

ЖИВЕТЬЕВА Светлана Александровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ИНИФЕРТЕРОВ-МОНОМЕРОВ -
ПРОИЗВОДНЫХ N-(ВИНИЛОКСИЭТИЛ)ДИТЯОКАРБАМИНОВОЙ
КИСЛОТЫ В ПСЕВДОЖИВОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

02.00.06 - высокомолекулярные соединения по химическим наукам

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Иркутск 2004

Работа выполнена в Иркутском институте химии Сибирского отделения
Российской академии наук им. А.Е. Фаворского.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Амосова С. В.
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Бирюкова Е. И.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кижняев В. Н.

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Шаглаева Н. С.

Ведущая организация: Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева РАН

Защита состоится « 1 » декабря 2004 года в 10 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.074.06 по защите диссертаций на соискание
учёной степени кандидата химических наук при Иркутском государственном
университете по адресу: 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический
факультет ИГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Иркутского Государственного университета.

Автореферат разослан «11» октября 2004 г.

Отзывы на автореферат высылать по адресу:
664033, Иркутск, ул. К.Маркса, 1, ученому секретарю
диссертационного совета О.А. Эдельштейн

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент


О.А. Эдельштейн

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

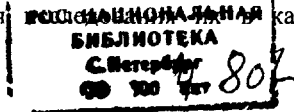
Актуальность работы. Радикальная полимеризация является наиболее используемым методом синтеза промышленных полимеров. В обычном радикальном процессе полимеризация осуществляется многократным неконтролируемым повторением акта: «инициирование - рост - обрыв цепи», поэтому радикальной полимеризацией можно получать только статистические полимеры, которые характеризуются широким молекулярно-массовым распределением, что отрицательно сказывается на их эксплуатационных свойствах. Актуальной проблемой является управление временем жизни растущих полимерных цепей, возможность получения продуктов каждой элементарной реакции полимеризации и целенаправленного изменения структуры макромолекул на стадии их формирования.

Эту проблему решает новое направление в области радикальной полимеризации - псевдоживая радикальная полимеризация. Его возникновение стало возможным благодаря открытию в 1980-1990 гг. новых элементарных актов полимеризационных процессов с участием радикалов R - носителей полимерных цепей: обратимого присоединения R к некоторым металлокомплексам или к стабильным свободным радикалам. При проведении полимеризации в режиме обратимого ингибирования время жизни макромолекулы контролируемое. Это означает, что в присутствии обратимого ингибитора можно управлять ростом цепи: осуществлять режим псевдоживых цепей, получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением (ММР), блоксополимеры и градиентные сополимеры, у которых состав непрерывно меняется от одного конца макромолекулы к другому.

Псевдоживая радикальная полимеризация, в которой в качестве инициаторов используются соединения, распадающиеся на активные радикалы, инициирующие полимеризацию, и стабильные радикалы, участвующие в реакции обратимого ингибирования макроцепей, относится к инифертерной полимеризации, а используемые инициаторы называются инифертерами. Большинство известных инифертеров активно работают при достаточно высоких температурах (100-150 °C), что существенно ограничивает их практическое применение. Разработка новых инициаторов псевдоживой радикальной полимеризации, способных обеспечивать инициирование и управление ростом полимерной цепи в сравнительно мягких температурных условиях (в частности, способных к обратимой фотодиссоциации), является одним из перспективных направлений, позволяющих существенно снизить температуру проведения процесса (до комнатной).

В связи с этим интенсивно продолжается поиск новых агентов псевдоживой радикальной полимеризации, которые позволяют регулировать ММР полимеров, их пространственную структуру, что представляет интерес не только с научной, но и с практической точки зрения.

В Иркутском институте органической химии СО РАН синтезированы производные N-(винилокситил)дитиокарбаминовой кислоты, которые являются перспективными соединениями для



инифертеров. Наличие винилоксигруппы позволит получать полимерные формы инициаторов (полиинифертеры), применение которых может повысить эффективность инициирования, расширить возможности проведения контролируемых синтезов полимеров, блок- и привитых сополимеров, осуществлять макромолекулярный дизайн макромолекул.

Целью работы является введение новых инициаторов производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты в псевдоживую радикальную полимеризацию, доказательство реализации псевдоживого радикального механизма полимеризации винильных мономеров, иницированных новыми инициаторами, и изучение некоторых свойств полимеров на их основе.

В соответствии с поставленной целью в ходе выполнения диссертационной работы решаются следующие задачи:

1. Исследование кинетики полимеризации винильных мономеров в присутствии инифертеров-мономеров. Изучение влияния строения инициаторов на скорость полимеризации винильных мономеров и их ММР.
2. Синтез гомо- и сополимеров производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты. Исследование кинетики полимеризации винильных мономеров в присутствии полиинифертеров. Изучение влияния молекулярных масс (ММ), ММР и строения полиинифертеров на скорость полимеризации винильных мономеров.
3. Проведение постполимеризации и блоксополимеризации винильных мономеров в режиме псевдоживых цепей с использованием инифертеров-мономеров, макроинифертеров и полиинифертеров на основе производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты.

Научная новизна. Впервые предложено использовать производные N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты (соли, эфиры, тиурамдисульфид) как ряд новых инициаторов псевдоживой радикальной полимеризации - инифертеров-мономеров, содержащих винилоксигруппу.

Установлено, что полимеры, синтез которых иницирован производными N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты, являются макроинифертерами. В присутствии макроинифертеров проведены постполимеризация стирола и блокполимеризация стирола и метилметакрилата.

Впервые синтезированы полиинифертеры - гомо- и сополимеры производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты. Показано, что эти полиинифертеры являются более активными инициаторами, чем соответствующие инифертеры-момеры.

Показано, что можно осуществлять молекулярный дизайн блок- и привитых сополимеров, на примере стирола и метилметакрилата, за счет чередования условий, обеспечивающих проявление одного из свойств бифункционального инифертера-мономера: либо свойства инифертера, либо свойства мономера.

Практическая значимость. Найденные кинетические закономерности псевдоживой радикальной полимеризации, иницированной производными N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты могут быть использованы для

контролируемого синтеза (без гель-эффекта) винильных мономеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками.

Выводы работы использованы для целенаправленного синтеза новых гомо- и сополимеров производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты, которые предложено использовать в качестве: полиинифертеров, в синтезе блок- и привитых сополимеров и эффективных сорбентов металлов.

Объекты исследования – винильные мономеры различного строения: стирол (Ст), метилметакрилат (ММА), винилацетат (ВА), малеиновый ангидрид (МА). В качестве инициаторов псевдоживой радикальной полимеризации использованы производные N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты: соли калия (ВК), цинка (ВЦ), никеля (ВН), олова (ВО), алюминия (ВАЛ); эфиры – метиловый (МВ), этилкарбонитриловый (ВКН) и N,N'-бис-(винилоксиэтил)тиурамдисульфид (ВТ) общей формулы: $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{S}-)_n-\text{X}$, где X - K^{+1} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Sn^{+2} , Al^{+3} , $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{S}-$, соответственно ($n = 1, 2, 3$), их гомо- и сополимеры.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на молодежной научной конференции по органической химии «Байкальские чтения 2000» (Иркутск, 2000); VII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2000» (Пермь, 2000); VII Международном Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 2001).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей, 4 тезисов доклада.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и библиографии. Работа изложена на 130 страницах машинописного текста, включая 17 таблиц, 26 рисунков и списка цитируемой литературы из 134 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Производные N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты как инифертеры в контролируемом синтезе полимеров

В Иркутском институте органической химии СО РАН синтезированы производные N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты, которые как обнаружено нами являются инициаторами псевдоживой радикальной полимеризации винильных мономеров. В предложенной работе исследованы особенности полимеризации промышленных мономеров: Ст, ММА и ВА в присутствии производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты и получены доказательства реализации псевдоживого радикального механизма винильных мономеров в их присутствии.

1.1. Кинетика полимеризации винильных мономеров в присутствии производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты

Исследована кинетика полимеризации Ст, ММА, ВА в присутствии производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты методом микрокалориметрии. На рис. 1 и 2 показаны изменения приведённой скорости полимеризации Ст (отношение скорости к текущей концентрации мономера) от конверсии в присутствии иницирующих количеств производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты (8.3×10^{-3} - 25.0×10^{-2} моль/л). Приведённая скорость полимеризации Ст в присутствии исследуемых инициаторов остаётся постоянной до глубоких степеней превращения (псевдостационарный режим) и для полимеризации с участием ВКН, ВК, ВТ, МВ, ВЦ, ВН, ВО, ВАЛ колеблется в пределах от 0.10×10^{-3} до 0.32×10^{-3} мин⁻¹. При конверсии более 60% наблюдается уменьшение приведённой скорости полимеризации.

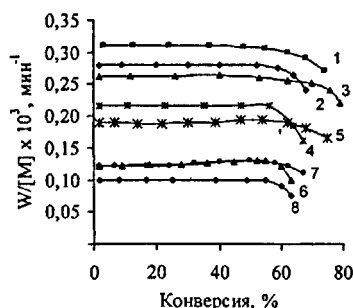


Рис. 1. Зависимость приведенной скорости полимеризации Ст от конверсии в присутствии: ВКН (1), ВТ (2), ВАЛ (3), МВ (4), ВО (5), ВК (6), ВН (7) и ВЦ (8) при концентрации 8.3×10^{-3} моль/л. $T = 70^\circ\text{C}$.

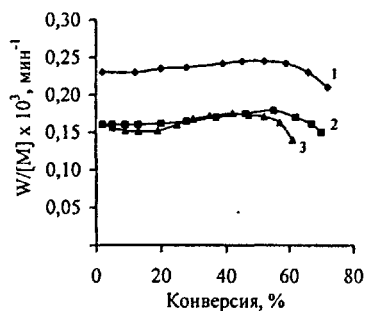


Рис. 2. Зависимость приведенной скорости полимеризации Ст от конверсии в присутствии: ВАЛ (1), ВО (2) при концентрации 18.0×10^{-2} моль/л и МВ (3) при концентрации 25.0×10^{-2} моль/л. $T = 70^\circ\text{C}$.

Полимеризация Ст протекает в присутствии всех исследуемых производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты (рис. 1 и 2), а процесс полимеризации ММА и ВА инициируется только ВКН и ВТ (рис. 3). Кинетика полимеризации ММА и ВА в присутствии ВКН и ВТ по виду кривых зависимости приведенной скорости полимеризации от конверсии подобна кинетике полимеризации Ст в этих же условиях: постоянные значения приведенных скоростей достигаются уже на ранних стадиях полимеризации, и они остаются практически такими же до глубоких степеней превращения (рис. 3). Сравнительный анализ значений приведенной скорости полимеризации Ст, ММА, ВА (концентрация инициаторов 8.3×10^{-3} моль/л) показал, что наиболее эффективным инициатором для этих мономеров является ВКН (рис. 1, 3).

Особо следует подчеркнуть, что этим реакциям не свойственен гель-эффект, что является значительным их преимуществом. Отсутствие в процессе полимеризации периода автоускорения обеспечивает формирование более однородных по структуре макромолекул, что очень важно в промышленном синтезе полимеров для сохранения стабильного терморежима процессов.

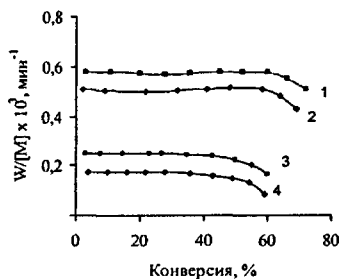


Рис. 3. Зависимость приведенной скорости полимеризации ММА (1, 2), ВА (3, 4) от конверсии в присутствии: ВКН (1, 3) и ВТ (2, 4) при концентрации 8.3×10^{-3} моль/л. $T = 70^\circ\text{C}$.

1.2. Анализ молекулярных масс и молекулярно-массового распределения полимеров, полученных в присутствии производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты

Исследована зависимость ММ ПС от конверсии при иницировании различными по природе производными N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты: дитиокарбатами металлов (алюминия, олова, никеля), дисульфидом (ВТ) и эфиром (ВКН) при одной исходной концентрации инициатора и температуре (рис. 4). ММ определены методом ГПХ. Наблюдается линейная зависимость ММ ПС от конверсии при иницировании производными N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты. Наибольшие значения M_n в данных реакциях и более резкое повышение M_n по ходу процесса наблюдается для ПС, синтезированного в присутствии ВКН и ВТ (рис. 4, кривые 1,2).

При полимеризации ММА и ВА, иницированной производными N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты (рис. 5), наблюдается линейная зависимость роста ММ полимеров от конверсии. При полимеризации ВА (рис. 5, кривые 3, 4) рост ММ образующихся полимеров незначительно выражен, в отличие от роста ММ при полимеризации ММА (рис. 5, кривые 1,2).

Величины ММ для ПММА (рис. 5, кривые 1, 2) и ПВА (рис. 5, кривые 3, 4) меньше, чем для ПС, синтезированного с теми же инициаторами. Так, в ряду полученных полимеров для ПС наблюдается наибольшее значение ММ при всех используемых инициаторах.

Для исследования ММР полимеров Ст, ММА, ВА, полученных в присутствии исследуемых инициаторов были рассчитаны M_w и M_n методом ГПХ (табл. 1). Полученные полимеры характеризуются низкими коэффициентами полидисперсности (M_w/M_n), которые находятся в пределах от 1.6 до 2.2 (табл. 1). При этом для анализов ММ использовались полимеры, выделенные при конверсии не больше 80%, что завышает значения полидисперсности

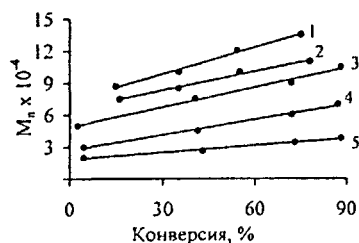


Рис. 4. Зависимость M_n ПС от конверсии в присутствии ВКН (1), ВТ (2), ВАЛ (3), ВО (4), ВН (5) при концентрации 8×10^{-3} моль/л, 70 °С.

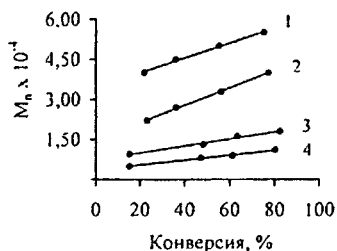


Рис. 5. Зависимость M_n ПММА (1, 2) и ПВА (3, 4) от конверсии в присутствии ВКН (1, 3), ВТ (2, 4) при концентрации 1.2×10^{-2} (1, 2) и 8×10^{-3} (3, 4) моль/л, 70 °С.

в сравнении с полимерами, анализируемыми при конверсии, близкой к 100% (для ПС с конверсии близкой к 100% $M_w/M_n \sim 1.4$).

Таблица 1.

Полимеризация Ст, ММА и ВА в присутствии производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты (в массе, $T = 70^\circ \text{C}$)

Мономер	ИФТ	[ИФТ] $\times 10^3$, моль/л	$M_w \times 10^{-4}$ (ГПХ)	$M_n \times 10^{-4}$ (ГПХ)	M_w/M_n
Ст	ВКН	25.3	16.3	8.6	1.9
Ст	ВТ	25.3	14.7	7.7	1.9
Ст	ВКН	7.0	25.9	15.2	1.7
Ст	ВТ	7.0	24.1	14.2	1.7
Ст	МВ	7.0	14.9	8.3	1.8
Ст	ВК	7.0	13.7	7.6	1.8
Ст	ВЦ	7.0	10.3	5.7	1.8
Ст	ВАЛ	7.0	22.7	12.6	1.8
Ст	ВАЛ	21.3	13.8	7.26	1.9
Ст	ВО	7.0	12.5	6.58	1.9
Ст	ВН	7.0	11.0	5.5	2.0
ММА	ВКН	7.0	8.8	4.0	2.2
ВА	ВКН	7.0	5.4	3.4	1.6

Следует отметить, что основным недостатком псевдоживой полимеризации с участием инициаторов является то, что неактивные радикалы, участвующие в реакции обратимого ингибирования, тоже могут инициировать полимеризацию, а это неизбежно приводит к нарушению баланса между активными и неактивными радикалами в пользу активных и, как следствие, к квадратичному обрыву растущих цепей. Всё это ведёт к увеличению коэффициента полидисперсности продуктов, который на глубоких степенях

превращения редко оказывается меньше 1.7. Таким образом, исследование кинетики полимеризации виниловых мономеров в присутствии исследуемых инициаторов, анализ ММ и ММР синтезированных полимеров, позволяет сделать вывод о реализации псевдоживого радикального механизма.

1.3. Проведение постполимеризации стирола- и блоксополимеризации с метилметакрилатом

Полимеры, синтезированные в режиме псевдоживых цепей в присутствии инифертеров, сами являются макроинифертерами, способными при новом контакте с мономером к дальнейшему росту молекулярной массы. Это свойство - «оживления» цепей - использовалось для синтеза ПС с контролируемым ММ и блоксополимеров Ст с ММА.

Проведена полимеризация Ст в присутствии эквимольного количества ПС с $M_n = 4.7 \times 10^4$ и $[N] = 0.273$, полученного в присутствии ВТ. Продолжительность реакции 14 суток, выход 82%. Высаженный ПС имел ММ = 8.27×10^4 . В этом синтезе ПС являлся макроинифертером, способным «оживлять» цепи полимера.

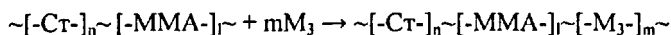
Свойство «оживления» полимерных цепей в псевдоживой радикальной полимеризации использовано для получения блоксополимеров Ст и ММА (табл. 2).

Таблица 2.

Блоксополимеризация ПС с $M_n = 4.7 \times 10^4$ и $[п] = 0.273$ (М) с ММА (M_2) (60°C , $(M_1 + M_2) = 0.5 : 0.5$ мол%, толуол, $[M, +M_2] = 50$ мол%)

Продолжительность реакции, сут.	Выход, %	Элементный состав сополимера, %		Состав сополимера, Ст : ММА, мол%	[η]
		С	Н		
7	59.33	87.57	9.12	89.70 : 10.30	0.280
14	83.50	81.38	8.03	66.46 : 33.54	0.291
21	98.80	77.56	6.72	49.90 : 50.10	0.315

Состав блоксополимеров Ст с ММА регулируется продолжительностью реакции. Выделенный через 7 суток блоксополимер содержит 10.3 мол% ММА. При глубоких степенях превращения состав блоксополимера становится эквимольным. В этом синтезе ПС является макроинифертером. Блоксополимер Ст с ММА так же является макроинифертером, и на его основе можно получать тройные блоксополимеры.



Так реализуется «оживление» цепей при инифертерной полимеризации, все свойства которой присуще полимеризации в присутствии производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты.

2. Производные N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты как мономеры-инициаторы в полимеризации

2.1. Гомополимеризация производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты

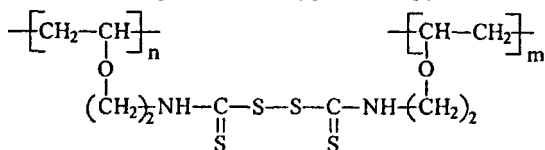
Наличие в производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты дитиокарбаматных групп определяет их свойства как инициаторов псевдоживой радикальной полимеризации, наличие винилоксигруппы обеспечивает им свойства мономеров. В таблице 3 приведены условия синтеза гомополимеров на основе производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты.

Таблица 3.

Полимеризация производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты

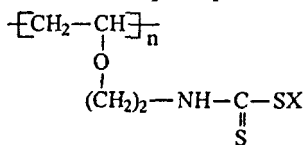
Мономер	Способ иницирования	Условия реакции: инициатор, температура, °C	Продолжительность реакции, сут.	Выход, %
ВКН	катионный	SnCl ₄ , 20	0.05	98
ВТ	катионный	SnCl ₄ : FeCl ₃ = 3 : 1, 20-25	0.05	98
МВ	радикальный	ДАК, 80	7	23
ВЦ	радикальный	ДАК, 60	10	33
ВН	радикальный	ДАК, 60	10	38
ВО	радикальный	ДАК, 75	7	42
ВАЛ	радикальный	ДАК, 75	7	41

Для изучения структуры гомополимеров ВТ, полученных в условиях катионного и радикального иницирования, проведён сравнительный анализ спектральных характеристик мономера и гомополимеров. Показано, что полимеризация в условиях катионного иницирования идёт одновременно по двум винилоксигруппам с сохранением тиурамной группы:



В условиях радикального иницирования ВТ образование полимеров происходит с участием винильной и HNC(S)S групп с разрывом S-S связи.

Для ПВКН, ПВО, ПВАЛ, ПМВ характерна линейная структура:



где X = -(CH₂)₂-C≡N, Sn⁺², Al⁺³, -CH₃.

Для гомополимеров ВН и ВЦ в ИК спектрах присутствует полоса поглощения при $2100-2190\text{ см}^{-1}$, свидетельствующая о присутствии в гомополимерах звеньев с группой $-N=C=S$. Количество изотиоцианатных групп в ПВН составляет 3%, в ПВЦ - 2%. Можно предположить, что образование винилоксиизотиоцианата происходит за счёт элиминирования сульфидов никеля и цинка.

Таким образом, производные N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты в гомополимеризации ведут себя подобно виниловым эфирам, но наличие реакционноспособной дитиокарбаматной группы вносит свои особенности. Температурные условия ($< 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) радикальной полимеризации не исключают образование незначительного количества винилоксиизотиоцианата.

2.2. Кинетика полимеризации винильных мономеров в присутствии полиинифертеров

Методом микрокалориметрии исследована кинетика полимеризации Ст, ММА, ВА в присутствии полиинифертеров на основе производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты. На рис. 6 представлена зависимость приведённой скорости полимеризации Ст, ММА, ВА от конверсии в присутствии гомополимеров: ПВКН, ПВАЛ, ПВТ, ПВО, ПВН, ПМВ. Эти зависимости показывают, что приведённая скорость, как и при полимеризации в присутствии мономерных форм инициаторов, остаётся постоянной до глубоких степеней превращения. Приведённая скорость полимеризации Ст, в присутствии указанных инициаторов колеблется в пределах от 0.2×10^3 до $0.5 \times 10^3\text{ мин}^{-1}$ (рис. 6); с большими приведёнными скоростями протекает полимеризация в присутствии ПВКН и ПВАЛ.

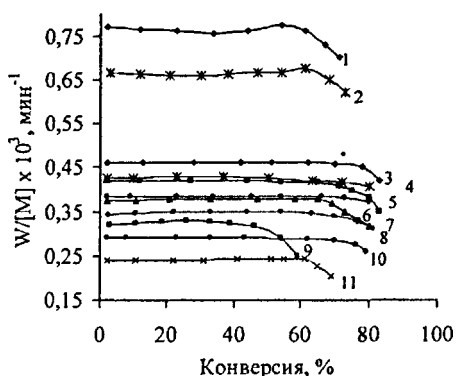


Рис. 6. Зависимость приведённой скорости полимеризации ММА (1, 2), Ст (3-8, 10, 11) и ВА (9) от конверсии в присутствии ПВКН с $M_w = 0.6 \times 10^4$ (1, 5, 9) и 2.8×10^4 (3), ПВТ с $M_w = 0.6 \times 10^4$ (2, 7), ПВАЛ с $M_w = 5.4 \times 10^4$ (4) и 2.9×10^4 (6), ПВО с $M_w = 5.8 \times 10^4$ (8), ПВН с $M_w = 3.3 \times 10^4$ (10), ПМВ с $M_w = 0.5 \times 10^4$ (11) при концентрации 8.3×10^{-3} основомоль/л. $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При конверсии более 70% наблюдается уменьшение приведённой скорости полимеризации Ст, ММА, ВА, связанное с накоплением «мёртвого» полимера (рис. 6), что является характерным и для полимеризации этих мономеров в присутствии инициаторов.

Полимеризация мономеров в одних условиях ($[ПВТ] = 8.3 \times 10^{-4}$ основоль/л, $M_w = 0.6 \times 10^4$) показала, что приведённая скорость полимеризации ММА выше, чем для Ст (рис. 6, кривые 2, 7).

Сравнение кинетических параметров ($W/[M]$) полимеризации винильных мономеров в присутствии мономерных и полимерных форм инифертеров - производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты показывает, что при иницировании полиинифертерами Ст, ММА, ВА сохраняются общие кинетические закономерности полимеризации. Наблюдается постоянство приведённой скорости полимеризации до конверсии 60-80%, а затем приведённая скорость уменьшается. В присутствии полиинифертеров полимеризация протекает с большей приведённой скоростью.

2.3. Анализ молекулярно-массового распределения полимеров, полученных в присутствии полиинифертеров

При реализации псевдоживого механизма радикальной полимеризации контроль ММР полимеров осуществляется продолжительностью реакции. Исследование полимеризации Ст в присутствии полиинифертеров на ранних стадиях (при конверсии до 3%) позволило оценить влияние на ММ ПС изменений концентрации полиинифертера, его ММ (табл. 4).

Таблица 4.

Полимеризация стирола в присутствии полиинифертеров (ПИФТ) на ранних стадиях процесса в массе

ПИФТ	$[ПИФТ] \times 10^3$, основоль/л	$M_w \times 10^{-4}$ (ПИФТ)	Время, ч	Конверсия, %	$M_w \times 10^{-4}$ (ПС)	M_w/M_n
ПВКН	25	4.2	6.6	1.73	12.3	2.1
ПВКН	7.0	6.5	6.6	1.89	13.3	2.0
ПВКН	25	2.8	6.6	1.67	11.0	2.2
ПВТ	4.0	6.9	6.6	1.29	10.2	2.3
ПВЦ	25	0.4	5.0	0.97	8.4	2.3
ПВЦ	7.0	0.4	5.0	1.00	9.0	2.3
ПМВ	25	0.2	5.0	0.94	8.0	2.5
ПМВ	7.0	0.2	5.0	1.09	8.9	2.3
ПВАЛ	25	5.4	6.6	2.2	10.8	2.2
ПВАЛ	7.0	5.4	6.6	2.3	12.0	2.1
ПВАЛ	7.0	6.8	6.6	3.0	13.4	2.0
ПВАЛ	7.0	0.3	6.6	2.0	8.7	2.2
ПВН	25	6.9	6.6	1.1	7.4	2.2
ПВН	7.0	0.4	5.0	1.3	9.2	2.3
ПВО	25	6.7	6.6	1.4	9.7	2.1
ПВО	7.0	0.4	5.0	1.5	10.5	2.2

При увеличении концентрации полиинифертера с 7.0×10^{-3} до 25.0×10^{-3} моль/л уменьшается M_w ПС при равенстве остальных условий проведения реакции. При повышении M_w полиинифертера наблюдается увеличение M_w ПС.

Для процесса псевдоживой радикальной полимеризации характерной особенностью является линейная зависимость роста молекулярной массы полимера от конверсии. Проведена полимеризация Ст, ММА, ВА в присутствии исследуемых полиинифертеров до конверсии $> 80\%$ (рис. 7). Исследована зависимость M_n ПС, ПММА, ПВА от величины конверсии при использовании полиинифертеров: ПВКН, ПВАЛ, ПВТ, ПВО, ПВН. В этих системах (рис. 7) наблюдается непрерывный рост ММ с увеличением конверсии.

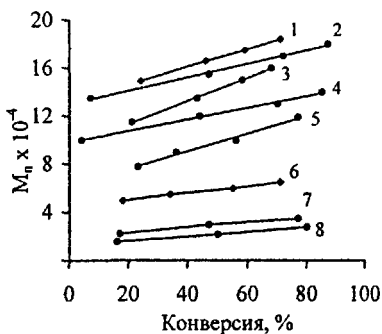


Рис. 7. Зависимость M_n ПС (1-5), ПММА (6) и ПВА (7-8) от конверсии в присутствии ПВКН с $M_w = 2.8 \times 10^4$ (1, 6, 7), ПВАЛ с $M_w = 2.9 \times 10^4$ (2), ПВТ с $M_w = 2.9 \times 10^4$ (3, 8), ПВО с $M_w = 3.0 \times 10^4$ (4), ПВН с $M_w = 3.3 \times 10^4$ (5) при концентрации 8.3×10^{-3} основомоль/л. $T = 70^\circ \text{C}$.

Таким образом, при использовании полиинифертеров в полимеризации винильных мономеров сохраняется линейная зависимость непрерывного роста молекулярной массы полимера с ростом конверсии.

Кинетика полимеризации и закономерности изменения ММ характеристик по ходу полимеризации винильных мономеров в присутствии исследуемых инифертеров и полиинифертеров являются качественно одинаковыми. Анализ ММ и ММР полимеров, синтезированных в присутствии исследуемых инифертеров и полиинифертеров, позволяет сделать вывод о реализации псевдоживого радикального механизма в этих системах.

2.4. Исследование сополимеризации

N-(винилоксиэтил)дитиокарбамоилэтилкарбонитрила со стиролом

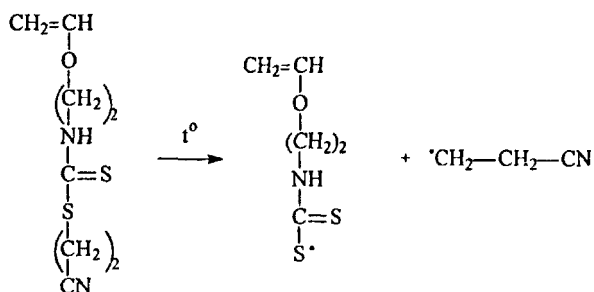
В таблице 5 приведены условия проведения сополимеризации ВКН со Ст. Составы полученных сополимеров зависят от состава исходной мономерной смеси при низком содержании ВКН (5-9 мол%) и изменяются в пределах 10% при исходном содержании ВКН от 16.67 до 66.67 мол%. При этом количество Ст в сополимере меньше, чем в исходной смеси, что не характерно для сополимеризации Ст с виниловыми эфирами. Однако, при исходном содержании Ст 33.33 мол% в состав сополимера его входит больше (58.59 мол%), чем в исходной смеси.

Таблица 5.

Сополимеризация К-(винилоксиэтил)дитиокарбамоилэтилкарбонитриласо
стиролом в массе, [ДАК] = 0.3 мас.%, продолжительность реакции - 120 ч, 70 °С

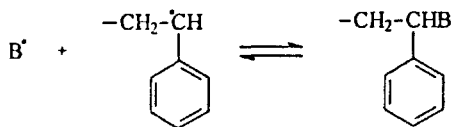
Исходное содержание ВКН, мол%	Выход, %	Элементный состав сополимера, %				Содержание ВКН в сополимере, мол%
		С	Н	N	S	
5.00	85.1	89.44	4.74	0.74	1.72	5.59
9.09	87.0	87.94	4.47	1.28	2.99	9.49
16.67	86.9	78.58	2.98	4.13	9.39	30.34
25.00	82.7	72.76	4.50	5.07	11.52	35.27
33.33	82.4	74.83	4.68	5.45	12.38	36.43
66.67	76.8	64.10	3.54	6.77	15.49	41.41

В условиях реакции (60 °С) ВКН распадается по лабильной связи S-C с образованием активного карбамоилнитрильного (A') и неактивного (B*) дитиильного радикалов. Радикалы, образующиеся при распаде ДАК и A' будут участвовать в иницировании мономеров. Малоактивные радикалы B* в присутствии более активных радикалов в иницировании мономеров не участвуют, но могут взаимодействовать с макрорадикалами винилового эфира и Ст. При этом реакция с макрорадикалом Ст, в отличие от реакции с неактивным в псевдоживой радикальной полимеризации виниловым эфиром, становится обратимой. Участием Ст в реакции обратимого ингибирования может быть объяснен необычный состав полученных сополимеров. Особенностью псевдоживой радикальной полимеризации, инициированной инициаторами, является снижение скорости реакции, которая определяется скоростью роста цепи в реакции обратимого ингибирования. При участии Ст в реакции обратимого ингибирования должно уменьшаться количество Ст, участвующего в классической сополимеризации с ВКН, а составы сополимеров должны обогащаться звеньями эфира.

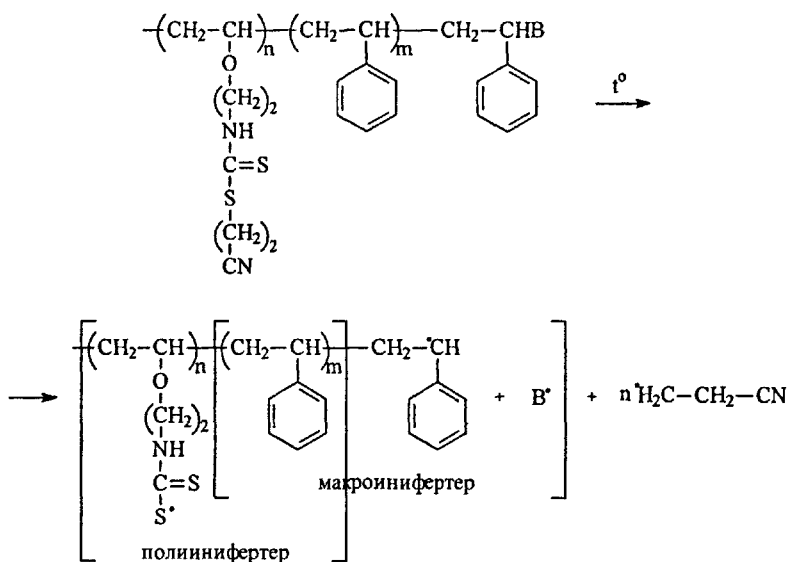


AB

A* + B*



Наряду с классической схемой сополимеризации, что доказано участием ВКН в сополимеризации, протекает псевдоживая радикальная полимеризация Ст, и таким образом, механизм сополимеризации ВКН (инифертера-мономера) со Ст является смешанным.



Сополимеры ВКН-Ст несут в себе функцию полиинифертеров, учитывая вхождение звеньев ВКН в сополимер и функцию макроинифертеров, при взаимодействии макрорадикала Ст с дитиильными радикалами (B[•]). Полученные сополимеры ВКН-Ст могут быть использованы для дальнейших синтезов полимеров.

2.5. Кинетические исследования полимеризации стирола в присутствии сополимера N-(винилоксиэтил)дитиокарбамоилэтилкарбонитрила со стиролом и анализ молекулярно-массовых характеристик полистирола

Проведена полимеризация Ст в присутствии иницирующего количества сополимера Ст с ВКН состава 58.59 : 41.41 мол%, соответственно, с $M_w = 3.3 \times 10^4$. Изучена зависимость приведенной скорости полимеризации Ст от конверсии (рис. 8).

Гомополимеризация Ст в присутствии сополимера ВКН-Ст протекает при меньшей приведённой скорости полимеризации, что может быть результатом меньшего содержания ВКН в сополимере, при одной и той же исходной концентрации с ПВКН.

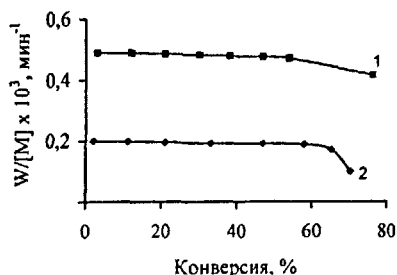


Рис. 8. Зависимость приведённой скорости полимеризации стирола от конверсии в присутствии сополимера ВКН-Ст = 41.41 : 58.59 мол%, $M_w = 3.3 \times 10^4$ (1) и в присутствии ПВКН с $M_w = 2.8 \times 10^4$ (2), $[ВКН-Ст] = [ПВКН] = 8.3 \times 10^{-3}$ осново-моль/л, 70 °С.

Определение ММ и ММР ПС, полученного в присутствии сополимера ВКН-Ст, проведено при конверсиях ~ 2 % (табл. 6). При одинаковой продолжительности реакции с увеличением концентрации полиинифертера с 7×10^3 до 25×10^3 моль/л незначительно уменьшается M_w ПС.

Таблица 6.

Полимеризация стирола в присутствии сополимера ВКН-Ст на ранних стадиях процесса. Содержание ВКН в сополимере - 41.41 мол%, $M = 3.3 \times 10^4$, 70 °С

$[ПИФТ] \times 10^3$, осново-моль/л	Продолжительность реакции, ч.	Конверсия, %	$M_w \times 10^{-4}$ (ПС)	M_w/M_n
25.0	8.3	1.59	12.5	2.2
7.0	8.3	1.72	13.0	2.1
25.0	6.6	1.64	10.1	2.4

Исследована полимеризация Ст, ВА в присутствии сополимера ВКН-Ст до конверсии 60% (рис. 9). В этих системах наблюдается непрерывный рост ММ с увеличением конверсии. Стирол является более активным мономером по сравнению с ВА, полимеризация в присутствии сополимера ВКН-Ст идёт с большими приведёнными скоростями для Ст, чем для ВА.

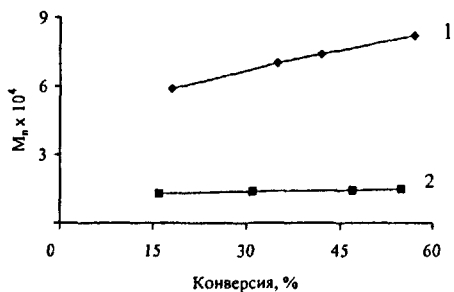


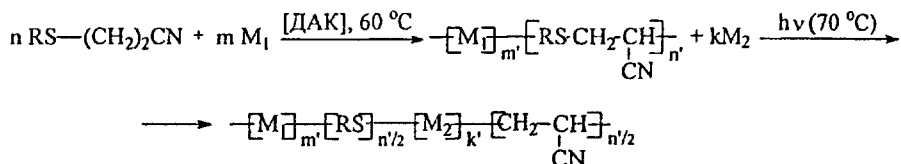
Рис. 9. Зависимость M_n ПС (1) и ПВА (2) от конверсии в присутствии сополимера ВКН-СТ = 41.41 : 58.59 мол%, $M_w = 3.3 \times 10^4$, ВКН-Ст] = 8.3×10^{-3} осново-моль/л, 70 °С.

Таким образом, на основе кинетических исследований полимеризации Ст, ВА и изучения ММ и ММР полимеров, полученных в присутствии полиинифертеров, доказано, что реализуется псевдоживой радикальный механизм полимеризации.

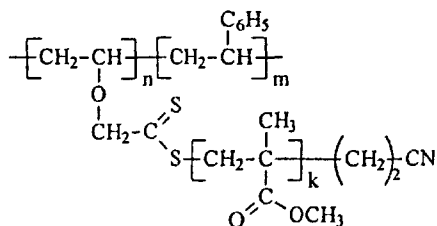
2.6. Использование бифункциональности производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты для получения привитых и блоксополимеров

Производные N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты являются инифертерами-мономерами, функции которых можно разделить и использовать последовательно или одновременно.

Ниже приведена схема получения привитых сополимеров на основе ВКН (RS-(CH₂)₂CN, где R - CH₂=CHOCH₂CH₂NHC(S)), Ст (M₁) и ММА (M₂).



Для получения привитого сополимера ВКН-ММА-Ст использован сополимер ВКН-Ст, полученный при исходном соотношении ВКН : Ст = 16.67 : 83.33 мол% (табл. 5). Сополимер состава ВКН : Ст = 30.34 : 69.66 мол% выступает как полиинифертер для получения привитого сополимера с ММА. В ИК спектре привитого сополимера сохраняются полосы колебаний, относящиеся к звеньям ВКН и Ст: C₆H₅ (537, 697, 757, 1451, 1584, 1601 см⁻¹), -C(S)-NH- (1400, 1490, 1580, 3310-3400 см⁻¹), C≡N (2250 см⁻¹), и появляется интенсивная полоса C=O группы (1730 см⁻¹) в звене ММА. Состав привитого сополимера определен по данным элементного анализа и содержанию функциональных групп, где m : n : k = 62.50 : 15.15 : 22.35 (мол%). Предложена структура привитого сополимера:



В состав сополимера входит 22.35 мол% ММА, что превышает содержание ВКН (n = 15.15), по звену которого происходит прививка. Это

является следствием роста макроцепи ММА по псевдоживому радикальному механизму, инициированному дитиокарбаматной группой ВКН.

Таким образом, бифункциональность инифертеров-мономеров открывает широкие возможности для осуществления контролируемого синтеза привитых и блоксополимеров с регулируемыми составами и молекулярными весами блоков сомономеров, т.е. осуществлять макромолекулярный дизайн.

3. Сорбционные свойства полимеров

Изучены сорбционные свойства следующих полимеров: ПВКН ($M_n = 5800-6100$), его сополимеров со Ст, ВА и МА, ПВТ ($M_n = 5000-6700$) и тройного сополимера 2-винилоксиэтилзотиоцианата со Ст и малеиновым ангидридом по отношению к ионам золота, серебра, ртути, платины и палладия.

Исследования показали, что наиболее эффективным сорбентом является гомополимер ВТ (табл. 7), который эффективен для извлечения низких концентраций ионов металлов.

Таблица 7.

Значения сорбционной емкости (СЕ, мг/г) ПВТ и коэффициентов распределения металлов (D) в 1М растворах кислот

Форма металла	HCl		H ₂ SO ₄		HNO ₃	
	D	СЕ	D	СЕ	D	СЕ
Hg ⁺²	6.8×10^{-2}	280	1.3×10^4	990	2.4×10^4	1100
Ag ⁺	-	-	4.0×10^5	900	3.0×10^5	850
[AuCl ₄] ⁻¹	1.9×10^3	208	3.2×10^3	252	-	-
[PtCl ₆] ⁻²	4.2×10^3	58	1.9×10^3	534	-	-
[PdCl ₄] ⁻²	7.6×10^4	89	1.5×10^5	110	-	-

Гомополимер ВТ селективно сорбирует из 1М растворов кислот ионы ртути и благородных металлов на фоне значительных количеств меди, никеля, железа и цинка и проявляет высокую сорбционную активность к ионам металла в катионной форме. Разработан способ регенерации сорбента, заключающийся в его обработке раствором тиомочевины. При этом наблюдается 90-95% десорбция ртути из фазы сорбента. Спектральными исследованиями показано, что в комплексообразовании с металлом участвует дитиокарбаматная группа и координация металла происходит как по атому азота, так и по атому серы. Таким образом, полимеры, полученные на основе производных N - (винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты, являются перспективными для использования в качестве сорбентов металлов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые предложены инициаторы псевдоживой радикальной полимеризации, содержащие винилоксигруппу — производные N- (винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты: соли калия, цинка, никеля,

олова, алюминия; эфиры - метиловый, этилкарбонитриловый и N,N-БИС-(винилоксиэтил)тиурамдисульфид. Доказана реализация псевдоживого радикального механизма полимеризации стирола, метилметакрилата, винилацетата в присутствии новых инициаторов-мономеров на основании кинетических исследований полимеризации, изучения ММ и ММР полимеров.

2. Установлено, что полимеры стирола, метилметакрилата и винилацетата, синтез которых инициирован инициаторами, являются макроинициаторами. В присутствии этих макроинициаторов проведена контролируемая постполимеризация стирола и блокполимеризация стирола и метилметакрилата.
3. Доказано, что синтезированные гомо- и сополимеры производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты являются полиинициаторами. Показано, что в присутствии полиинициаторов псевдоживая радикальная полимеризация винильных мономеров протекает с большими (в 2-5 раз) приведенными скоростями и приводит к получению полимеров с большими молекулярными массами по сравнению с соответствующими инициаторами-мономерами в одинаковых условиях.
4. Осуществлен контролируемый синтез блок- и привитых сополимеров винильных мономеров с регулируемыми составами и молекулярными весами блоков сомономеров, благодаря бифункциональности инициаторов-мономеров, функции которых можно использовать одновременно или разделить и использовать последовательно, создавая определенные условия.
5. В результате исследований выявлен высокоэффективный сорбент - гомополимер М,М-бис(винилоксиэтил)тиурамдисульфида, обладающий сорбционной емкостью 1100 мг/г по отношению к ионам ртути и высоким коэффициентом распределения 2.4×10^4 . Показано, что полимер селективно сорбирует ионы ртути и благородных металлов на фоне значительных (10 -кратных) количеств меди, никеля, железа и цинка. Разработан способ регенерации сорбента с 90-95 % десорбцией.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Анциферова Л. И., Амосова С. В., Торяшинова Д. -С. Д., Ковыряко С. А. Новые инициаторы — мономеры и полимеры на основе производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты. Высокомолек. соед. А. - 1998. - Т. 40, № 1. - С. 24-30.

Амосова С. В., Анциферова Л. И., Ковыряко С. А., Торяшинова Д. -С. Д., Монова В. И. Антисептические свойства тройных азотсодержащих олигомеров на основе 2-винилоксиэтилотиоцианата. Журн. прикладной химии.-1998.-Т. 71.-С. 1-3.

Кустова С. А., Амосова С. В., Бирюкова Е. И. N, N-бис(винилоксиэтил)-тиурамдисульфид в сополимеризации со стиролом. Материалы

молодежной научной конференции по органической химии «Байкальские чтения 2000». - Иркутск. 2000. - С. 112.

- 4 Бирюкова Е. И., Кустова С. А., Амосова С. В. Новые мономеры-инифертеры в синтезе реакционноспособных олигомеров. Материалы VII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2000». - Пермь. 2000. - С. 46.
- 5 Амосова С. В., Анциферова Л. И., Шаулина Л. П., Голентовская И. П., Торяшинова Д. -С. Д., Кустова С. А. Новые полимерные сорбенты на основе М-(винилоксиэтил)дитиокарбамоилэтилкарбонитрила. Журнал прикладной химии. - 2001. - Т. 74, вып. 1. - С. 39-43.
- 6 Амосова С. В., Шаулина Л. П., Ратовский Г. В., Махаева Н. А., Бирюкова Е. И., Голентовская И. П. Кустова С. А., Торяшинова Д.-С. Д., Тройной сополимер 2-винилоксиэтилэтиоцианата в качестве сорбента ртути и серебра. Известия высших учебных заведений, серия «Химия и химическая технология». - 2001. - Т. 44, вып. 6. - С. 118-120.
- 7 Кустова С. А., Амосова С. В., Бирюкова Е. И. Новый класс мономеров-инифертеров, содержащих винилоксигруппу. Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2001». - Москва. 2001. - С. 110.
- 8 Шаулина Л. П., Голентовская И. П., Кустова С. А., Бирюкова Е. И., Амосова С. В. Извлечение золота, платины и палладия из кислых растворов сорбентом, содержащим дитиокарбаматные группы. Материалы VII Международного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. - Москва. 2001. - С. 312.
- 9 Амосова С. В., Анциферова Л. И., Бирюкова Е. И., Кустова С. А., Вакульская Т. И., Торяшинова Д. -С. Д. Новые инициаторы - Ы-(винилокси-этил)дитиокарбаматы алюминия, никеля, олова и их гомополимеры. Высокомолек. соед. Б. - 2002. - Т. 44, № 7. - С. 1262-1266.
10. Амосова С. В., Шаулина Л. П., Ратовский Г. В., Голентовский Г. В., Голентовская И. П., Смагунова М. И., Бирюкова Е. И., Живетьева С. А. Гомополимер М,М-бис(винилоксиэтил)тиурамдисульфида - селективный сорбент ионов ртути и благородных металлов. Химия в интересах устойчивого развития. Химия в интересах устойчивого развития. - 2003. Вып. 6, № 11. - С. 831-835.

Подписано к печати 14. 10. 2004 г.

Объем 1 п.л. Тираж 100 экз.

Заказ № 285

Издательство Института географии СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Уланбаторская, 1

№20163

РНБ Русский фонд

2005-4

21392