

УДК 541.645:542.952

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛ-2-ОКСИЭТИЛСУЛЬФИДА С АКРИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

© 2003 г. А. И. Воробьева*, С. А. Онина*, Р. Р. Муслухов*, С. В. Колесов*, Л. Н. Паршина**,
М. Я. Хилько**, Б. А. Трофимов**, Ю. Б. Монаков*

*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

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

Поступила в редакцию 08.08.2002 г.

Принята в печать 17.10.2002 г.

Изучена радикальная сополимеризация винил-2-оксиэтилсульфида с акриламидом, акрилонитрилом и метилметакрилатом в среде ДМСО в области малых конверсий. Исследованы зависимости составов образующихся сополимеров от составов исходных смесей и определены эффективные константы сополимеризации мономеров. Структура сополимеров установлена методом ЯМР ^{13}C . По сравнению с гомополимерами акрилового ряда сополимеры имеют существенно более низкую температуру стеклования, температура начала интенсивного разложения сополимеров лежит в интервале 520–540 К.

Полимеры, содержащие в своем составе двухвалентную серу, являются высокоэффективными комплексантами и могут успешно применяться в качестве сорбентов благородных и редких металлов [1], а также в качестве катализаторов, ионитов [2] и в других областях. Одним из методов получения полимеров, содержащих двухвалентную серу, является радикальная гомо- и сополимеризация ненасыщенных сульфидов [3, 4]. Сведения о гомо- и сополимеризации винил-2-оксиэтилсульфида (ВОЭС) в присутствии радикальных инициаторов в литературе отсутствуют.

В настоящей работе приводятся результаты исследований сополимеризации ВОЭС (M_1) с акриловыми мономерами (M_2): акриламидом, акрилонитрилом (АН), метилметакрилатом (ММА) и некоторых свойств полученных сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВОЭС  получали винилированием 2-меркаптоэтанола ацетиленом по методике [5]; $T_{\text{пп}} = 347\text{--}348\text{ K}$ (9 мм рт. ст.), $n_D^{20} = 1.5220$, $d_4^{20} = 1.0612$. Чистоту мономера контролировали

методами ГЖХ, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Спектр ЯМР ^{13}C (75.47 МГц; δ , м.д.; CDCl_3): 111.99 (т, C_1); 131.30 (д, C_2); 34.22 (т, C_3); 60.51 (т, C_4); спектр ЯМР ^1H (300 МГц; δ , м.д.): 5.17 (д.д., 2 H, $C_1\text{H}_2$); 6.28 (д.д. 1H, $C_2\text{H}$); 2.83 (т, 2H, $C_3\text{H}_2$); 3.72 (т, 2H, $C_4\text{H}_2$). Все используемые мономеры, инициатор, растворители после очистки общепринятыми методами по своим характеристикам соответствовали литературным данным.

Сополимеризацию проводили в растворе ДМСО в вакууме в присутствии инициатора ДАК. Кинетику процесса изучали на начальных степенях превращения гравиметрическим методом. При достижении определенной степени конверсии полимеризацию прерывали охлаждением и последующим осаждением сополимера. Очистку сополимеров проводили трехкратным переосаждением из ДМСО в осадитель (ацетон – для сополимеров ВОЭС с акриламидом, вода – для ВОЭС с АН, метanol – для ВОЭС с MMA). Очищенные сополимеры сушили в вакууме до постоянной массы при 323 К. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа.

Эффективные константы сополимеризации определяли методами Майо–Льюиса и Келена–Тюдеша.

E-mail: monakov@anrb.ru (Воробьева Антонина Ивановна).

Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли методом вискозиметрии (вискозиметр Уббелоде, ДМСО, 298 К). Дериватографические измерения осуществляли в атмосфере воздуха на дериватографе фирмы МОМ при скорости нагревания 5 град/мин.

Термомеханические испытания проводили на порошкообразных образцах, спрессованных в таблетки. Давление прессования 185 МПа, время прессования 5 мин. Термомеханические измерения осуществляли методом постоянного нагружения образцов при равномерном подъеме температуры со скоростью 2.5 град/мин.

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре "Bruker AM-300" (рабочая частота 75.47 МГц). В качестве растворителей использовали ДМСО- d_6 , ДМФА- d_7 , пиридин- d_5 , CDCl_3 ; внутренним стандартом служил тетраметилсилан. ИК-спектры записывали на спектрометре "Specord IR-75" в микрослое. ГЖХ-анализ выполняли на приборе ЛХМ-80, детектор по теплопроводности, газ-носитель гелий (расход 2 л/ч), колонка 3000×3 мм, жидкую фазу Siloxane DS-550, 5% на носителе Chromaton N-AW-HMDS, температура анализа 373 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование сополимеризации ВОЭС с акриламидом, АН и ММА в области малых конверсий в растворе ДМСО в присутствии инициатора ДАК показало, что образующиеся сополимеры имеют статистическое распределение звеньев в макромолекуле.

Зависимости состава сополимеров от состава исходных смесей и значения эффективных констант сополимеризации приведены на рис. 1а и в табл. 1. Видно, что во всех трех исследуемых системах наиболее активным является акриловый сомономер ($r_2 > r_1$). При сополимеризации ВОЭС с акриламидом (кривая 1) и АН (кривая 2) изотер-

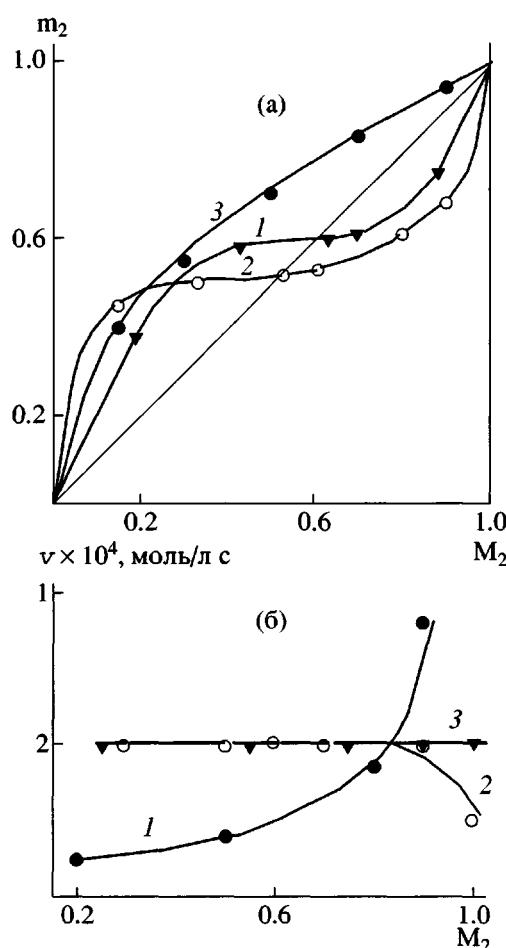


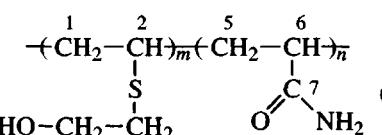
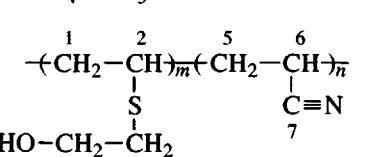
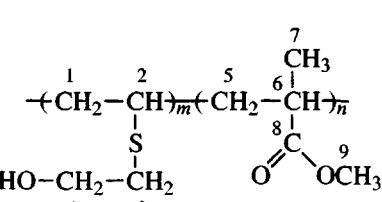
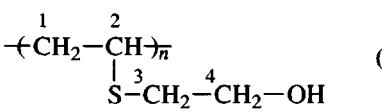
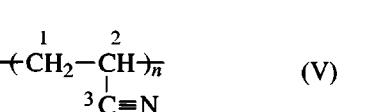
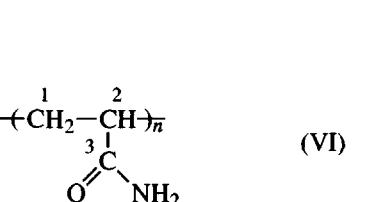
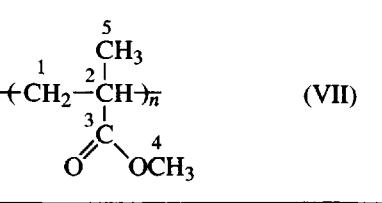
Рис. 1. Зависимость состава сополимеров ВОЭС (а) и начальной скорости сополимеризации ВОЭС (б) с акриламидом (1), АН (2), ММА (3) от состава исходной смеси мономеров. $[M_1 + M_2] = 3.2$ моль/л, ДМСО, 333 К; $[\text{ДАК}] = 6.6 \times 10^{-4}$ (1), 6.4×10^{-4} (2), 6.5×10^{-3} моль/л (3).

мы составов сополимеров имеют "азеотропные точки", состав сополимера соответствует составу исходной смеси в области 62 и 58 мол. % соответственно. Для этих систем реакции между разнородными радикалами и мономерами протекают легче, чем между однородными. Значения произведений констант сополимеризации значительно меньше единицы (табл. 1), что свидетельствует о

Таблица 1. Значения эффективных констант сополимеризации ВОЭС с акриловыми мономерами (ДМСО, ДАК, 333 К)

M_2	r_1	r_2	$r_1 \times r_2$	$1/r_1$	Q_1	e_1
Акриламид	0.05 ± 0.01	0.32 ± 0.01	0.016	20.00	0.26	-0.73
АН	0.09 ± 0.02	0.15 ± 0.02	0.013	11.1	0.33	-0.87
ММА	0.13 ± 0.02	1.15 ± 0.02	0.149	7.7	0.37	-0.98

Таблица 2. Спектры ЯМР ^{13}C сополимеров ВОЭС с акриловыми мономерами I–III и гомополимеров IV–VII

Структура	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9
	42.30 т	38.63 д	33.16 т	62.06 т	42.30 т	38.63 д	178.22 с		
	41.34 д	36.63 т	32.9 т	61.80 т	36.63 т	27.04 д	121.36 с		
	44.38 т	35.87 д	33.58 т	60.55 т	44.38 т	44.83 с	18.51 20.03 21.50 к	177.52 177.94 с	51.97
	41.10 т	40.85 д	31.91 т	61.82 т					
	41.43 т	41.66 д	32.50 т	60.27 т					
	42.0 т	42.34 д	33.04 т						
	33.81 т	27.88 д	120.19 т						
	34.03 т	28.58 д	120.55 т						
	34.23 т	29.16 д	120.88 т						
	34.4 т		с						
	37.56 т	43.62 д	180.96 с						
	36.40 т	43.11 д	180.85 с						
		42.90 д							
	54.42 т	45.54 д	178.04 с	51.73 к	21.10 18.74 16.55				
	54.18 т	44.91 д	177.75 с						
	52.86 т	44.98 д	176.91 с						

тенденции сомономерных звеньев к чередованию, особенно в сополимерах ВОЭС с АН.

При сополимеризации ВОЭС с ММА (рис. 1а, кривая 3) акриловый мономер значительно активнее ВОЭС (значение $r_2 \gg r_1$ и больше единицы). В этом случае при всех исходных мольных соотношениях сомономеров образующиеся сополимеры обогащены звеньями ММА.

Реакционная способность акриловых мономеров по отношению к радикалу ВОЭС изменяется

в ряду ММА < АН < акриламид (табл. 1). Величины параметров Q и e (табл. 1), рассчитанные по методу Алфрея–Прайса на основании полученных значений эффективных констант сополимеризации, указывают на весьма высокие значения резонансной стабилизации и полярного фактора для ВОЭС.

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации ВОЭС с акриламидом на начальных стадиях превращения показало, что

Таблица 3. Значения характеристической вязкости (ДМСО, 298 К) и растворители сополимеров ВОЭС с акриловыми мономерами

M_2	Мольная доля звеньев в сополимере	$[\eta]$, дл/г	Растворитель
Акриламид	0.35	0.87	ДМСО
	0.55	1.30	ДМФА
	0.60	1.36	
	0.76	1.86	
АН	0.4	1.4	ДМСО
	0.5	2.8	ДМФА
	0.6	3.69	Пиридин
ММА	0.54	0.75	ДМСО
	0.65	0.89	ДМФА
	0.75	0.98	Пиридин
	0.87	1.09	Ацетон Хлороформ

увеличение содержания винилового мономера в исходной смеси ведет к повышению скорости реакции (рис. 1б, кривая 1). При сополимеризации ВОЭС с АН и ММА скорость реакции практически остается на одном уровне во всем интервале соотношений мономеров (рис. 1б, кривые 2, 3). Такая зависимость скорости сополимеризации от состава исходной смеси, вероятно, объясняется выраженным чередованием звеньев в макромолекуле [6]. Из представленных данных видно, что скорости сополимеризации ВОЭС с акриламидом, АН и ММА имеют вполне приемлемые значения в широком диапазоне соотношений мономеров в исходной смеси.

Структура полученных сополимеров установлена методом ЯМР ^{13}C . Спектры ЯМР ^{13}C сополи-

меров анализировали и сравнивали со спектрами гомополимеров ВОЭС, АН, акриламида и ММА, полученными в аналогичных условиях (табл. 2.). В спектрах гомополимеров, записанных в режиме с широкополосным подавлением по протонам, наблюдается различие хим. сдвигов каждого атома углерода, что связано с различной микротактичностью полимерной цепи. Так, в спектре ПАН имеющиеся три группы сигналов CH , CH_2 и $\text{C}\equiv\text{N}$ атомов углерода состоят из трех-четырех сигналов, которые отвечают гетеро-, изо- и синдиотактическим последовательностям звеньев. Такие же конфигурационные мультиплеты углеродных атомов, относящихся к звеньям ПАН в полимерной цепи, наблюдаются и в спектрах ЯМР ^{13}C сополимеров [7–10]. Количественное содержание последовательностей указывает на гетеротактическую структуру полученных гомо- и сополимеров. Величины хим. сдвигов сомономерных звеньев отличаются от хим. сдвигов соответствующих атомов углерода их гомополимеров (IV–VII). Это свидетельствует об отсутствии блочных фрагментов и о тенденции к чередованию сомономерных звеньев в макромолекуле. Растворимость и другие свойства сополимеров ВОЭС зависят как от природы второго сомономера, так и от соотношения сомономерных звеньев в полимерной цепи (табл. 3). Сополимеры ВОЭС с акриламидом при всех соотношениях сомономерных звеньев в макромолекуле растворяются в ДМСО и ДМФА, наблюдают в воде и не растворяются в других широко используемых растворителях (ацетоне, метаноле, ТГФ и т.п.). Сополимеры ВОЭС с ММА растворяются в ацетоне, пиридине, ДМФА, ДМСО, хлороформе при всех соотношениях сомономерных

Таблица 4. Термомеханические свойства сополимеров ВОЭС с акриловыми мономерами

Сополимер*	T_c , К	$T_{тек}$, К	$T_{дестр}$, К
ВОЭС (0.5)–акриламид	315	341	520
ВОЭС (0.8)–акриламид	301	313	–
ВОЭС (0.3)–АН	305	387	–
ВОЭС (0.5)–АН	290	311	526
ВОЭС (0.1)–ММА	377	433	–
ВОЭС (0.2)–ММА	342	395	538
ВОЭС (0.4)–ММА	314	350	–

* В скобках – мольная доля ВОЭС в сополимере.

звеньев, при содержании ВОЭС более 25% сополимеры растворяются также в метаноле.

Значения $[\eta]$ сополимеров возрастают с увеличением содержания звеньев акрилового сомономера в полимерной цепи (табл. 3). Численные значения $[\eta]$ указывают на высокую ММ сополимеров. Полученные сополимеры обладают пленкообразующими свойствами.

Температура начала интенсивного разложения сополимеров лежит в области 520–538 К. Термомеханические свойства сополимеров приведены в табл. 4. Представленные данные свидетельствуют о том, что введение ВОЭС в полимерную цепь значительно снижает температуры стеклования и текучести полимеров на основе акриламида, АН и ММА.

Таким образом, проведенные исследования показали, что ВОЭС обладает высокой реакционной способностью в реакциях радикальной сополимеризации. Имея в своем составе электронодонорный заместитель, связанный непосредственно с виниловой группой, ВОЭС образует с акриловыми мономерами сополимеры с высокой тенденцией сомономерных звеньев к чередованию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Светлов А.К., Крахмалец И.И., Крючков В.В., Трофимов Б.А. А.с. 679592 СССР // Б.И. 1979. № 30.
- Светлов А.К., Трофимов Б.А., Амосова С.В. А.с. 465923 СССР. 1973.
- Trofimov B.A., Shainyan B.A. // The Chemistry of Functional Groups / Ed. by Patai S., Rappoport Z. New York: Wiley, 1993.
- Трофимов Б.А., Амосова С.В. Дивинилсульфид и его производные. Новосибирск: Наука, 1983.
- Амосова С.В., Атавин А.С., Трофимов Б.А. // Изв. АН СССР Сер. хим. 1967. № 3. С. 619.
- Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.
- Bajaj P., Padmanaban M., Gandhi R.P. // Polymer. 1985. 26. № 3. Р. 391.
- Берестова С.С., Ширец В.А., Селихова В.И., Поляков Д.К., Полякова Г.Р., Зубов Ю.А., Поликарпов В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 9. С. 1612.
- Lancaster J.E., O'Connor M.N. // J. Polym. Sci. 1982. V. 20. № 10. Р. 546.
- Moad G., Solomon D.H., Spurling T.H., Johns S.R., Willing R.I. // Aust. J. Chem. 1986. 39. Р. 43.

Copolymerization of 2-Hydroxyethylvinyl Sulfide with Acrylic Monomers

A. I. Vorob'eva*, S. A. Onina*, R. R. Muslukhov*, S. V. Kolesov*, L. N. Parshina,
M. Ya. Khil'ko**, B. A. Trofimov**, and Yu. B. Monakov***

* Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

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

Abstract—The free-radical copolymerization of 2-hydroxyethylvinyl sulfide with acrylamide, acrylonitrile, and methyl methacrylate in DMSO was studied at low conversions. The composition of the copolymers as a function of the monomer feed composition was examined, and the effective reactivity ratios of comonomers were determined. The copolymer structures were studied by ^{13}C NMR spectroscopy. In comparison with acrylic homopolymers, the copolymers have substantially lower glass transition temperatures; their intense degradation begins at 520 to 540 K.