

УДК 541.64:547(39+379)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИВИНИЛСУЛЬФИДА С АКРИЛАМИДОМ

© 2005 г. Н. С. Шаглаева, Л. В. Каницкая, В. В. Анненков, С. В. Амосова,
Р. Г. Султангареев, С. В. Федоров, Е. В. Ширекобрюхова

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

Поступила в редакцию 29.06.2004 г.
Принята в печать 29.11.2004 г.

Путем радикальной сополимеризации дивинилсульфида с акриламидом получены сополимеры линейного и пространственного строения. Установлено, что основным направлением реакции полимеризации при низких содержаниях дивинилсульфида является сшивание, при повышении концентрации дивинилсульфида в исходной смеси возрастает вероятность альтернативного процесса – циклополимеризации, что приводит к образованию золь-фракции. Данные спектроскопии ИК, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C указывают на наличие в золь-фракции сополимера срединных двойных связей. Образование фрагмента со срединной двойной связью объяснено гидридным переносом и перемещением двойных связей в непрореагировавших винилсульфидных группах.

Интерес к высокомолекулярным соединениям, содержащим в своей структуре атом серы, обусловлен их ценными свойствами: повышенной радиационной способностью и устойчивостью к агрессивным средам и окислителям, а также высокими адгезионными и диэлектрическими показателями [1, 2]. К таким соединениям относятся и сополимеры на основе дивинилсульфида (ДВС). Реакция сополимеризации ДВС с другими виниловыми мономерами представляет интерес и с теоретической точки зрения, так как исследование ее особенностей позволяет установить взаимное влияние двойной углерод-углерод связи и соседнего атома серы. Долгое время работы в данной области сдерживались труднодоступностью ДВС, однако в настоящий момент этот мономер легко синтезируется по способу, описанному в работе [3]. На основе ДВС получен ряд ионитов со свойствами, значительно превосходящими существующие или принципиально новыми [4, 5]. В частности, при радикальной сополимеризации ДВС с малеиновым ангидридом образуются сетчатые сополимеры, обладающие высокой сорбционной способностью по отношению к ионам металлов (Au, Ag, Pt, Pd). С другой стороны, ДВС дает возможность получать растворимые полимеры, содержащие остаточные двойные связи, что откры-

вает путь к перспективным макромономерам, разветвленным и гребнеобразным полимерам.

В настоящей работе с целью получения новых гидрофильных комплексообразующих полимеров изучена радикальная сополимеризация ДВС с акриламидом. Введение звеньев акриламида в полимеры представляет интерес благодаря широким возможностям модификации по амидным группам [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДВС перед опытом очищали перегонкой ($T_{\text{кпп}} = 83^\circ\text{C}$). Коммерческий акриламид перекристаллизовывали из бензола ($T_{\text{пп}} = 85^\circ\text{C}$). Радикальную сополимеризацию проводили ампульным методом в присутствии ДАК при 60°C в уксусном ангидриде в атмосфере аргона. Концентрация мономеров составляла 1 моль/л, содержание инициатора во всех опытах 0.5% от массы сомономеров. Гель отделяли при растворении полимеризата в диоксане или уксусном ангидриде; золь осаждали в метанол, промывали и сушили до постоянной массы в вакууме. Присутствие сополимеров в золь-фракции подтверждено данными по растворимости: гомополимеры на основе ДВС и акриламида набухают в ДМСО, в то время как полученные образцы сополимеров хорошо растворимы в ДМСО. Характеристическую

E-mail: shagl@irioch.irk.ru (Шаглаева Нина Савельевна).

Сополимеризация ДВС с акриламидом (уксусный ангидрид, [ДАК] = 0.5 мас. %, 60°C, время 2 ч)

Содержание ДВС в исходной смеси, мол. %	Общий выход, %	Выход*, %		Содержание ДВС, мол. %		[η] золь-фракции, дL/g
		геля	золя	в гель-фракции	в золь-фракции	
80.0	52.6	74.3	25.7	61.4	47.8	0.04
70.0	55.7	81.6	18.4	60.1	44.9	0.08
50.0	67.4	85.2	14.8	56.8	56.3	0.15
12.0	70.5	94.1	5.9	30.5	25.4	0.24
5.0	73.1	96.8	3.2	13.2	22.1	0.32

* Рассчитан по отношению к общему выходу сополимера.

вязкость растворимых образцов сополимеров измеряли в ДМСО при 25°C.

Элементный анализ сополимеров проводили на газоанализаторе фирмы "Thermo Finnigan". Данные о составе сополимеров, рассчитанные по содержанию серы и азота, удовлетворительно согласуются между собой.

ИК-спектры снимали в таблетках с КBr и в вазелиновом масле на спектрометре IFS-25. 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 ДМСО-d₆. В качестве релаксанта использовали *тристоцилакетонат хрома* (0.02 моль/л).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При радикальной сополимеризации ДВС с акриламидом образуются как растворимые, так и нерастворимые сополимеры во всем интервале исследованных соотношений сомономеров. Выбор уксусного ангидрида в качестве растворителя обусловлен сохранением гомогенности реакционной среды в ходе сополимеризации при разных соотношениях сомономеров. Результаты сополимеризации приведены в таблице.

При уменьшении содержания ДВС в исходной смеси общий выход сополимера и нерастворимой фракции во всех случаях увеличивается. Повышение доли нерастворимой фракции при уменьшении количества ДВС в исходной смеси свидетельствует о том, что основным направлением полимеризации при низких содержаниях ДВС является сшивание, при повышении концентрации ДВС в исходной смеси возрастает вероятность альтернативных процессов с участием винилсульфидных групп, что, по-видимому, и приводит к образованию золь-фракции. Например, в работе

[7] исследован процесс гомополимеризации ДВС при 60° в массе и в бензоле и представлены доказательства, что ДВС подвергается бициклической полимеризации, чем и объясняется растворимость образующихся полимеров.

С увеличением количества ДВС в исходной мономерной смеси происходит обогащение гель-фракции звеньями этого мономера. Содержание ДВС в золь-фракции ниже, чем в геле, и имеет менее выраженную тенденцию к увеличению при повышении доли ДВС в мономерной смеси.

Характеристическая вязкость полученных образцов золь-фракции плавно возрастает при уменьшении количества ДВС в исходной смеси, что может быть связано с изменением качества растворителя при изменении состава сополимера. В то же время отсутствие явной зависимости характеристической вязкости от содержания ДВС в сополимере позволяет предположить увеличение ММ сополимеров в этом ряду, что объясняется большей степенью разветвления макромолекул за счет большего вовлечения второй винилсульфидной группы ДВС в полимеризацию.

Для выяснения особенностей протекания сополимеризации проведен анализ гель-фракции методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В ИК-спектрах гель-фракций отсутствуют полосы поглощения винильных групп (980 и 1640 см⁻¹), но наблюдаются полосы при 1690, 1600, 1420 см⁻¹, характерные для акриламидных звеньев. Полоса поглощения при 660 см⁻¹ может быть отнесена к валентным колебаниям связи C—S.

Образование нерастворимого продукта и данные ИК-спектроскопии указывают на то, что сополимеризация ДВС с акриламидом протекает с раскрытием двух двойных связей в ДВС; это приводит к сетчатой структуре гель-фракции:

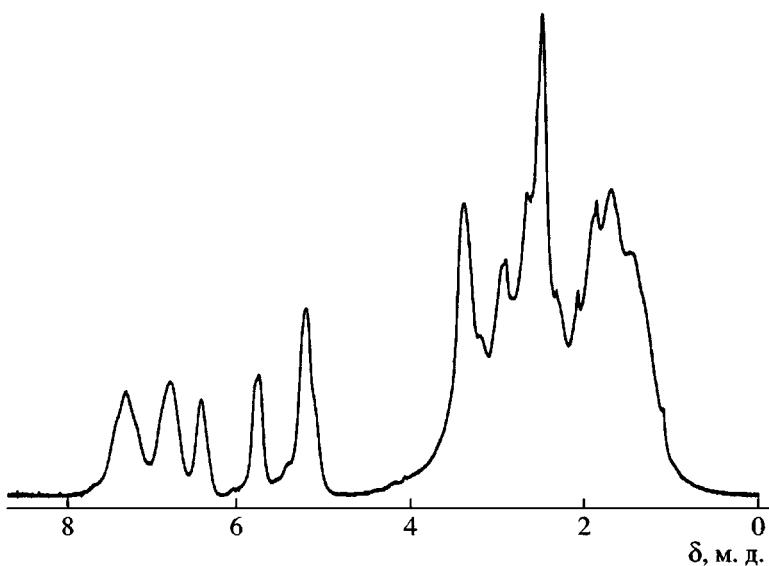
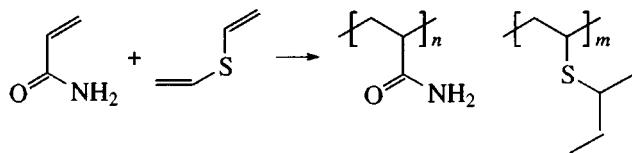


Рис. 1. Спектр ПМР золь-фракции сополимера ДВС–акриламида. Содержание звеньев ДВС 67.2 мол. %.



Полученные сшитые сополимеры представляют интерес в качестве сорбентов, могут быть использованы при изготовлении ионообменных мембран, смол, диафрагм.

В ИК-спектре золь-фракции присутствуют все названные полосы поглощения, характерные для амидных групп, и появляется интенсивная полоса поглощения при 1585 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям двойной связи в группе $-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$. При нагревании данного образца около 150°C в течение 2 ч полоса при 1585 cm^{-1} исчезает, но наблюдается усиление поглощения в области 1650 cm^{-1} , что свидетельствует о присутствии (помимо полос амидной группы) новой полосы поглощения двойных углерод–углеродных связей.

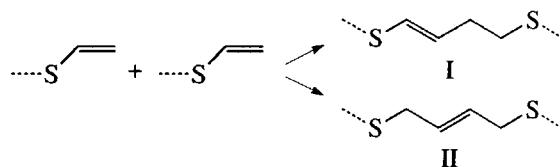
В спектрах ЯМР ^{13}C золь-фракции имеются сигналы α - и β -углеродных атомов винилсульфидной группы $-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$ при 132 и 109 м. д. соответственно, что согласуется с данными [8]. Кроме того, в спектрах ЯМР ^{13}C анализируемых образцов имеется группа сигналов фрагмента $-\text{CH}=\text{CH}-$ (128.03–127.58 м. д.) в виде дублета. Сигнал при 57 м. д. характерен для структуры $-\text{NH}-\text{CH}_2-$, появление которой возможно за счет

реакции присоединения аминогруппы фрагментов акриламида к винилсульфидной группе:



В условиях свободнорадикального инициирования подобные реакции протекают против правила Марковникова [9]. Данная схема согласуется с известной склонностью амидных групп к участию в реакциях передачи цепи [10].

В ПМР-спектрах (рис. 1) наряду с сигналами в интервале 1–4 м. д., относящимися к протонам в полимерной цепочке насыщенных связей, присутствуют сигналы концевых фрагментов $-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$, с хим. сдвигами в области 5.18 и 6.42 м. д., относящихся к протонам групп $-\text{CH}_2-$ и $=\text{CH}-$ соответственно. Сигнал при 5.74 м. д. можно отнести к срединной двойной связи $-\text{CH}=\text{CH}-$, наблюдавшейся в спектре ЯМР ^{13}C при 128.03–127.58 м. д. Появление данной структуры возможно за счет гидридного переноса и перемещения двойных связей [11–13] в свободных винилтиогруппах, причем вероятны два направления реакции:



Структуры типа II с симметричным окружением двойной связи хорошо известны [11], для них

характерен диапазон хим. сдвигов 5.3–5.5 м. д., что существенно ниже, чем в исследуемых образцах, и срединные двойные связи в сополимерах акриламид–ДВС более вероятно описываются структурой I. Протекание данной реакции является причиной исчезновения полосы поглощения при 1585 см⁻¹ в ИК-спектрах прогретых образцов.

Сигналы при 6.80 и 7.30 м. д. относятся к амидным группам –CO–NH₂ и –CO–NH–R–, образующимся при их присоединении к винилсульфидным фрагментам. Сигнал при 6.80 м. д. принадлежит, вероятно, исходному амиду, а при 7.30 м. д. – замещенному, поскольку, как известно [14], сигналы NH замещенных амидов смещены в слабое поле. Путем интегрирования спектра после исключения полос ДМСО (2.5 м. д.) и воды (3.35 м. д.) вычислено содержание остатков акриламида в сополимере, которое составило 38.1 мол. %, что хорошо согласуется с величиной, полученной по данным элементного анализа (38.7 мол. %). Количество ненасыщенных групп по отношению к содержанию звеньев ДВС оценено как 37.6%, причем 25.3% находятся в виде винилсульфидных фрагментов, а 12.3% относятся к продуктам I их конденсации.

Таким образом, при сополимеризации акриламида с ДВС возможно получение не только сшитых продуктов, но и растворимых сополимеров, содержащих остаточные винилсульфидные группы и продукты их превращений. Данные полимеры перспективны в качестве макромономеров для конструирования более сложных систем: гребнеобразных макромолекул, органо-неорганических композитов, функционализированных покрытий. Наличие в них реакционноспособных амидных групп обуславливает возможность дальнейшей разнообразной модификации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимов Б.А., Амосова С.В. Дивинилсульфид и его производные. Новосибирск: Наука, 1983.
2. Свиридова А.В., Прилежаева Е.Н. // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 3. С. 519.
3. Pat. 3887623 USA. 1973 // Official Gazette. 1975. V. 935. P. 1.
4. Царик Л.Я., Манцивода Г.П., Вяльых Е.П., Трофимов Б.А., Калабина А.В. А. с. 408953 СССР // Б. И. 1973. № 48. С. 68.
5. Царик Л.Я., Манцивода Г.П., Шонэрт Н.К., Крючков В.В., Амосова С.В., Трофимов Б.А., Калабина А.В. А. с. 450820 СССР // Б. И. 1974. № 43. С. 62.
6. Круглова В.А., Анненков В.В., Зайцева И.В., Калабина А.В., Мирскова А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 11. С. 852.
7. Guaita M., Gamino G., Chlantore O., Trossarelli L. // Makromol. Chem. 1971. B. 143. № 3517. S. 1.
8. Калабин Г.А., Трофимов Б.А., Бжезовский В.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 3. С. 576.
9. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974. С. 183.
10. Абрамов Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. Полиакриламид. М.: Химия, 1992. С. 53.
11. The Sadtler Commercial Spectra, Polymers. NMR Spectra Go MH₂. Philadelphia: Sadtler Research Laboratories, 1969.
12. Оаэ С. Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975. С. 121.
13. Крахмалец И.А., Кушников Ю.А., Светлов А.К., Сусол Т.И., Мухачева М.С. // Химия и технология поликонденсационных полимеров: Сб. науч. тр. М.: НПО "Пластик", 1977. С. 109.
14. Гордон А., Форд Р. // Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 293.

Copolymerization of Divinyl Sulfide with Acrylamide

N. S. Shaglaeva, L. V. Kanitskaya, V. V. Annenkov, S. V. Amosova,
R. G. Sultangareev, S. V. Fedorov, and E. V. Shirekobryukhova

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

Abstract—Linear and three-dimensional copolymers were prepared by the free-radical copolymerization of di-vinyl sulfide with acrylamide. It was shown that, at a low content of divinyl sulfide, crosslinking is the major reaction pathway; as the concentration of divinyl sulfide in the initial mixture is increased, an alternative process, cyclotrimerization, appears to be more probable and the sol fraction appears. The data of IR and ¹H and ¹³C NMR measurements show that middle double bonds are contained in the sol fraction of the copolymer. The formation of a moiety with the middle double bond is explained by the occurrence of hydride transfer and the shift of double bonds in residual divinyl sulfide groups.