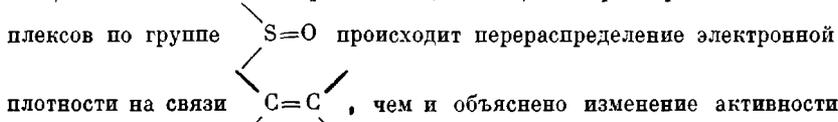


УДК 541.64:542.952

© 1990 г. Г. В. Леплянин, В. А. Никонов, А. А. Еличев,
Ю. М. Шаульскийкий

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКИЛВИНИЛСУЛЬФОКСИДОВ
С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

Исследована радикальная сополимеризация бутил- и октилвинилсульфоксидов со стиролом, метилметакрилатом, акрилонитрилом, акриламидом, винилоксимом, метакриловой кислотой, винилпиридинами. Обнаружено, что реакционная способность винилсульфоксидов возрастает при образовании ими координационных соединений по сульфоксидной группе с сомономерами, растворителями, солями металлов. Методами ИК-, ЯМР ¹H- и ¹³C-спектроскопии доказано, что при образовании комплексов по группе



винилсульфоксидов в сополимеризации. Обнаружено, что эффективная температура сополимеризации винилсульфоксидов возрастает с повышением температуры процесса.

Винилсульфоксиды (ВСО) проявляют низкую активность в полимеризационных процессах. В условиях радикальной полимеризации лишь в случае метилвинилсульфоксида (МВСО) наблюдали [1, 2] образование низкомолекулярного гомополимера. Сополимеризация ВСО с винильными мономерами протекает с низкими скоростями, уменьшающимися по мере увеличения доли сульфоксидного мономера в смеси, с образованием сополимеров невысокой ММ, обедненных сульфоксидными звеньями (рис. 1). Интересно отметить, что величина алкильного заместителя практически не влияет на параметры сополимеризации. Для изученных алкилвинилсульфоксидов константы сополимеризации с винильными мономерами (за исключением МВСО и винилацетата) практически одинаковы (табл. 1); параметры Q и e схемы Алфрея — Прайса лежат в пределах 0,05±0,01 и 0,6±0,1 соответственно.

Обращает на себя внимание увеличение активности ВСО при сополимеризации с метакриловой кислотой, акриламидом, акрилонитрилом, винилоксимом. Учитывая способность сульфоксидной группы образовывать комплексные соединения с карбоксильной, амидной и другими функциональными группировками, можно было полагать, что реакционная способность ВСО при сополимеризации с этими мономерами (по сравнению с сополимеризацией со стиролом, метилметакрилатом и другими) изменяется вследствие образования межмономерных комплексов, активность винильных связей в которых иная, чем у незакомплексованных молекул ВСО. Комплексы обнаруживаются спектральными методами. Так, в ИК-спектрах смесей метакриловой кислоты — бутилвинилсульфоксид (БВСО) наблюдается смещение полосы валентных колебаний группы

$$\begin{array}{c} \diagup \text{S}=\text{O} \diagdown \\ | \\ \diagdown \text{C}=\text{C} \diagup \end{array}$$
 на 20 см⁻¹ в низкочастотную область, в ИК-спектрах смесей акриламид — БВСО в районе 3200 см⁻¹ наблюдается широкая полоса валентных колебаний ассоциированной формы группы —CONH₂. Однако изменений в положении и интенсивности полос колебаний связи

Константы сополимеризации алкилвинилсульфоксидов (M_1) с винильными мономерами (M_2)
(Сополимеризация в массе, $[DAK]=6,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 333°)

M_1	M_2	r_1	r_2
Метилвинилсульфоксид Этилвинилсульфоксид	Стирол	0,01	4,2 *
	Винилацетат	2,23	0,09 **
	Стирол	0,2	7,0 ***
	Метилметакрилат	0,01	10,0 ***
	Акрилонитрил	0,2	3,0 ***
	Винилацетат	3,4	0,11 **
Бутилвинилсульфоксид	Стирол	0,02±0,02	7,21±0,38
	Метилметакрилат	0,021±0,015	10,2±0,6
	Акрилонитрил	0,28±0,15	3,0±0,2
	4-Винилпиридин	0,026±0,02	6,2±0,3
	3-Винилпиридин	0,021±0,02	7,8±0,5
	2-Метил-5-винилпиридин	0,018±0,01	5,6±0,3
	Метакриловая кислота	0,32±0,11	2,5±0,2
	Акриламид	0,28±0,05	3,3±0,2
	Винилоксим	0,20±0,10	0,7±0,2
n-Октилвинилсульфоксид	Стирол	0,02±0,02	7,0±0,3
	Метилметакрилат	0,04±0,04	10,2±0,7
	Акрилонитрил	0,24±0,12	3,0±0,3
	Акриламид	0,25±0,18	3,2±0,3

* Данные работ [2], ** [3] и *** [1].

Таблица 2

Константы сополимеризации r бутилвинилсульфоксида (M_1) со стиролом (M_2), значения фактора реакционной способности (Q_1) и полосы поглощения БВСО в различных растворителях
(Сополимеризация при 333° в присутствии ДАК ($2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л), сумма концентраций мономеров 5,0 моль/л)

Растворитель	r_1	r_2	Q_1	$\nu_{S=O}$	$\nu_{C=C}$
				см ⁻¹	
В массе	0,02	7,2	0,05	1050	1600
ДМСО	0,02	6,6	0,05	1048	1604
ДМФА	0,02	7,3	0,045	1049	1603
Ацетонитрил	0,02	8,1	0,042	1050	1600
Этанол	0,04	5,8	0,065	1040	1600
Уксусная кислота	0,05	4,1	0,090	1030	1602
n-Крезол	0,12	1,8	0,210	1020	1600

Подробно влияние комплексообразования по сульфоксидной группе на реакционную способность ВСО в радикальной сополимеризации было исследовано на примере системы стирол — БВСО. Из табл. 2 видно, что параметры сополимеризации этих мономеров существенно зависят от природы растворителя: изменяются r_1 и r_2 , а также фактор реакционной способности Q_1 БВСО. Интересно, что полулогарифмическая зависимость относительной реакционной способности ВСО от частоты колебаний группы $\nu_{S=O}$ в этих растворителях представляет собой прямую линию (рис. 2), причем чем больше сдвиг полосы колебаний сульфоксидной группы (т. е. чем прочнее комплекс ВСО с растворителем), тем выше активность винилсульфоксида в сополимеризации.

Поскольку в ИК-спектрах не наблюдается изменений в положении и интенсивности полос колебаний связи $\nu_{C=C}$, для решения вопроса о влиянии комплексообразования по сульфоксидной группе на электронную плотность винильной группы использовали спектроскопию ЯМР ¹H

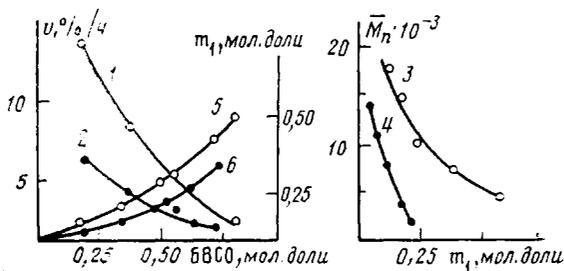


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации v (1, 2), состава сополимеров (5, 6) от состава исходной смеси и \bar{M}_n (3, 4) от состава сополимера: 2, 4, 6 — БВСО — стирол; 1, 3, 5 — $\text{ZnCl}_2 \cdot 2$ БВСО — стирол. Сополимеризация, инициированная ДАК концентрации $6,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 333° . m_1 — мольная доля БВСО в сополимере

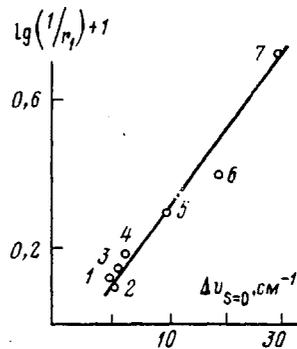


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость логарифма относительной реакционной способности БВСО при сополимеризации со стиролом от сдвига полосы колебаний группы $\text{S}=\text{O}$ в массе (1), и в различных растворителях: ацетонитриле (2), ДМФА (3), ДМСО (4), этаноле (5), уксусной кислоте (6) и в *n*-крезоле (7)

и ^{13}C . Сигналы протонов винильной группы представляют собой мультиплеты в областях 6,4–6,9 м.д. (протоны H_a) и 5,75–6,15 м.д. (протоны H_b и H_c). С увеличением концентрации БВСО в рабочем растворе положение сигналов протонов H_b и H_c не изменяется, а сигналы протонов H_a сдвигаются в слабое поле, тем больше, чем больше концентрация БВСО (рис. 3, кривая 1). Изменение положения сигналов протонов H_a с увеличением концентрации БВСО обуславливается способностью сульфоксидов образовывать диполь-дипольные самоассоциаты [4], число которых растет с увеличением концентрации сульфоксида. Перераспределение электронной плотности наиболее сильно сказывается на ближайшем к атому серы протоне.

Аналогичная картина наблюдается и в том случае, если к раствору БВСО в CCl_4 (рабочий раствор для снятия ПМР-спектров) добавлять ДМСО, т. е. увеличивать концентрацию сульфоксидных групп, не изменяя концентрации винильных группировок. В отличие от системы с индивидуальным ВСО с увеличением концентрации ДМСО изменяется положение сигналов всех протонов винильной группы, однако наибольшие изменения претерпевают сигналы протонов H_a , причем зависимости хим. сдвиг протонов H_a — концентрация сульфоксидных группировок выражаются одной кривой (рис. 3) независимо от того, каким реагентом достигается увеличение концентрации — ВСО или ДМСО. Это свидетельствует об одинаковом характере взаимодействий БВСО — БВСО и БВСО — ДМСО (диполь-дипольные по сульфоксидным группам), которые не приводят к изменению реакционной способности связи $\text{C}=\text{C}$ в радикальной сополимеризации с неполярными мономерами, в частности со стиролом (табл. 2, рис. 2).

Аналогичные зависимости наблюдаются и при использовании в качестве растворителей ДМФА и ацетонитрила. И в этих растворителях взаимодействие сульфоксидной группы с амидной или нитрильной не изменяет реакционной способности двойной связи ВСО, что явилось неожиданным. Из данных по сополимеризации ВСО с акриламидом и акрилонитрилом (табл. 1) ожидалось, что растворители, содержащие амидные или нитрильные группы, будут увеличивать активность ВСО в сополимеризации.

Вероятно, повышенная активность ВСО при сополимеризации с акриламидом и акрилонитрилом обусловлена не изменениями реакционной

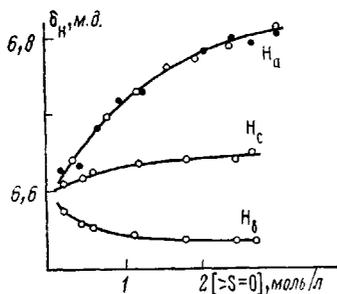


Рис. 3

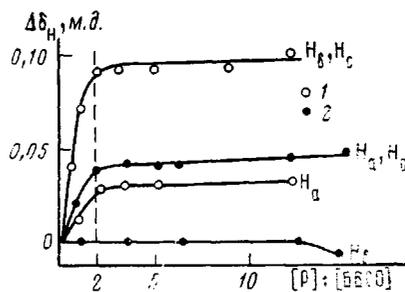


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость хим. сдвигов протонов винильной группы ВСО от концентрации сульфоксидных групп (раствор CCl_4). Изменение концентрации достигается изменением концентрации ВСО (темные точки) и изменением концентрации ДМСО при исходной концентрации ВСО 0,2 моль/л (светлые точки). Здесь и на рис. 4 отнесение сигналов соответствует формуле

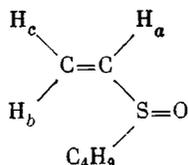


Рис. 4. Зависимость изменений в хим. сдвигах протонов винильной группы ВСО от соотношения концентраций растворителя и ВСО. Концентрация ВСО в CCl_4 0,4 моль/л. 1 — уксусная кислота, 2 — этиловый спирт

способности винильной группы, а сближением реакционных центров в результате комплексообразования.

Характер зависимостей хим. сдвиг протонов винильной группы — концентрация растворителей, в которых активность ВСО при сополимеризации значительно повышается (этанол, уксусная кислота)¹, свидетельствует об образовании комплексных соединений ВСО: растворитель состава 1:2 (рис. 4). В результате комплексообразования значительно изменяются хим. сдвиги всех протонов винильной группы, причем если в случае ДМСО (а также ДМФА и ацетонитрила) наибольшие изменения наблюдались для протона H_a , то в случае уксусной кислоты одинаковый наибольший сдвиг наблюдается для протонов H_b и H_c , а в случае этанола — H_a и H_c . Это свидетельствует о существенном изменении электронной плотности на связи $\text{C}=\text{C}$, хотя комплексообразование протекает по сульфоксидной группировке (изменение частоты полосы колебаний в ИК-спектре (табл. 2)), что приводит к значительному увеличению реакционной способности ВСО при сополимеризации.

Прямые указания на изменение характера связи $\text{C}=\text{C}$ в ВСО при комплексообразовании по сульфоксидной группе, в результате которого существенно изменяется реакционная способность ВСО при сополимеризации, получены при спектрофотометрическом изучении комплекса $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ ВСО}$. ВСО-комплексы солей металлов проявляют значительно более высокую активность в сополимеризационных процессах, чем индивидуальные ВСО (табл. 3). Сополимеризация протекает с большими скоростями, сополимеры обогащены сульфоксидными звеньями и имеют большие ММ (рис. 1). Наивысшую активность проявляет комплекс $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ ВСО}$.

Следует отметить, что мы исследуем процесс сополимеризации комплексных соединений, но не влияние малых добавок солей, вводимых в полимеризующую систему, которое обсуждали в работе [3]. Смещение

¹ Исследовать изменения ПМР-спектров ВСО в *m*-крезоле не удастся вследствие наложения сигналов протонов винильной группы и ароматического кольца.

Параметры сополимеризации бутилвинилсульфоксидных комплексов хлоридов и нитратов 3d-металлов (M_1) со стиролом (M_2) и положение колос поглощения группы >S=O в ИК-спектре ($[\text{ДАК}] = 6,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 333°)

M_1	r_1	r_2	Q_1	$\nu_{\text{>S=O}}, \text{ см}^{-1}$
БВСО	0,020±0,025	7,21±0,38	0,05	1050
ZnCl ₂ ·2 БВСО	0,206±0,054	2,31±0,36	0,22	975
CoCl ₂ ·2 БВСО	0,180±0,091	3,41±0,21	0,17	990
MnCl ₂ ·2 БВСО	0,128±0,085	2,81±0,37	0,16	995
CrCl ₃ ·3БВСО	0,121±0,084	2,13±0,19	0,19	960
Zn(NO ₃) ₂ ·2 БВСО	0,120±0,018	2,61±0,09	0,16	975, 1025
Co(NO ₃) ₂ ·2 БВСО	0,190±0,079	3,21±0,21	0,19	980, 1025
Mn(NO ₃) ₂ ·2 БВСО	0,125±0,068	2,68±0,23	0,16	990, 1030

Таблица 4

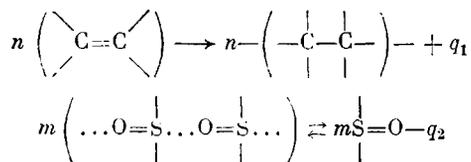
Зависимость теплоты сополимеризации БВСО со стиролом ($[\text{ДАК}] = 6,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

T°	ΔH (кДж/моль) при мольной доли БВСО в исходной смеси					
	0	0,05	0,1	0,175	0,275	0,35
323	68,5	41,8	33,4	26,8	20,9	16,5
333	68,5	54,3	45,1	33,4	27,6	22,8
343	68,5	57,7	48,2	38,5	31,3	28,4

полосы валентных колебаний группы >S=O комплекса в низкочастотную область на 50–90 см^{-1} по сравнению с не связанной в комплекс, наблюдаемое в ИК-спектрах ВСО-комплексов солей металлов, свидетельствует о координации атома металла через кислород сульфоксидной группы [5]. Отметим, что в отличие от комплексов БВСО с растворителями в данном случае не наблюдается зависимости увеличения реакционной способности от прочности координационной связи (частоты колебаний сульфоксидной группы). Частоты колебаний связи >C=C< в винилсульфоксидных комплексах солей металлов наблюдаются в области 1610–1640 см^{-1} (для БВСО, не связанного в комплекс – 1600 см^{-1}).

В ПМР-спектре комплекса ZnCl₂·2 БВСО (спектры других исследуемых комплексов не снимали вследствие их парамагнитности) наблюдается смещение сигналов протонов винильной группы в слабое поле на 1,0 м.д. Сигналы атомов углерода винильной группы в спектре ЯМР ¹³C наблюдаются при 143,23 (C_α) и 120,38 м.д. (C_β для БВСО, а также при 137,23 (C_α) и 125,94 м.д. (C_β) для ZnCl₂·2 БВСО. Сближение сигналов атомов углерода, образующих прочную связь, свидетельствует о выравнивании электронной плотности на них. Приведенные факты со всей очевидностью доказывают, что при образовании комплексных соединений по сульфоксидной группе характер двойной связи ВСО изменяется, что и приводит к изменению его активности в реакциях радикальной полимеризации.

Способность к образованию самоассоциатов объясняет и необычные результаты, полученные при исследовании тепловых эффектов сополимеризации. Оказалось, что они зависят от температуры процесса: чем выше температура, тем больше тепловыделение при любом соотношении сомономеров (табл. 4). При полимеризации ассоциированных мономеров в системе протекают экзотермический процесс полимеризации и эндотермический процесс разрушения ассоциатов



Часть выделяемого тепла поглощается при протекании второго процесса, обратимость которого затормаживается, так как способность к ассоциации образующихся полимерных форм ВСО меньше, чем мономерных. При повышении температуры количество самассоциатов ВСО в системе уменьшается, в результате уменьшаются и затраты тела на их разрушение, что приводит к увеличению регистрируемой теплоты сополимеризации.

Аналогичные зависимости наблюдаются и при сополимеризации ВСО с другими мономерами — метилметакрилатом, акрилонитрилом, винилпирридном.

Одинаковое изменение температуры процесса при равной концентрации сомономеров приводит к неодинаковому росту теплоты сополимеризации. При этом наблюдается зависимость: чем выше дипольный момент винильного мономера, тем больше различия в росте теплоты сополимеризации. Энергия активации этого изменения также коррелируется с дипольным моментом сополимера. Эти факты, вероятно, могут быть объяснены либо различным количеством самоассоциатов БВСО в том или ином сомономере, либо тем, что в системе присутствуют более прочные сомономерные комплексы, чем самоассоциаты БВСО, но также необратимо разрушающиеся при переходе от мономерных форм к полимерным.

Таким образом, радикальная сополимеризация ВСО с винильными мономерами сопровождается рядом особенностей, обусловленных способностью ВСО образовывать комплексные соединения по сульфоксидной группе, в результате чего изменяется характер двойной связи и ее реакционная способность в сополимеризации.

БВСО и октилвинилсульфоксид (ОВСО) синтезировали хлорированием 2-оксипропил-бутил(октил)сульфидов соляной кислотой с последующими окислением перекисью водорода до хлорэтилаккилсульфоксидов и дегидрохлорированием щелочью. Для полимеризации использовали фракции: БВСО — т. кип. 353°/266,6 Па, $n_D^{20}=1,4830$; ОВСО — т. кип. 368°/266,6 Па, $n_D^{20}=1,4770$. Комплексы алкилвинилсульфоксидов с хлоридами и нитратами металлов получали по методике [6]. Они представляют собой бесцветные или окрашенные вязкие жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях и сомономере. Комплексы характеризовали элементным анализом ИК- и УФ-спектроскопией.

ZnCl₂·2БВСО. Найдено, %: С 36,2; Н 6,0; S 15,8; Zn 10,2; Cl 17,4. Вычислено, %: С 36; Н 6,0; S 16,0; Zn 16,3; Cl 17,7. ИК (см⁻¹): 1050 (S=O); 1610; 1640 (C=C); ЯМР ¹³C (м. д.): 137,23, 125,94 (C=C).

CoCl₂·2БВСО. Найдено, %: С 36,4; Н 6,1; S 16,0; Co 15,0; Cl 17,6. Вычислено, %: С 36,6; Н 6,1; S 16,2; Co 14,9; Cl 18,0. ИК (см⁻¹): 990 (S=O), 1605 (C=C); УФ (нм): 590, 640 и 685.

MnCl₂·2БВСО. Найдено, %: С 36,5; Н 6,1; S 16,5; Mn 14,0; Cl 18,7. Вычислено, %: С 36,9; Н 6,2; S 16,4; Mn 14,1, Cl 18,2. ИК (см⁻¹): 995 $\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagdown \end{array} \right)$, 1607 (C=C); УФ (нм): 312 и 340.

CrCl₃·3БВСО. Найдено, %: С 38,7; Н 6,4; S 17,2; Cr 9,6; Cl 19,4. Вычислено, %: С 39,0; Н 6,5; S 17,3; Cr 9,4; Cl 19,2. ИК (см⁻¹): 960 $\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagdown \end{array} \right)$; 1605 (C=C); УФ (нм): 392; 463 и 700.

Zn(NO₃)₂·2БВСО. Найдено, %: С 33,0; Н 5,4; S 14,0; Zn 13,8; N 5,7. Вычислено, %: С 31,8; Н 5,3; S 14,1; Zn 14,4; N 5,1. ИК (см⁻¹): 975 и 1025 $\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagdown \end{array} \right)$, 1610 (C=O).

Co(NO₃)₂·2БВСО. Найдено, %: С 32,3; Н 5,3; S 14,1; Co 13,0; N 6,2. Вычислено, %: С 32,2; Н 5,4; S 14,3; Co 13,2; N 6,3. ИК (см⁻¹): 980, 1025 $\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagdown \end{array} \right)$, 1605 (C=C); УФ (нм): 552.

$Mn(NO_3)_2 \cdot 2BBSO$. Найдено, %: С 32,0; Н 5,3; S 14,0; Mn 12,5; N 6,2. Вычислено, %: С 32,5; Н 5,4; S 14,4; Mn 12,5; N 6,3. ИК (cm^{-1}): 990, 1030 ($\begin{matrix} \diagup \\ S=O \\ \diagdown \end{matrix}$); 1605 ($C=C$).

Винильные мономеры и растворители, очищенные перед употреблением по стандартным методикам [7], имели табличные [7, 8] характеристики. ДАК перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянного веса; т. пл. $376,5^\circ$ (разл.).

Сополимеризацию изучали гравиметрическим методом. Для выделения сополимеров из реакционной смеси использовали следующие системы растворитель/осадитель: бензол/метанол (BCO – MMA – стирол), ДМФА/метанол (BCO – АН), вода/ацетон (BCO – акриламид), хлороформ/серный эфир (BCO – винилпиридины), метанол/серный эфир (BCO – МАК).

Константы сополимеризации рассчитывали на основании данных элементного анализа сополимеров по уравнению Майо – Льюиса в интегральной форме по методу Эзриелева – Брохиной – Роскина [9] с использованием специально составленных программ на ЭВМ. Тепловые эффекты сополимеризации измеряли с помощью дифференциального автоматического микрокалориметра ДАК-1-1. Ошибка измерения составляла 0,8 кДж/моль. Использовали средние значения двух-трех измерений. ИК-спектры регистрировали на приборе UR-20; УФ-спектры – на приборе «Specord UV-VIS»; спектры ЯМР 1H – на приборе «Tesla – BS-467», рабочая частота 60 МГц; спектры ЯМР ^{13}C на приборе «Jeol FX-900», рабочая частота 22,5 МГц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jmai K., Shiomi T., Tezhuka Y., Takahashi K. // J. Macromolec. Sci. Chem. A. 1985. V. 22. № 10. P. 1359.
2. Price C. C., Gilbert R. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 2073.
3. Inone H., Umeda J., Otsu T. // Makromolek. Chem. 1971. B. 147. S. 271.
4. Schlafer H., Schoffernicht W. // Angew. Chemie. 1960. B. 72. № 17. S. 618.
5. Cotton F. A., Fransil R. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 10. P. 2986.
6. Никитин Ю. Е., Колосницын В. С., Барановская Э. М., Муринов Ю. И. // Нефтехимия. 1976. Т. 16. № 2. С. 299.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976.
8. Мономеры / Под ред. Коршака В. В. М., 1971.
9. Эзриелев А. И., Брохина Э. Л., Роскин Е. С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.

Институт химии БНЦ УрО
АН СССР

Поступила в редакцию
16.08.88

G. V. Leplyanin, V. A. Nikonov, A. A. Yelichev, Yu. M. Shauf'skii

COPOLYMERIZATION OF ALKYL VINYL SULFOXIDES WITH VINYL MONOMERS

Summary

Radical copolymerization of butyl- and octylvinylsulfoxides with styrene, methyl methacrylate, acrylonitrile, acrylamide, vinyloxime, methacrylic acid, vinylpyridines has been studied. The reactivity of vinyloxides is shown to increase after the formation of their coordinational compounds via the sulfoxide group with comonomers, solvents, metal salts. It has been shown by IR-, 1H and ^{13}C NMR spectroscopy methods that formation of complexes via the $\begin{matrix} \diagup \\ S=O \\ \diagdown \end{matrix}$ group is accompanied by redistribution of the electronic density on the $C=C$ bond resulting in the change of activity of vinylsulfoxides in copolymerization. The effective heat of copolymerization of vinylsulfoxides is increased with enhancing of temperature.