

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2004, том 46, № 5, с. 905–911

УДК 541.64:547.569

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИВИНИЛСУЛЬФИДА С ВИНИЛПИРИДИНАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ

© 2004 г. Н. С. Шаглаева*, С. В. Амосова*, Л. П. Шаулина**, И. П. Голентовская**,
Г. А. Заварзина***, Р. Г. Султангареев*, С. В. Федоров*, Г. А. Пирогова*

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

**Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

***Иркутский государственный медицинский университет
664003 Иркутск, ул. Красного Восстания, 1

Поступила в редакцию 09.07.2003 г.

Принята в печать 08.01.2004 г.

Путем радикальной полимеризации дивинилсульфида с 4-винилпиридином, 1-метил-4-винилпиридиний метилсульфатом и 1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфатом получены сополимеры линейного и пространственного строения. Определены эффективные константы сополимеризации для дивинилсульфида и четвертичных солей винилпиридинов, свидетельствующие о большей реакционной способности последних. Сополимер дивинилсульфида с 4-винилпиридином, содержащий 12.67% серы, обладает высокой сорбционной способностью по отношению к ионам металлов: золота 740–1200 мг/г из 1 М растворов HCl и H₂SO₄; серебра 340 мг/г из 1 М раствора HNO₃; платины 672 мг/г из 1 М растворов HCl и H₂SO₄; палладия 414 мг/г из 1 М растворов HCl и H₂SO₄.

ВВЕДЕНИЕ

Дивинилсульфид (ДВС) – перспективный, бифункциональный мономер и сшивающий агент, использование которого даже в незначительных количествах (~2%) модифицирует полимеры, ионообменные смолы, каучуки, сорбенты и т.п., придавая им уникальные свойства [1]. Разработка высокоэффективного способа получения ДВС на базе новой реакции ацетилен и сероводорода или сульфида натрия [2–5] позволила впервые использовать его в качестве сшивающего агента при синтезе ионообменных смол (вместо дивинилбензола) и создать серию ионитов со свойствами, значительно превосходящими существующие или принципиально новыми. В результате этих исследований среди большого количества

сорбентов был получен макросетчатый ионит на основе 2-метил-5-винилпиридина с дивинилсульфидной шивкой.

Известен патент [6], в котором ДВС упомянут среди 40 других сшивающих агентов, однако ни одного примера использования его для синтеза полимеров не приведено.

Цель настоящей работы – исследование радикальной сополимеризации ДВС с винилпиридинами и их производными, изучение сорбционных свойств полученных сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДВС синтезировали по способу Трофимова и Амосовой [5]. Непосредственно перед опытом ДВС очищали перегонкой. 2-метил-5-винилпириди-

E-mail: khal@iioch.irk.ru (Шаглаева Нина Савельевна).

Таблица 1. Сополимеризация ДВС с ВП ([ДАК] = 0.5 мас. %, 60°C, 6 ч)

Состав исходной смеси, мол. %		Содержание, мас. %		Состав сополимера, мол. %		Выход, %
ВП	ДВС	N	S	ВП	ДВС	
20.0	80.0	5.01	23.42	32.11	67.89	65
40.1	59.9	7.90	16.83	54.36	45.64	75
50.0	50.0	8.78	12.67	61.23	38.77	92
80.0	20.0	12.11	3.45	88.75	11.25	80

дин (МВП) и 4-винилпиридин (ВП) – промышленные мономеры, очистку которых проводили многократной вакуумной перегонкой. Чистоту мономеров контролировали хроматографически. Четвертичные соли ВП с диметилсульфатом (МВПС) и МВП с диметилсульфатом (ДМВПС) получали по методике [7].

Радикальную сополимеризацию проводили ампульным методом в присутствии ДАК при 60°C. Нерастворимые сополимеры ДВС с ВП промывали бензолом, ацетоном, водой и сушили до постоянной массы в вакууме. Соплимеры ДВС с МВПС и ДМВПС выделяли из реакционной смеси осаждением. В качестве осадителя использовали изопропиловый спирт. Переосаждение этих сополимеров проводили дважды. Состав сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа. Степень набухания сополимера ДВС и ВП определяли весовым методом. Характеристическую вязкость измеряли в 10%-ном растворе NaCl при 25°C.

ИК-спектры снимали в таблетках с KBr и в вазелиновом масле на спектрометре IFS-25. УФ-спектры записывали на приборе "Specord UV-VIS". Концентрация растворов солей в этиловом спирте составляла 0.05–0.1 моль/л.

Спектры ЯМР ¹³C сополимеров регистрировали на спектрометре VXR-500S фирмы "Varian" (рабочая частота 125.5 МГц) с релаксационной задержкой 2.5 с, импульс 90° в растворе DMSO-d₆. В качестве релаксанта использовали *трис*-ацетилацетонат хрома (0.02 моль/л).

Сорбционные характеристики устанавливали в статическом режиме по отношению к хлорокомплексам платины (IV), палладия (II), золота (III) и серебра (I) [11, 12]. Содержание золота и серебра в

растворе контролировали атомно-абсорбционным методом, платины и палладия – фотометрическим по реакции образования их хлороловяных комплексов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризация ДВС с винилпиридинами и их производными

Использование МВП в качестве сомономера в радикальной сополимеризации с ДВС способствует образованию сополимеров с выходом не более 10%. Изменение состава мономерной смеси, условий сополимеризации и природы инициатора не приводит к увеличению выхода продукта реакции, в то время как сополимеризация ДВС с ВП протекает довольно легко и с количественным выходом. Различную реакционную способность винилпиридинов можно объяснить положением виниловой группы по отношению к атому азота. Углеродные атомы пиридинового цикла в α- и γ-положении имеют пониженную электронную плотность по сравнению с β-углеродным атомом и поэтому 2- и 4-винилпиридины более реакционноспособны. Они легче реагируют с нуклеофильными реагентами, чем 3- и 5-винилпиридины.

При проведении сополимеризации ДВС с ВП получены соединения, которые представляют собой порошки желтого цвета, устойчивые при длительном хранении, не растворимые в органических растворителях и в растворах кислот и щелочей. Результаты сополимеризации приведены в табл. 1.

В ИК-спектре сополимера отсутствуют полосы поглощения, характерные для виниловой

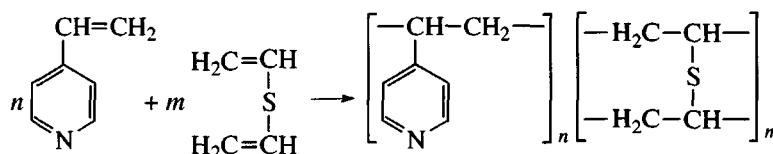
Таблица 2. Сополимеризация МВПС с ДВС (ледяная CH_3COOH , $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, 60°C)

Состав исходной смеси, мол. %		Содержание N, мас. %	Состав сополимера, мол. %		Выход, %	$[\eta]$, дл/г
МВПС	ДВС		МВПС	ДВС		
87.85	12.15	5.94	94.87	5.13	11.25	0.68
60.67	39.33	5.56	80.53	19.47	11.12	0.53
49.68	50.32	5.39	74.96	25.06	10.85	0.45
16.61	83.39	5.13	67.27	32.73	10.72	0.39
6.15	93.85	4.39	49.60	50.40	10.67	0.32

группы ВП при 1640 см^{-1} , но остаются неизменными полосы поглощения пиридинового кольца ($1600, 1555, 1490, 1068 \text{ см}^{-1}$). Полоса поглощения при 660 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям связи C–S.

Составы сополимеров, рассчитанные по содержанию азота и серы, удовлетворительно согласуются между собой.

Образование нерастворимого продукта, данные ИК-спектроскопии и элементного анализа указывают на то, что сополимеризация ДВС с ВП протекает с раскрытием двух двойных связей в ДВС, что приводит к образованию сополимера, имеющего сетчатую структуру:



Полученные сополимеры хорошо набухают в органических растворителях: в ацетоне – на 500%, в гексане – на 300%.

Поскольку ДВС обладает электронодонорным характером, введение в качестве сомономера вещества акцепторного характера способствует донорно-акцепторному взаимодействию мономеров, что в свою очередь должно приводить к чередующейся сополимеризации [9–11]. Соль пиридиния может выполнять роль акцептора, так как двойная связь в катионе четвертичной соли характеризуется значительной электрофильностью [7].

Синтез сополимеров ДВС с МВПС и ДМВПС осуществляли в две стадии: вначале получали четвертичные соли ВП и МВП, а затем проводили их сополимеризацию с ДВС.

Строение солей доказывали с помощью ИК-, УФ-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектрах исследуемых образцов присутству-

ют полосы поглощения, характерные для виниловой группы при 1640 см^{-1} . Смещение полосы поглощения с 1600 к 1630 см^{-1} указывает на образование катиона пиридиния. В УФ-спектрах синтезированных четвертичных солей наблюдаются две основные полосы поглощения при 224 и 266 нм , в то время как в УФ-спектре ВП или МВП имеется только одна полоса при 245 нм .

Сополимеризацию четвертичных солей с ДВС проводили в среде ледяной уксусной кислоты, так как МВПС, ДМВПС и ДВС хорошо растворяются в данном растворителе. Результаты сополимеризации приведены в табл. 2 и 3. Доказательством протекания сополимеризации по виниловой группе сомономеров служат кривые турбидиметрического титрования и данные спектроскопии ИК и ЯМР.

Кривые турбидиметрического титрования сополимеров имеют плавную форму, соответствующую однокомпонентной системе. В ИК-спектрах полученных соединений отсутствуют полосы

Таблица 3. Сополимеризация ДМВПС с ДВС (ледяная CH_3COOH , $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, 60°C)

Состав исходной смеси, мол. %		Содержание N, мас. %	Состав сополимера, мол. %		Выход, %	$[\eta]$, дл/г
ДМВПС	ДВС		ДМВПС	ДВС		
65.0	35.0	5.55	92.0	8.0	12.11	0.58
55.0	45.0	5.45	88.0	12.0	10.81	0.51
50.0	50.0	5.39	85.47	14.53	10.65	0.40
37.0	63.0	5.27	80.53	19.47	9.82	0.29
25.0	75.0	5.11	74.96	25.04	8.34	0.18
20.0	80.0	4.90	68.0	32.0	8.03	0.12

Таблица 4. Эффективные константы сополимеризации четвертичных солей (M_1) с ДВС (M_2) (ледяная CH_3COOH , $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, 60°C)

Мономер	$r_1^{\text{эф}}$	$r_2^{\text{эф}}$	$r_1^{\text{эф}} \times r_2^{\text{эф}}$	$1/r_1^{\text{эф}}$	$1/r_2^{\text{эф}}$
МВПС	2.05	0.01	0.0205	0.49	100.0
ДМВПС	5.72	0.08	0.4576	0.18	12.5

поглощения виниловой группы (1640 см^{-1}), но остаются неизменными полосы поглощения, характерные для катиона пиридиния ($1630, 1580, 1490, 1020 \text{ см}^{-1}$). Появление широкой интенсивной полосы в области $1190\text{--}1250 \text{ см}^{-1}$ характерно для сульфат анионов SO_4^{2-} . Узкая симметричная полоса при 1580 см^{-1} свидетельствует о наличии свободных группировок $-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$. В спектре ЯМР ^{13}C хим. сдвиги сигналов α -углеродных атомов тиовиниловой группы $-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$ наблюдаются в области 132 м.д., а сдвиги сигналов β -углеродных атомов – в области 109 м.д.

При сополимеризации МВПС или ДМВПС с ДВС при конверсии не более 12.2% получены растворимые продукты реакции. По-видимому, в данном случае сополимеризация протекает с участием одной виниловой группы ДВС, а непрореагировавшие двойные связи звеньев ДВС в сополимере способны к образованию циклических структур [1].

Сополимеры образуются при любом начальном соотношении мономеров и обогащены звеньями МВПС и ДМВПС. Продукты реакции независимо от их состава растворимы в ДМСО. С увеличением содержания ДВС в сополимерах их растворимость в воде уменьшается, а при содер-

жании ДВС 20 мол.% и выше образцы сополимера теряют способность растворяться в воде. С увеличением содержания звеньев ДВС в составе сополимера выход и вязкость продуктов реакции уменьшается.

Способность четвертичных солей МВПС и ДМВПС к диссоциации обуславливает многокомпонентность реакционной системы. В растворе ледяной уксусной кислоты возможно сосуществование различных состояний ионогенных групп молекул мономеров и растущих цепей (неионизированные молекулы, контактные и разделенные ионные пары, ионы). Поэтому на основании данных табл. 2 и 3 были рассчитаны значения эффективных констант сополимеризации (табл. 4) для изученных систем по уравнению, предложенному в работе [12]. По форме оно аналогично уравнению Майо–Льюиса, но включает вместо истинных активностей мономеров эффективные константы сополимеризации:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_{01}]r_1^{\text{эф}}[M_{01}] + [M_{02}]}{[M_{02}]r_2^{\text{эф}}[M_{02}] + [M_{01}]}$$

где $r_1^{\text{эф}} = f(\alpha)$, а $r_2^{\text{эф}} = f(\beta)$ – эффективные константы сополимеризации; α и β – мольные доли диссоциированных или комплексно связанных

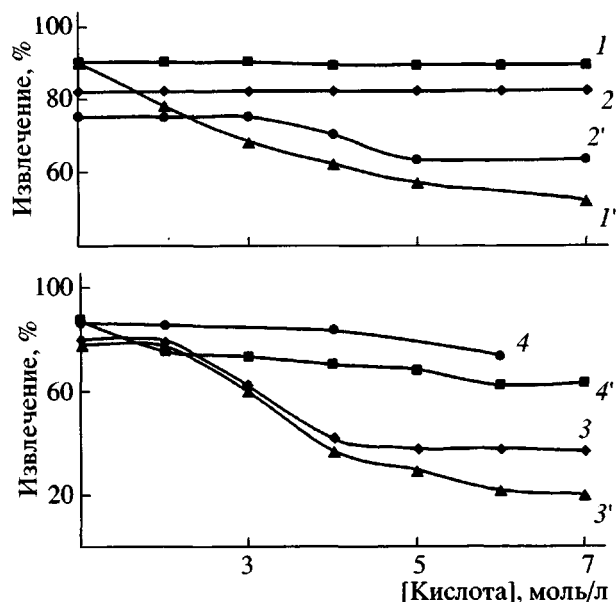


Рис. 1. Зависимость эффективности извлечения хлорокомплексов Au (1, 1'), Pt (3, 3'), Pd (4, 4') и катиона Ag (2, 2') от концентрации серной (1-4) и соляной (1'-4') кислот ($m_{Pt} = 0.78$ мг, $m_{Pd} = 1.91$ мг, $m_{Au} = 1.62$ мг, $m_{Ag} = 2.0$ мг, $V = 20$ мл, $t = 2$ ч).

мономеров и радикалов роста $\sim M_1^{\cdot}$ и $\sim M_2^{\cdot}$ соответственно; M_{01} и M_{02} – суммарные концентрации мономеров M_1 и M_2 .

Полученные величины $r_1^{\text{эф}}$ и $r_2^{\text{эф}}$ указывают на то, что четвертичные соли являются более реакционноспособными мономерами, чем ДВС. Сравнительная оценка реакционной способности четвертичных солей в сополимеризации с ДВС может быть проведена по величинам $1/r_1^{\text{эф}}$ и $1/r_2^{\text{эф}}$. Из их сопоставления видно, что МВПС более активен при взаимодействии как со “своим” радикалом, так и с радикалом ДВС, чем ДМВПС. При сополимеризации ДВС с МВПС образуются более чередующиеся сополимеры, чем в случае взаимодействия ДВС с ДМВПС.

Изучение сорбционных характеристик сополимера ДВС с ВП

Зависимость эффективности извлечения хлорокомплексов Pt, Pd, Au и катиона Ag сополимером ДВС с ВП от природы и концентрации кислот представлена на рис. 1. Для хлорокомплексов металлов (за исключением тетрахлоридного комплекса золота) с увеличением концентрации кис-

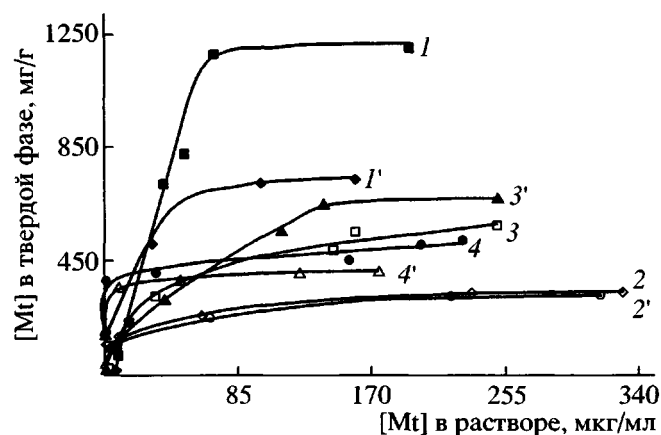


Рис. 2. Кривые равновесного распределения Au (1, 1'), Ag (2, 2'), Pt (3, 3'), Pd (4, 4') в 1 М растворах серной (1-4) и соляной (1'-4') кислот ($m_C = 10$ мг, $V = 20$ мл, $t = 2$ ч).

лот отмечается некоторое снижение сорбции в сернокислой среде. В большей степени снижение сорбции проявляется для хлорокомплексов платины и золота в солянокислой среде. Приведенный характер зависимости свидетельствует в пользу анионного обмена по третичному атому азота и проявлению конкурирующего влияния анионов кислоты с учетом их размеров и подвижности. Не исключается и координационное взаимодействие ионов металлов по атомам азота и серы, что в большей степени характерно для катионной формы серебра. Для выяснения механизма взаимодействия изучены ИК-спектры образцов сорбента и концентрата. В ИК-спектре сорбента, обработанного 1 М соляной кислотой, появляется широкая полоса поглощения в области 2600–3000 см^{-1} , характерная для аммониевого катиона. Смещение полосы поглощения с 1600 к 1630 см^{-1} также указывает на образование протонированного атома азота в пиридине. Такие же изменения сохраняются и в ИК-спектрах концентратов. Полученные данные позволяют предполагать, что для ацидокомплексов сорбция происходит за счет ионного обмена, а затем осуществляется координация с вытеснением лигандов из внутренней сферы хлорокомплекса металла. Время установления равновесия составляет 60 мин для катиона серебра при времени полусорбции $\tau_{1/2} = 15$ мин; для анионных комплексов Pt, Pd и Au равновесие устанавливается за 30 мин при $\tau_{1/2} = 5-10$ мин.

На рис. 2 приведены кривые равновесного распределения ионов металлов в зависимости от их

Таблица 5. Значения сорбционной емкости СЕ сополимера ДВС с ВП, содержащего 12.67% серы, и коэффициентов распределения металлов D для 1 М растворов кислот

Металл	СЕ, мг/г	D	СЕ, мг/г	D	СЕ, мг/г	D
	HCl		H ₂ SO ₄		HNO ₃	
Pt	670	1.1×10^5	570	4.0×10^4	–	–
Pd	410	1.3×10^5	520	12.1×10^5	–	–
Au	730	1.5×10^5	1200	1.6×10^4	–	–
Ag	–	–	340	2.3×10^4	330	3.8×10^5

концентрации. На основе полученной зависимости рассчитаны значения сорбционной емкости для 1 М растворов кислот и коэффициенты распределения металлов (табл. 5).

Сополимер имеет высокие значения сорбционной емкости по отношению к хлорокомплексам Pt, Pd и Au, что, возможно, связано с двумя типами взаимодействий – ионообменным и координационным. Высокие значения коэффициентов распределения свидетельствуют об эффективности сорбции и возможности группового извлечения благородных металлов.

Установлено, что в условиях извлечения благородных металлов в 1 М растворах кислот не сорбируются железо, кобальт, никель, цинк. При исходной концентрации 1 мг/мл медь извлекается на 18%.

Для регенерации сорбента в качестве элюента благородных металлов опробован 3%-ный раствор тиомочевины в 1 М соляной кислоте. Наиболее полно десорбция протекает при 50–60°C в течение 1 ч. Полученные результаты позволяют применять сорбент в аналитической химии.

Таким образом, изменение природы сомономера в сополимеризации с ДВС приводит к получению сополимеров как линейного строения, так и пространственной структуры. Результаты исследования сорбционных свойств образца ДВС с ВП указывают на возможность широкого использования сополимера в качестве сорбента. Перспектива практического применения водорастворимых сополимеров на основе ДВС может быть связана с их антимикробной активностью [1], а также с адсорбционной способностью и воз-

можностью регулирования устойчивости дисперсных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимов Б.А., Амосова С.В. Дивинилсульфид и его производные. Новосибирск: Наука, 1983.
2. Пат. 1369280 Великобритании. 1972 // Chem. Abstrs. 1975. V. 83. 27563.
3. Пат. 2260434 ФРГ. 1974 // Chem. Abstrs. 1974. V. 81. 136918.
4. Пат. 1369280 Англии. 1974 // Chem. Abstrs. 1974. V. 81. 136918.
5. Пат. 3887623 США. 1973 // Official Gazette. 1975. V. 935. P. 1
6. Пат. 3367889 США. 1968 // Chem. Abstrs. 1968. V. 68. 87890.
7. Георгиева В.Р., Зубов В.П., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. № 5. С. 1128.
8. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984.
9. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
10. Чулпанов К.А., Рахматуллаев Х., Джалилов А.Т. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 721.
11. Зубов В.П., Голубев В.Б., Стояченко И.Л. Новое в чередующейся сополимеризации. М.: Наука, 1983.
12. Новаков И.А., Навроцкий А.В. // Высокомолек. соед. С. 2002. Т. 44. № 9. С. 1660.

Copolymerization of Divinyl Sulfide with Vinylpyridines and Their Derivatives

N. S. Shaglaeva*, S. V. Amosova*, L. P. Shaulina**, I. P. Golentovskaya**,
G. A. Zavarzina***, R. G. Sultangareev*, S. V. Fedorov*, and G. A. Pirogova*

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

**Irkutsk State University,
ul. K. Marksa 1, Irkutsk, 664003 Russia

***Irkutsk State University of Medicine,
ul. Krasnogo Vosstaniya 1, Irkutsk, 664003 Russia

Abstract—Linear and three-dimensional copolymers were prepared by the free-radical copolymerization of divinyl sulfide with 4-vinylpyridine, 1-methyl-4-vinylpyridinium methyl sulfate, and 1,2-dimethyl-5-vinylpyridinium methyl sulfate. The effective reactivity ratios measured for the copolymerization of divinyl sulfide and quaternary salts of vinylpyridines indicated a higher reactivity of the latter comonomers. Poly(divinyl sulfide-co-4-vinylpyridine) containing 12.67% sulfur had a high sorption capacity with respect to metal ions: gold, 740–1200 mg/g from 1 M HCl and H₂SO₄ solutions; silver, 340 mg/g from a 1 M HNO₃ solution; platinum, 672 mg/g from 1 M HCl and H₂SO₄ solutions; and palladium, 414 mg/g from 1 M HCl and H₂SO₄ solutions.