в полимерной цепи равно 8—10.

На основании представленных данных структуру олигомерных полисульфонов можно представить следующим образом:



С целью модификации полученных полисульфонов исследована тройная сополимеризация; в качестве третьего сомономера использованы метакриловая кислота, метилметакрилат, акрилонитрил, стирол, винилацетат (табл. 2). Меняя состав исходной смеси, можно в широком диапазоне варьировать состав и свойства полисульфонов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Frank R. L., Emmick R. D., Johnson R. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 10. P. 2313.
2. Мономеры/Под ред. Коршака В. В. М., 1951. 239 с.
3. Hazell J. E., Ivin K. J. // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. № 2. P. 342.
4. Destri S., Gatti G., Porri L. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1981. B. 2. S. 605.
5. Халилов Л. М., Садыков Р. А., Фатыхов А. А., Орехов В. П. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул и химических исследованиях». Новосибирск, 1983. С. 54.
6. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. М., 1975. С. 62.

Институт химии  
Башкирского филиала  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1.VII.1987

### POLYSULFONES ON THE BASIS OF PIPERYLENE AND SULFUR DIOXIDE

Leplyanin G. V., Vorob'eva A. I., Sysoeva L. B.,  
Vasil'eva Ye. V.

#### Summary

Copolymerization of piperylene with sulfur dioxide has been studied. For bulk polymerization the composition of formed polysulfone does not depend on reaction temperature (in the 268-363 K range), monomers ratio in the initial mixture and corresponds to the 1:1 ratio of piperylene units and sulfur dioxide. The temperature dependence of the rate of the reaction has the extremal character with maximum at 323 K. This maximum is observed for equimolar monomers ratio. Addition of sulfur dioxide to piperylene results in formation of 1,4-*trans*-structures. In the presence of electron-donor chain transfer agents the oligomer polysulfones having  $M = 1000-1500$  are formed. Structure and some properties of polysulfones have been studied.