

На правах рукописи

Горбунова Марина Николаевна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И N-АЛЛИЛИРОВАННЫХ
АЦИЛГИДРАЗИНОВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Горб -

Уфа – 2005

Работа выполнена в Институте технической химии Уральского отделения Российской академии наук и в Институте органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук,
доцент
Воробьева А.И.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор
Сангалов Ю.А.

кандидат химических наук,
доцент
Савельева И.Г.

Ведущая организация:

Башкирский государственный
университет

Защита диссертации состоится “ 28 ” октября 2005 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии УНЦ РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского научного центра РАН.

Автореферат разослан “21” сентября 2005 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Ф.А. Валеев



2006-4
14509

2146918

3

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Интерес к направленному синтезу полифункциональных полимеров неуклонно растет. Это обусловлено широким спектром полезных свойств указанных полимеров, которые зарекомендовали себя как перспективные флокулянты, сорбенты, носители физиологически активных средств пролонгированного действия, компоненты в производстве разделительных мембран и т. д.

Одним из методов получения полимеров, обладающих комплексом заданных свойств, является совместная полимеризация мономеров, содержащих различные функциональные группы. С этой точки зрения большой интерес представляют сополимеры *N*-винилпирролидона, которые находят широкое применение в различных отраслях техники, медицине, сельском хозяйстве. Все это стимулирует к поиску новых полимеров на основе *N*-винилпирролидона путем сополимеризации с другими функциональными мономерами. В этом плане представляют интерес также азотсодержащие аллиловые мономеры. Гидразин и его производные являются жидким ракетным топливом. В связи со снятием с вооружения ракет возникла проблема утилизации десятков тысяч тонн ракетного топлива. Одним из путей решения этой проблемы является химическое превращение гидразина в соединения, которые могут быть использованы для решения различных практических и научных задач. Разработка методов синтеза сополимеров на основе *N*-винилпирролидона и *N,N*-диаллил-*N'*-ацилгидразинов позволит получить не только новые классы полифункциональных полимеров, но и целенаправленно усилить либо изменить биологические и физико-химические свойства, характерные для исходных мономеров. Поэтому разработка эффективных методов синтеза новых полифункциональных полимеров на основе *N*-винилпирролидона и *N,N*-диаллил-*N'*-ацилгидразинов является важной и актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института технической химии УрО РАН по теме «Исследование кинетики и механизма отверждения мономер-олигомерных систем и разработка научных основ управления процессами формирования полимерных покрытий, обладающих высокой термостойкостью, адгезией и электроизоляционными свойствами» (Государственный регистрационный номер 01960001329); гранта РФФИ «Новые *N*-аллилированные мономеры в синтезе практически ценных высокомолекулярных соединений» (№ 05-03-32097); Фонда поддержки ведущих научных школ (НШ 2020.2003); программы Президиума РАН «Синтез азотсодержащих соединений с заданными биологическими и физико-химическими свойствами».

Цель работы.

Исследование радикальной сополимеризации *N*-винилпирролидона с триметокси-, триэтокси- и трис(2-метоксиэтокси)-винилсиланом, *N*-фенил- и *N*-(*n*-карбокси)фенил-малеимидом, 3-метакрилосигматрагидроксифенилдиоксидом-1,1 и *N,N*-диаллил-*N'*-ацетил(*N'*-бутаноил)гидразином.

РОССИЙСКАЯ НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА

С.Петербург

08 300 акт

10

радикальной сополимеризации *N,N*-диаллил- *N'*-ацетилгидразина с диоксидом серы:

- определение относительных активностей указанных мономеров;
- исследование кинетических закономерностей протекания реакции сополимеризации исследуемых систем;
- установление структуры полученных сополимеров;
- изучение некоторых физико-химических и биологических свойств сополимеров.

Научная новизна.

Выполнены целенаправленные исследования в области синтеза *N*-, *O*-, *S*-, *Si*- содержащих полифункциональных полимеров.

Показана возможность протекания радикальной сополимеризации *N*-винилпирролидона с триметокси-, триэтокси- и трис(2-метоксизэтокси)-венилсиланом, *N*-фенил- и *N*-(*n*-карбокси)фенилмалеимидом, 3-метакрилокситетрагидротиофендиоксидом-1,1 и *N,N*-диаллил-*N'*-ацетил(*N'*-бутаноил)гидразином, а также *N,N*-диаллил-*N'*-ацетилгидразина с диоксидом серы и тройной сополимеризации *N*-винилпирролидона, *N,N*-диаллил- *N'*-ацетилгидразина и диоксида серы. Определены значения относительных активностей сомономеров. Исследованы кинетические аспекты реакций и обнаружены характерные особенности протекания реакции для каждой сополимеризующейся системы.

Практическая значимость работы.

Разработаны технологичные методы синтеза новых *N*-, *O*-, *S*-, *Si*- содержащих полифункциональных полимеров на основе *N*-винилпирролидона и *N,N*-диаллил-*N'*-ацетилгидразинов с мономерами, содержащими различные функциональные группы (амидные, имидные, карбонильные, карбоксильные, аллоксисилильные, сульфогруппы).

Все синтезированные сополимеры относятся к классу малоопасных соединений ($\text{LD}_{50} > 3000 \text{ мг/кг}$). Сополимеры на основе *N*-винилпирролидона и 3-метакрилокситетрагидротиофендиоксида-1,1 обладают выраженной антимикробной активностью по отношению к грам(+)-микроорганизмам (золотистый стафилококк) и являются перспективными для использования в медицине и биотехнологии. Установлено, что сополимеры на основе *N*-винилпирролидона и триметоксивенилсилана являются эффективными комплексообразователями и могут найти применение при сорбции меди и никеля. Сополимеры *N,N*-диаллил-*N'*-ацетилгидразина с диоксидом серы обладают флокулирующими свойствами и могут быть использованы при очистке воды от ионов меди (II).

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены на VII и VIII Международных конференциях по химии и физико-химии олигомеров (Пермь, 2000 г; Черноголовка, 2002 г), Всероссийской научно-технической конференции «Аэрокосмическая техника и высокие технологии - 2002» (Пермь, 2002 г), III Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2004» (Москва, МГУ, 2004 г).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи и тезисы 5 докладов.

Структура и объем работы. Работа изложена на 159 страницах машинописного текста, включает 24 рисунка, 50 таблиц и состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы (242 наименования).

Диссертация выполнена по оригинальной научной идеи члена-корреспондента РАН, доктора химических наук, профессора Толстикова А.Г. Автор выражает глубокую признательность и благодарит А.Г. Толстикова за плодотворные научные консультации во время выполнения работы.

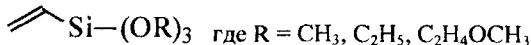
Основное содержание работы

Несмотря на многочисленные исследования в области гомо- и сополимеризации *N*-винилпирролидона (ВП), сополимеризация его с винилсиланами, малеимидами, а также *S*- и *N*-содержащими соединениями мало изучена, хотя полифункциональные сополимеры на их основе представляют потенциальный интерес для практической реализации (комплексанты, биологически активные полимеры).

В отличие от ВП о полимеризации азотсодержащих аллиловых соединений – *N,N*-диаллил-*N'*-ацилгидразинов (ДАГ), являющихся также высокоэффективными комплексантами и доступными соединениями, каких-либо сведений в литературе не имеется. Большинство работ по полимеризации азотсодержащих аллиловых соединений посвящено исследованию гомо- и сополимеризации *N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлорида, полимеры на основе которого обладают ценными свойствами и широко применяются.

Возможности многоцелевого использования полифункциональных *N*-, *O*-, *S*- *Si*-содержащих полимеров послужили стимулом для изучения сополимеризации *N*-винилпирролидона с мономерами, содержащими различные функциональные группы (триметокси-, триэтокси- и трис(2-метоксизтокси)-винилсиланом, *N*-фенил- и *N*-(*n*-карбокси)фенил-малеимидом, 3-метакрилокситетрагидрофендиоксидом-1,1 и *N,N*-диаллил-*N'*-ацетил(*N'*-бутаноил)гидразином), а также сополимеризации *N,N*-диаллил-*N'*-ацетилгидразина с диоксидом серы.

1. Сополимеризация *N*-винилпирролидона с триаллоксивинилсиланами



Исследование сополимеризации *N*-винилпирролидона с триаллоксивинилсиланами (ТАВС): с триметоксивинилсиланом (ТМВС), триэтоксивинилсиланом (ТЭВС) и трис(2-метоксизтокси)винилсиланом (ТМЭВС) в области малых конверсий в массе в присутствии инициатора

динитрила азодиизомасляной кислоты (ДАК) в вакууме показало, что образующиеся сополимеры имеют статистическое распределение звеньев в макромолекуле. Зависимости состава сополимеров от состава исходных смесей мономеров и значения эффективных констант сополимеризации приведены на рисунке 1 и в таблице 1.

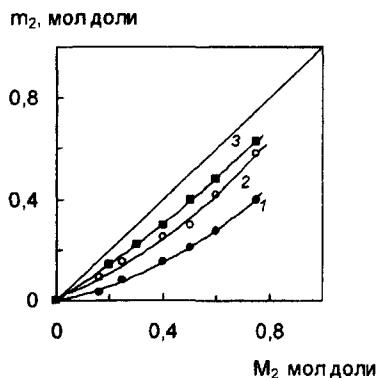


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров ВП с ТАВС от состава исходной смеси мономеров при полимеризации в массе. M_2 и m_2 — мольные доли ТАВС в исходной смеси и в сополимере, соответственно. $[ДАК] = 3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T = 60^\circ\text{C}$. 1 — ТМВС, 2 — ТЭВС, 3 — ТМЭВС.

Представленные данные свидетельствуют, что ВП по сравнению с ТАВС характеризуется более высокой реакционной способностью и присоединяется предпочтительно к

“собственному” радикалу, в то время как ТАВС легче присоединяются к “чужому” радикалу растущей полимерной цепи. В результате склонности к чередованию сомономерных звеньев не наблюдается ($r_1 r_2 = 0,66 - 0,70$), звенья ТАВС отделены друг от друга несколькими звеньями ВП.

Полученные данные свидетельствуют также, что активность ТАВС значительно зависит от природы аллокси-группы винилсилана. Реакционная активность ТАВС по отношению к радикалу ВП повышается в ряду ТМВС < ТЭВС < ТМЭВС, что согласуется с известными данными по сополимеризации ТАВС с другими виниловыми мономерами.

Таблица 1
Значения эффективных констант сополимеризации ВП (M_1) с ТАВС (M_2) в
массе (ДАК, 60°C)

M_2	r_1	r_2	$r_1 r_2$	$1/r_1$	Q_2	e_2
TMBC	$3,15 \pm 0,04$	$0,21 \pm 0,01$	0,66	0,32	0,02	- 0,50
TEVC	$1,74 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,02$	0,68	0,57	0,04	- 0,52
TMVEC	$1,42 \pm 0,03$	$0,49 \pm 0,02$	0,70	0,70	0,05	- 0,54

Для ВП взяты значения: $Q_1 = 0,14$; $e_1 = - 1,14$. (Спирин Ю.Л. Реакции полимеризации. 1977).

Величины параметров Q и e (табл. 1), рассчитанные по методу Алфрея-Прайса на основании полученных значений эффективных констант сополимеризации, указывают на низкие значения резонансной стабилизации

($Q_2 = 0,02 - 0,05$) и относительно высокие значения полярного фактора ($e_2 = -0,50 - -0,54$) ТАВС.

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации ВП с ТАВС в растворе изопропилового спирта на начальных степенях превращения показало, что увеличение доли ТАВС в смеси мономеров приводит к снижению скорости реакции (рис. 2).

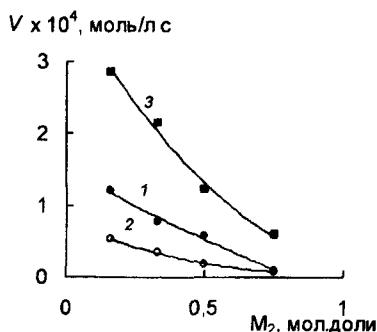


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации ВП с ТАВС (M_2) от состава исходной смеси мономеров. Изопропиловый спирт, $[VП + TABC] = 1,3$ моль/л, $[ДАК] = 0,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T = 60^\circ\text{C}$. 1 – ТМВС, 2 – ТЭВС, 3 – ТМЭВС.

В результате исследований установлено, что при сополимеризации ВП со всеми изученными ТАВС наблюдаются обычные для радикальной полимеризации половинные порядки реакций по инициатору, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва растущих цепей.

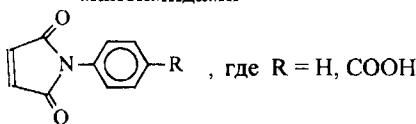
Порядки реакций по сумме мономеров (при их эквимольном соотношении) для систем ВП с ТМВС, ТЭВС и ТМЭВС равны 1,2, 1,1 и 1,3, соответственно. Значения эффективной энергии активации сополимеризации ВП с ТМВС, ТЭВС и ТМЭВС, найденные из аррениусовой зависимости, составляют $82,8 \pm 2,1$, $83,6 \pm 2,2$ и $75,6 \pm 2,0$ кДж/моль, соответственно, и находятся в области, свойственной для радикальной полимеризации.

Полученные сополимеры представляют собой белые твердые вещества, растворимые в спирте, ацетоне и ДМСО и не растворимые в воде, бензоле, хлороформе. После переосаждения и сушки сополимеры теряют способность растворяться в указанных растворителях, вероятно, вследствие образования поперечных силоксановых связей, приводящих к возникновению сшитых структур.

В ИК-спектрах сополимеров присутствуют полосы поглощения при 1679 cm^{-1} , характерные для $C=O$ связи лактамного звена ВП, и полосы поглощения в области $1082 - 1100 \text{ cm}^{-1}$, характерные для Si-OAlk и Si-O-Si связей ТАВС. Подтверждением протекания реакции сополимеризации мономеров является отсутствие в спектрах сополимеров полос при 1628 и 1600 cm^{-1} , характерных для двойных связей ВП и ТАВС, соответственно.

Термическая стойкость сшитых сополимеров ВП с ТАВС повышается в ряду ТМЭВС < ТЭВС < ТМВС и с увеличением доли ТАВС в сополимере, температура начала интенсивного разложения лежит в области $360 - 400^\circ\text{C}$.

2. Сополимеризация *N*-винилпирролидона с *N*-замещенными малеимидами



Известно, что *N*-замещенные малеимиды (МИ) вступают в реакцию сополимеризации с широким рядом виниловых мономеров. Однако, сополимеризация МИ с ВП практически не изучена, поэтому синтез и исследование свойств сополимеров на их основе, на наш взгляд, представляет интерес, в частности, в плане использования их в качестве комплексантов и пленкообразователей для термостойких покрытий, а также в биотехнологии.

Сополимеризацию ВП с *N*-фенилмалеимидом (ФМИ) и *N*-(*n*-карбокси)фенилмалеимидом (КФМИ) проводили в массе и растворе диметилацетамида (ДМАА) и диметилформамида (ДМФА) в вакууме в присутствии ДАК. Исследования показали, что ВП легко вступает в сополимеризацию с ФМИ и КФМИ с образованием сополимеров со статистическим распределением звеньев в полимерной цепи. Зависимости состава сополимеров от состава исходных смесей мономеров и значения эффективных констант сополимеризации приведены на рисунке 3 и в таблице 2.

Видно, что на кривых состава сополимеров имеются “азеотропные точки”, состав сополимера соответствует составу исходной мономерной смеси в области 56 мол.% и 55 мол.% для ФМИ и КФМИ, соответственно. Для этих систем реакции между разнородными радикалами и мономерами протекают легче, чем между однородными, что объясняется ассоциативными взаимодействиями разнополярных мономеров. Значения произведений констант сополимеризации значительно меньше единицы (табл. 2.), что свидетельствует о высокой тенденции сомономерных звеньев к чередованию. Из приведенных данных видно, что при сополимеризации в массе тенденция к чередованию звеньев проявляется сильнее ($r_1 r_2 = 0,011$).

Таблица 2

Значения эффективных констант сополимеризации ВП с МИ (M_2)
(ДМАА, ДАК, 70°C)

M_2	r_1	r_2	$r_1 r_2$	Q_2	e_2
ФМИ*	$0,03 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,01$	0,011	0,42	0,98
ФМИ	$0,18 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,02$	0,072	0,12	0,49
КФМИ	$0,18 \pm 0,02$	$0,49 \pm 0,02$	0,088	0,13	0,42

* - в массе

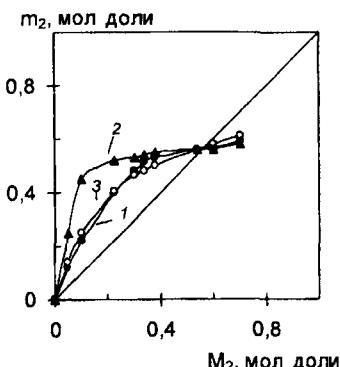


Рис. 3. Зависимость состава сополимеров ВП (M_1) с ФМИ (1, 2) и КФМИ (3) от состава исходной смеси мономеров. M_2 и m_2 – мольные доли МИ в исходной смеси и в сополимере, соответственно. $[ДАК] = 5,0 \cdot 10^2$ моль/л. 1, 3 – DMAA, $[ВП + МИ] = 0,5$ моль/л, $T = 70^\circ\text{C}$; 2 – в масце, $T = 60^\circ\text{C}$.

При исследовании кинетических закономерностей сополимеризации ВП с МИ обнаружена экстремальная зависимость скорости реакции от соотношения мономеров с максимумом при их эквимольном соотношении (рис. 4.). Отклонения соотношения мономеров от эквимольного как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения, снижают скорость реакции. Такая зависимость скорости реакции от соотношения мономеров объясняется, вероятно, высокой склонностью к чередованию сомономерных звеньев в макромолекуле.

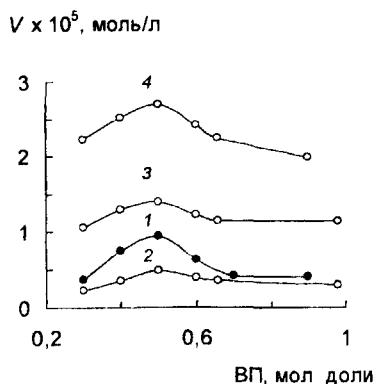


Рис. 4. Зависимость начальной скорости сополимеризации ВП с малеимидами в ДМФА от состава исходной смеси мономеров. $[ДАК] = 5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T = 70^\circ\text{C}$. 1 – ФМИ, $[ВП + ФМИ] = 0,5$ моль/л; 2-4 – КФМИ, $[ВП + КФМИ] = 0,5$ (2), 1,5 (3) и 2,5 моль/л (4).

на бимолекулярный механизм обрыва растущих цепей, и первый порядок реакции по сумме мономеров (при их эквимольном соотношении)

Влияние температуры на скорость сополимеризации изучали в интервале 50–80°C. При температуре 50°C и ниже сополимеризация ВП с МИ практически не идет. Низкое значение общей энергии активации процесса (59,5±2,0 кДж/моль), определенное графическим методом из аррениусовской

зависимости, является подтверждением наличия донорно-акцепторного взаимодействия между мономерами.

Сополимеризация ВП с МИ при проведении реакции в оптимальных условиях идет с высокими скоростями до глубоких степеней превращения (рис 5).

Сополимеры ВП с МИ представляют собой твердые вещества желтоватого цвета, растворимые в ДМФА, DMAA, DMSO, не растворимые в воде, спирте, ацетоне, бензole, диоксане. Сополимеры ВП с ФМИ растворимы также в хлороформе, а сополимеры ВП с КФМИ растворяются в водном растворе NaOH.

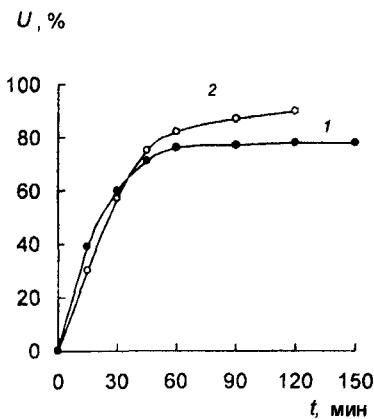


Рис. 5. Кинетические кривые сополимеризации ВП с ФМИ(1) и КФМИ (2). ДМФА, $[ВП + МИ] = 0,5$ моль/л, $[ДАК] = 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 70°C .

Значения характеристической вязкости растворов сополимеров ВП с МИ зависят от соотношения мономерных звеньев в полимерной цепи и условий синтеза (табл. 3.). В частности, $[\eta]$ сополимеров ВП с ФМИ, полученных в масле, значительно ниже, чем синтезированных в среде DMAA.

Таблица 3

Значения характеристической вязкости сополимеров ВП с ФМИ (DMAA, 25°C)

Условия синтеза	Мольная доля звеньев ФМИ в сополимере	$[\eta]$, дл/г
DMAA, 70°C	0,48	0,58
	0,54	0,49
В масле, 70°C	0,48	0,30
	0,54	0,27

Представленные на рисунке 6 данные свидетельствуют, что сополимеры ВП с КФМИ обладают полизелектролитным эффектом - значения приведенной вязкости растворов от концентрации растут с разбавлением. Снять влияние полизелектролитного эффекта добавлением низкомолекулярного электролита (LiCl, NaCl) ввиду их низкой растворимости в DMAA не представляется возможным.

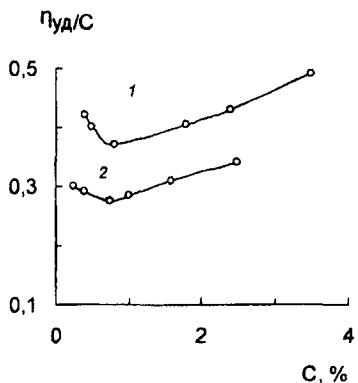


Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости от концентрации сополимеров ВП с КФМИ в 0,4 N растворе LiCl в ДМАА (25°C). Содержание звеньев КФМИ в сополимере 48,47 мол.% (1) и 31,39 (2).

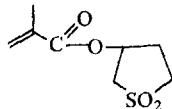
Термостойкость сополимеров ВП с малеимидами несколько выше, чем поливинилпирролидона, причем с увеличением содержания звеньев малеимида она растет (табл. 4).

Таблица 4
Значения температур начала интенсивного разложения ПВП и сополимеров (СПЛ) ВП с малеимидами (M_2)

Полимер	Мольная доля звеньев M_2 в сополимере	Тразложение, °С
ПВП	0,00	220
СПЛ ВП с ФМИ	0,42	240
СПЛ ВП с КФМИ	0,32	240
	0,42	260

3. Сополимеризация *N*-винилпирролидона с 3-метакрилокситетрагидротиофендиоксидом-1,1

3-метакрилокситетрагидротиофендиоксид-1,1 (сульфоланметакрилат,



СМА), обладающий высокой противовоспалительной, антимикробной и ранозаживающей активностью, применяется в производстве медицинского клея, который широко используется в медицинской практике для склеивания мягких тканей живого организма. Известно также, что СМА обладает высокой активностью в реакциях радикальной гомо- и сополимеризации с виниловыми мономерами. В литературе отсутствуют какие-либо сведения о

сополимеризации СМА с ВП, вместе с тем, сополимеризация ВП с СМА, на наш взгляд, позволит расширить комплекс ценных свойств и области применения ПВП в медицине и биотехнологии.

Проведенные исследования сополимеризации ВП с СМА в массе и растворе ДМСО в присутствии ДАК в вакууме показали, что независимо от условий проведения реакции (в массе, растворе) сополимеризация ВП (M_1) с СМА протекает с образованием сополимеров со статистическим распределением мономерных звеньев в полимерной цепи. Зависимость состава сополимеров от состава исходных смесей (рис. 7.) и значения эффективных констант сополимеризации (табл. 5) свидетельствуют, что СМА обладает значительно большей активностью по сравнению с ВП ($r_2 >> r_1$), и, независимо от условий проведения реакции, сополимеры значительно обогащены звеньями СМА во всем интервале соотношения сомономеров в исходной смеси.

Видно, что относительная активность ВП при проведении реакции в растворе ДМСО значительно ниже ($r_1 = 0,01$; $r_2 = 2,7$), чем при сополимеризации в массе ($r_1 = 0,05$; $r_2 = 1,2$), что связано, вероятно, с ассоциативными взаимодействиями компонентов в полярной системе.

m_2 мол доли

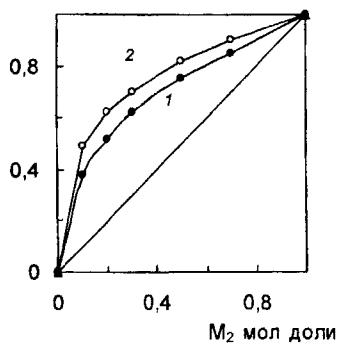


Рис. 7. Зависимость состава сополимеров ВП с СМА от состава исходной смеси мономеров. M_2 и m_2 — мольные доли СМА в исходной смеси и в сополимере, соответственно. $[ДАК] = 3,05 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T = 55^\circ\text{C}$. 1 — в массе, 2 — в ДМСО, $[M_1 + M_2] = 3,2$ моль/л.

Таблица 5

Значения эффективных констант сополимеризации ВП (M_1) и СМА
(ДАК, 55°C)

Условия сополимеризации	r_1	r_2
В массе	$0,05 \pm 0,010$	$1,20 \pm 0,30$
В ДМСО	$0,01 \pm 0,005$	$2,72 \pm 0,32$

Исследование кинетических закономерностей реакции сополимеризации ВП с СМА на начальных степенях превращения показало, что увеличение доли СМА в исходной мономерной смеси приводит к повышению скорости реакции,

как при полимеризации в массе, так и в среде ДМСО (рис. 8). Значение скорости реакции в массе значительно выше, чем в среде ДМСО

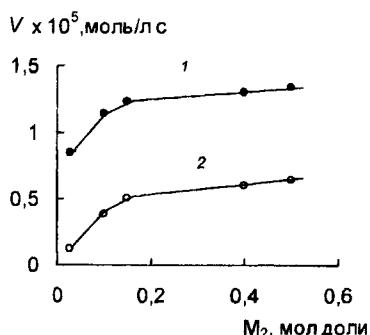


Рис. 8. Зависимость начальной скорости сополимеризации ВП с СМА (M_2) от состава исходной смеси мономеров. $[ДАК] = 3,05 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T = 55^\circ\text{C}$. 1 – в массе, 2 – в ДМСО, $[M_1 + M_2] = 3,2$ моль/л.

для радикальной полимеризации с бимолекулярным механизмом обрыва растущих цепей.

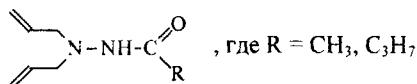
Полученные сополимеры представляют собой белые порошки. Растворимость сополимеров ВП с СМА зависит от соотношения мономерных звеньев в полимерной цепи. При всех соотношениях мономеров они растворяются в ДМСО и ДМФА, а при содержании звеньев СМА в сополимере до 10 мол.% растворяются также в воде и метаноле.

Значение характеристической вязкости сополимера ВП с СМА (при эквимольном составе), равное 1,4 дл/г (ДМСО, 25°C), свидетельствует о высокой молекулярной массе сополимера.

Температура стеклования сополимера (при эквимольном соотношении звеньев ВП и СМА) равна 68°C, температура текучести – 170°C, температура начала интенсивного разложения – 264°C.

Сополимеры нетоксичны, обладают антимикробной активностью по отношению к грам(+) - микрофлоре (золотистый стафилококк). Детальное исследование противовоспалительных и ранозаживающих свойств сополимеров ВП с СМА является предметом дальнейших исследований.

4. Сополимеризация N-винилпирролидона с N,N-диаллил-N'-ацилгидразинами



Круг азотсодержащих аллиловых соединений, на основе которых возможно получение линейных высокомолекулярных полимеров в реакциях радикальной гомо- и сополимеризации, весьма неширок. Фактически только

четвертичные соли диаллиламмония нашли применение в качестве мономеров для синтеза полифункциональных полимеров. Вместе с тем, широта спектра полезных свойств делает полимеры на их основе уникальными и обуславливает целесообразность поиска и исследования азотсодержащих аллиловых мономеров новых структурных типов. Перспективными в этом плане представляются *N*-аллированные производные гидразидов карбоновых кислот, которые обладают флотационными свойствами и являются селективными экстрагентами меди.

Получение сополимеров на основе *N,N*-диаллил-*N'*-ацилгидразинов (ДАГ) – это путь к целенаправленному получению новых полифункциональных *N*-содержащих полимеров, обладающих ценными свойствами, характерными для исходных мономеров.

Проведенные исследования показали, что в реакцию гомополимеризации по свободнорадикальному механизму (в присутствии ДАК, персульфата калия (ПК), пероксида бензоила (ПБ)) в интервале температур 60–90°C *N,N*-диаллил-*N'*-ацетилгидразин (ДААГ) не вступает. Активность ДААГ несколько повышается при проведении реакции в присутствии протонных или аprotонных кислот. Однако, и в этом случае, в частности, при полимеризации в присутствии HCl, H₃PO₄, ZnCl₂ при соотношении ДААГ: кислота = 1,0:1,2 ([ДАК] = 3 мас.%, T = 90°C, 30 ч), выход полимера не превышает 6–10%.

Оставаясь практически инертным при гомополимеризации, ДААГ, как оказалось, в присутствии радикальных инициаторов вступает в реакции сополимеризации с виниловыми мономерами: метилметакрилатом, акрилонитрилом, акриламидом, винилацетатом, с акриловой и метакриловой кислотами, а также с *N*-винилпирролидоном. Представлялось интересным сополимеризацию ВП с ДААГ, а также с *N,N*-диаллил-*N'*-бутаноилгидразином (ДАБГ) изучить более детально.

Сополимеризацию указанных систем проводили в вакууме на начальных степенях превращения в массе в присутствии ДАК. Исследования показали, что образующиеся сополимеры имеют статистическое распределение сомономерных звеньев в макромолекуле. Зависимости состава сополимеров от состава исходных смесей и значения эффективных констант сополимеризации приведены на рисунке 9 и в таблице 6.

Таблица 6
Значения эффективных констант сополимеризации ВП (M_1) с ДАГ при сополимеризации в массе (ДАК, 90°C)

Мономеры M_2	r_1	r_2	$r_1 r_2$	r_1/r_2
ДААГ	$2,80 \pm 0,20$	$0,46 \pm 0,18$	1,29	6,1
ДАБГ	$6,20 \pm 0,28$	$0,20 \pm 0,07$	1,24	31,0

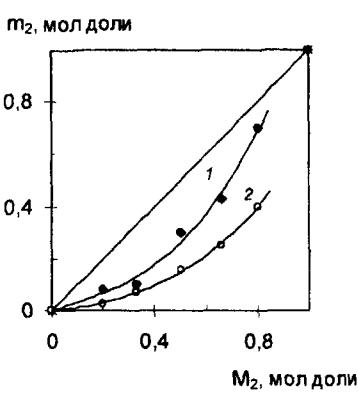


Рис. 9. Зависимость состава сополимеров ВП (M_1) с ДААГ (1) и ДАБГ (2) от состава исходной смеси мономеров при полимеризации в массе. M_2 и m_2 – мольные доли ДАГ в исходной смеси и в сополимере, соответственно. $[ДАК] = 0,25$ моль/л, $T = 90^\circ\text{C}$.

Из представленных данных видно, что при сополимеризации ВП с ДАГ виниловый мономер значительно активнее, поэтому при всех исходных соотношениях мономеров образующиеся сополимеры обогащены звеньями *N*-винилпирролидона.

Кинетические исследования показали, что в изученных системах наблюдается обычный для радикальной полимеризации половинный порядок реакции по инициатору, что указывает на бимолекулярный обрыв растущих цепей. Порядок реакции по сумме мономеров (при их эквимольном соотношении) для системы ВП – ДААГ равен 1,0, а ВП – ДАБГ равен 1,3.

При увеличении содержания аллилового мономера в исходной смеси значения скорости сополимеризации снижаются (рис. 10.) Видно, что скорости сополимеризации ВП с ДААГ значительно выше, чем с ДАБГ.

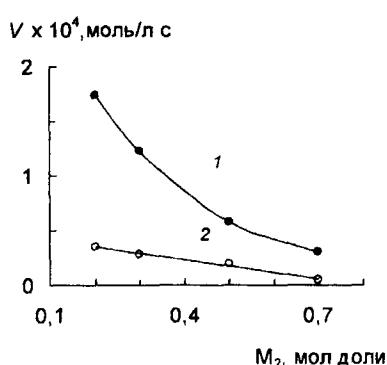


Рис. 10. Зависимость начальной скорости сополимеризации ВП с ДАГ (M_2) от состава исходной смеси мономеров. $\text{ДМСО}, [M_1 + M_2] = 3,2$ моль/л, $[ДАК] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T = 80^\circ\text{C}$. 1 – ДААГ, 2 – ДАБГ.

Температурную зависимость скорости реакций исследовали в интервале $70 - 90^\circ\text{C}$. Значение общей энергии активации процессов сополимеризации ВП с ДААГ составляет $74,8 \pm 1,5$ кДж/моль, с ДАБГ – $82,1 \pm 1,6$ кДж/моль.

Методом ЯМР ¹³C установлено, что в реакции сополимеризации с *N*-винилпирролидоном ДАГ вступают с участием обеих двойных связей, в результате чего образуются пятичленные пирролидиновые структуры. Анализ

спектров ЯМР ^{13}C сополимеров ВП с ДАГ свидетельствует, что в структурах сополимеров преобладают блочные фрагменты винилового мономера с включениями звеньев ДАГ. Звенья ДАГ, представляющие пирролидиновые циклы, состоят из смеси цис-, транс-стереоизомеров со значительным преобладанием цис-изомерных гетероциклов.

Сополимеры ВП с ДАГ растворимы в воде, метаноле, хлороформе, ДМСО, ДМФА и не растворяются в диэтиловом эфире, ацетоне, ТГФ, этилацетате и бензоле. Значение характеристической вязкости сополимера ВП с ДААГ (состава 80 : 20 мол%) (вода, 25°C) равно 0,11 дL/g.

Молекулярная масса сополимера, содержащего ДААГ 20 мол.%, рассчитанная по уравнению Леви и Франка для ПВП $[\eta] = 6,76 M^{0.55} \cdot 10^{-4}$, равна 10500.

Температура начала интенсивного разложения сополимеров ВП с ДАГ лежит в области 250 – 300°C.

5. Сополимеризация N,N -диаллил- N' -ацилгидразинов с диоксидом серы

Анализ результатов предварительных исследований по составу сополимеров N,N -диаллил- N' -ацилгидразина с мономерами различного строения показал, что сополимеры с малеиновой кислотой отличаются высокой склонностью сомономерных звеньев к чередованию. В связи с этим представлялось интересным исследовать активность ДАГ при сополимеризации с диоксидом серы, обладающим более высокой электроноакцепторной активностью.

Исследование сополимеризации ДААГ с SO_2 показало, что состав образующихся сополимеров не зависит от соотношения мономеров, условий проведения реакции – температуры, природы инициатора и растворителя, степени полимеризации и соответствует отношению звеньев ДААГ : SO_2 , равному 1 : 1.

Постоянство состава сополимеров независимо от соотношения мономеров в реакционной смеси позволило предположить, что сополимеризация ДААГ с SO_2 протекает через образование комплексов. Исследования показали, что уже смешение эквимолярных количеств сомономеров при 20 – 80°C приводит к мгновенному образованию вязкого продукта янтарного цвета. В спектрах ЯМР мономера ДААГ и продукта его реакции с SO_2 наблюдаются заметные различия химических сдвигов сигналов атомов двойной связи. Смещения сигналов атомов углерода и протонов в спектре продукта указывают на перераспределение π -электронной плотности на двойной связи и дают основание предположить образование донорно-акцепторного комплекса SO_2 с ДААГ с участием обеих двойных связей – [ДААГ... SO_2]. УФ-спектральные исследования, проведенные в среде хлороформа, показали, что в смеси ДААГ с SO_2 появляется новая полоса переноса заряда с $\lambda_{\max} = 263$ нм (для $\text{SO}_2 \lambda_{\max} = 275,9$ нм, рис. 11). В среде ДМСО и водных растворах также обнаружено образование комплекса ДААГ с SO_2 , которое проявляется отклонением от

аддитивности оптических плотностей растворов ДААГ, SO_2 и их смеси. Таким образом, УФ- и ЯМР-спектральные методы исследования свидетельствуют, что сополимеризация ДААГ с SO_2 протекает через образование донорно-акцепторного комплекса.

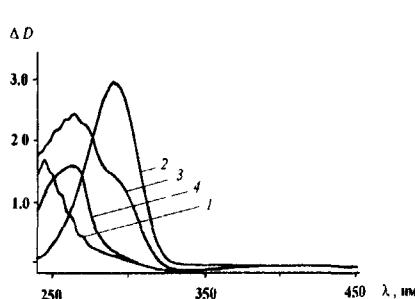


Рис. 11 Электронные спектры поглощения растворов в хлороформе:
1 – N,N -диаллил- N -ацетилгидразина, $[\text{ДААГ}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
2 – диоксида серы, $[\text{SO}_2] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
3 – смеси ДААГ и SO_2 , $[\text{ДААГ}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{SO}_2] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
4 – разность спектра (3) и полусуммы спектров (1) и (2).

Условия проведения сополимеризации, не влияя на состав сополимеров, оказывают существенное влияние на скорость протекания реакции и выход сополимера.

Из приведенных в таблице 7 данных видно, что более высокие скорости реакции наблюдаются при использовании в качестве инициатора ДАК и ПК. При использовании пероксида бензоила сополимеризация практически не идет.

Таблица 7
Зависимость состава сополимера ДААГ с SO_2 от природы инициатора
(ДААГ: SO_2 –1:1, $T = 80^\circ\text{C}$)

№	Инициатор	Концентрация инициатора, мас.%	Условия полимеризации	τ , мин.	Выход, %	Состав сополимера, мол. %	
						ДААГ	SO_2
1	ДАК	2,0	В массе	60	10,2	50,1	49,9
2	ПБ	3,0	В массе	360	7,3	51,1	48,9
3	ПК	0,2	В H_2O	20	12,2	49,7	50,3

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации в растворе ДМСО показало, что наблюдается экстремальная зависимость скорости реакции от соотношения мономеров (рис. 12) с максимумом при эквимольном соотношении мономеров. Отклонение соотношения от эквимольного как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения одного из сомономеров приводит к снижению скорости реакции.

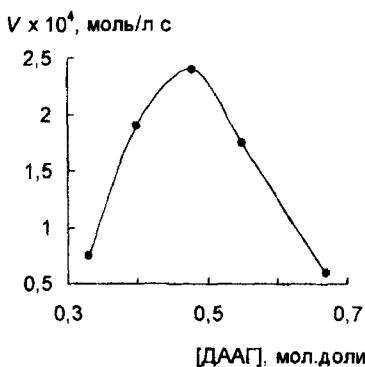


Рис. 12. Зависимость начальной скорости сополимеризации ДААГ с SO_2 от состава исходной смеси мономеров. ДМСО, $[\text{M}_1 + \text{M}_2] = 5,3$ моль/л, [ДААГ] = 0,12 моль/л, $T = 90^\circ\text{C}$.

В результате исследований на начальных степенях превращения в ДМСО и воде установлено, что соблюдается обычный для радикальной полимеризации порядок реакции по инициатору, равный 0,5, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва растущих цепей, а

также об отсутствии деградационной передачи цепи на мономер, присущей аллиловым мономерам.

Порядок реакции по мономеру, как оказалось, значительно зависит от природы растворителя. Так, если при проведении реакции в водной среде соблюдается обычный порядок реакции по мономеру (по сумме мономеров при их эквимольном соотношении), равный единице, то в среде ДМСО он равен 0,71. Такое отличие в значениях порядка реакции по мономеру связано, вероятно, с различной устойчивостью образующегося комплекса $[\text{ДААГ}\cdots\text{SO}_2]$ в водной и органической средах.

Скорость реакции с увеличением температуры в исследуемом интервале ($60 - 90^\circ\text{C}$) независимо от природы растворителя (вода, ДМСО) повышается. В водной среде сополимеризация ДААГ с SO_2 протекает при более низких температурах и меньшей концентрации инициатора, чем в растворе ДМСО. Значения общей энергии активации сополимеризации ДААГ с SO_2 в водном растворе и ДМСО, рассчитанные из аррениусовой зависимости, равны $58,4 \pm 2,0$ и $88,0 \pm 2,3$ кДж/моль, соответственно.

Особенностью рассматриваемой системы является также то, что даже при исчерпывающе больших временах реакции (до 10 ч) выход полимера при сополимеризации в массе не превышает 50 %. При проведении реакции в водном растворе и в среде хлороформа выход сополимера достигает 70 – 80 %.

N-винилпирролидон, вследствие гидролиза в кислой среде, не вступает в реакцию сополимеризации с SO_2 . Однако, если в систему ВП с SO_2 ввести ДААГ, который легко полимеризуется с диоксидом серы с образованием чередующихся сополимеров, то ВП вступает в сополимеризацию, в результате чего образуется тройной сополимер ДААГ – SO_2 – ВП. Образование тройного сополимера подтверждено данными элементного анализа и спектральными (ИК- и ЯМР ^{13}C) методами.

Изучение структуры сополимеров ДАГ с SO_2 проведено с использованием ЯМР ^{13}C спектроскопии. В сильнопольной области спектра ЯМР ^{13}C сополимера наблюдаются только четыре пары сигналов, что указывает на

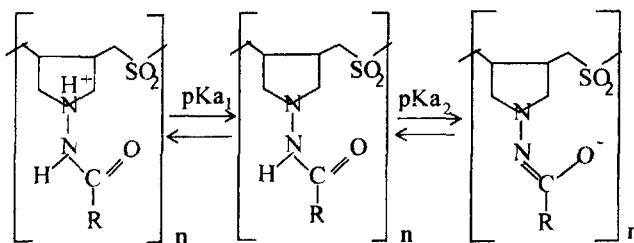
образование стереоизомерного цис-транс-сополимера симметричной структуры. Приблизительное соотношение цис/транс-стереоизомеров, оцененное из спектров ЯМР ^{13}C , составляет 4 : 1 с преобладанием цис-структуры. Исходя из спектральных данных, можно заключить, что образуется цис-транс-изомерный сополимер циклической структуры (табл. 8), имеющий дизамещенные пирролидиновые чередующиеся звенья.

Таблица 8
Спектры ЯМР ^{13}C сополимеров ДАГ с SO_2

Структура		Значения хим. сдвигов (δ , м.д.) и мультиплетность для атомов							
		C_1, C_1'	C_2, C_2'	C_3, C_3'	C_4	C_5	C_6	C_7	
		ц т	61,90 61,33	35,41 37,82	54,01 57,02	177,13 т	22,42 к		
		т	57,41 58,04	33,27 33,27	52,09 55,26	170,73 т	35,58 т	18,50 т	13,45 к

Полученные сополимеры, представляющие собой белые порошки, растворяются в ДМСО и ДМФА и не растворимы в других широко используемых растворителях (ацетон, метилэтилкетон, бензол, диоксан, тетрагидрофуран, этилацетат, хлорированные углеводороды и др.). Сополимер ДААГ с SO_2 и тройной сополимер ДААГ- SO_2 -ВП растворяются также в воде, а сополимер ДАБГ с SO_2 – в метаноле. Значение характеристической вязкости сополимеров ДААГ с SO_2 равно 0,15 дL/g.

Установлено, что УФ спектры поглощения сополимеров ДАГ с SO_2 , снятые в среде HCl , дистиллированной воды и в среде NaOH , значительно отличаются друг от друга, что свидетельствует о существовании различных ионизированных форм сополимера и о наличии в растворах равновесий, которые могут быть представлены следующей схемой:



где $R = \text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_7$.

Полученные значения констант pK_{a_1} и pK_{a_2} для сополимера ДААГ с SO_2 , равные $1,10 \pm 0,05$ ($n = 5, P = 0,95$) и $13,45 \pm 0,05$ ($n = 6, P = 0,95$), для сополимера ДАБГ с $\text{SO}_2 - 1,20 \pm 0,03$ ($n = 7, P = 0,95$) и $14,05 \pm 0,15$ ($n = 5, P = 0,95$), свидетельствуют о том, что сополимеры обладают близкими амфотерными свойствами.

Температура начала интенсивного разложения сополимеров ДАГ с SO_2 лежит в области $200 - 220^\circ\text{C}$.

6. Возможные области применения сополимеров на основе *N*-винилпирролидона и *N,N*-диаллил-*N'*-ацилгидразинов

Известно, что сшитые сополимеры на основе ВП применяются в качестве сорбентов. Изучение сорбционной способности сшитых сополимеров ВП с ТМВС показало, что с увеличением кислотности раствора сорбционная емкость сополимера по отношению к ионам $\text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}), \text{Pb}(\text{II})$ и $\text{Sc}(\text{III})$ монотонно снижается. В присутствии небольших количеств аммиака в растворе (0,1 моль/л) сополимер количественно сорбирует $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ (рис. 13). Однако, увеличение концентрации аммиака (более 1 моль/л) приводит к снижению значений статической сорбционной емкости в результате образования прочных аммиакатов металлов в растворе.

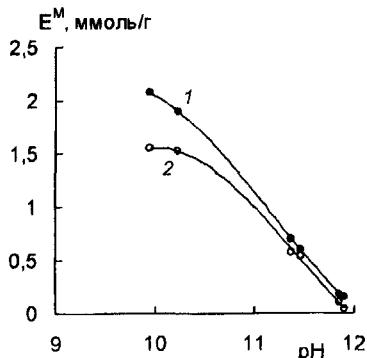


Рис. 13. Зависимость сорбционной способности сшитого сополимера ВП с ТМВС по $\text{Ni}(\text{II})$ (1) и $\text{Cu}(\text{II})$ (2) от pH исходного аммиачного раствора.

Таким образом, сшитые сополимеры ВП с ТМВС могут найти применение для очистки сточных вод от ионов цветных и тяжелых металлов и для извлечения $\text{Cu}(\text{II})$ из аммиачных растворов, применяемых в электронике.

Флокуляционные свойства сополимера ДААГ с SO_2 изучены на примере осаждения гидроксида меди(II). Для исследования влияния pH было выбрано соотношение $[\text{Cu}(\text{II})] : [\text{звено сополимера ДААГ с } \text{SO}_2] = 1 : 2$. Из рисунка 14 (кривая 1) видно, что в интервале pH 9,7–10,6 степень осаждения меди в присутствии сополимера ДААГ с SO_2 за счёт его флокулирующего действия составляет 64–66 %, что примерно в два раза выше, чем за то же время отстаивания без него (кривая 2).

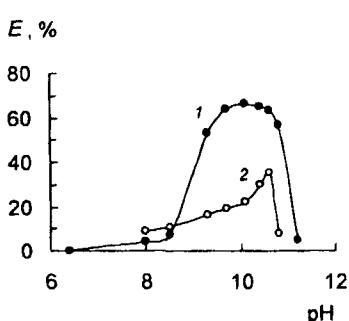


Рис. 14. Степень осаждения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в зависимости от pH при соотношении $[\text{Cu}(\text{II})] : [\text{звено сополимера ДААГ с } \text{SO}_2] = 1:2$. ($C_{\text{Cu}} = 10 \text{ мг/л}, t = 30 \text{ мин.}$): 1 - с сополимером ДААГ с SO_2 ; 2 - в отсутствии сополимера.

ВЫВОДЫ

Изучена радикальная сополимеризация *N*-винилпирролидона с trimетокси-, триэтокси- и трис(2-метоксизетокси)-венилсиланом, *N*-фенил- и *N*-(*n*-карбокси)фенил-малеимидом, 3-метакрилокситетрагидротиофендиоксидом-1,1 и *N,N*-диаллил-*N'*-ацетил(*N'*-бутаноил)гидразином, а также *N,N*-диаллил-*N'*-ацетилгидразина с диоксидом серы. Определены значения эффективных констант сополимеризации мономеров, исследованы кинетические закономерности процессов, установлена структура и изучены некоторые свойства сополимеров.

Получены следующие основные выводы:

1. Установлено, что сополимеризация *N*-винилпирролидона с указанными мономерами протекает с образованием статистических сополимеров.

Реакция сополимеризации *N*-винилпирролидона с триалкоксивинилсиланами характеризуется обычным для радикальной полимеризации половинным порядком по инициатору. Порядки реакций по сумме мономеров для систем *N*-винилпирролидона с trimетоксивинилсиланом, триэтоксивинилсиланом и трис(2-метоксизетокси)венилсиланом равны 1,2, 1,1 и 1,3, соответственно. Значения эффективных констант сополимеризации свидетельствуют о меньшей активности триалкоксивинилсиланов по сравнению с *N*-винилпирролидоном. Величины параметров Q (0,02–0,05) и e (–0,50–0,54) (метод Алfreя-Прайса) указывают на низкие значения резонансной

стабилизации и относительно высокие значения полярного фактора триалкоксивинилсиланов.

2. Показано, что сополимеризация *N*-винилпирролидона с *N*-фенилмалеимидом и *N*-(*n*-карбоксигенил)фенилмалеимидом характеризуется обычными для радикальной полимеризации порядками реакций: по инициатору – 0,5, по сумме мономеров – 1. Значения эффективных констант сополимеризации и их произведений свидетельствуют о высокой тенденции сомономерных звеньев к чередованию в полимерной цепи.

3. Установлено, что *N*-винилпирролидон с высокими скоростями сополимеризуется с 3-метакрилокситетрагидротиофенилоксидом-1,1. Значения эффективных констант сополимеризации свидетельствуют о том, что 3-метакрилокситетрагидротиофенилоксид-1,1 обладает значительно большей активностью по сравнению с *N*-винилпирролидоном, и, независимо от условий проведения реакции, сополимеры обогащены звеньями метакрилового мономера во всем интервале соотношения мономеров в исходной смеси.

4. Обнаружено, что *N*-винилпирролидон вступает в реакции сополимеризации с инертными к радикальной гомополимеризации *N,N*-диаллил-*N'*-ацетилгидразином и *N,N*-диаллил-*N'*-бутаноилгидразином с образованием статистических сополимеров, обогащенных звеньями *N*-винилпирролидона. Скорости реакции сополимеризации снижаются с увеличением доли аллилового мономера в исходной мономерной смеси.

5. Установлено, что *N,N*-диаллил-*N'*-ацетилгидразин проявляет высокую активность при сополимеризации с диоксидом серы. Реакция протекает через образование донорно-акцепторного комплекса. Состав образующихся сополимеров не зависит от соотношения мономеров, условий проведения реакции – температуры, природы инициатора и растворителя, степени полимеризации и соответствует отношению звеньев *N,N*-диаллил-*N'*-ацетилгидразин : SO₂, равному 1 : 1.

6. Методом ЯМР ¹³C установлена структура полученных сополимеров. Показано, что *N,N*-диаллил-*N'*-ацетилгидразины вступают в реакции сополимеризации с участием обеих двойных связей с образованием пирролидиновых структур.

7. Показана возможность практического применения полученных сополимеров в качестве комплексообразующих сорбентов цветных металлов, а также в качестве флокулянтов при очистке сточных вод от Cu(II). Все синтезированные сополимеры относятся к соединениям 4-го класса опасности и могут быть использованы в производстве лекарственных препаратов, биотехнологии и пищевой промышленности.

Список научных публикаций Горбуновой М.Н.

- Горбунова М.Н., Сурков В.Д., Федосеев М.С. Синтез сополимеров *N*-винилпирролидона с винилтриметоксисиланом // Журнал прикл. химии. – 2001. – Т. 74, № 9. – С. 1559 – 1560.

2. Горбунова М.Н., Сурков В.Д., Федосеев М.С. Синтез сополимеров *N*-винилпирролидона с триалкоксивинилсиланами // Высокомолек. соед. – 2003. – Т. 45 Б, № 10. – С. 1765 – 1768.
3. Горбунова М.Н., Сурков В.Д., Семенова О.А., Толстиков А.Г. Синтез сополимеров *N*-винилпирролидона с *N*-замещенными малеимидами // Высокомолек. соед. – 2004. – Т. 46 Б, № 7. – С. 1235 – 1238.
4. Воробьева А.И., Горбунова М.Н., Гусев В.Ю., Муслухов Р.Р., Колесов С.В., Толстиков А.Г. Сополимеры на основе диаллилгидразинов // Журнал прикл. химии. – 2004. – Т. 77, № 7. – С. 1174 – 1179.
5. Федосеев М.С., Сурков В.Д., Демин А.В., Горбунова М.Н., Кондюрин А.В., Анисимова Е.В. Исследование сополимеризации винилалкоксисиланов с полиолефинами и виниловыми мономерами // Тезисы докладов VII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. – Пермь. – 2000. – С. 259.
6. Горбунова М.Н., Сурков В.Д., Семенова О.А., Федосеев М.С. Новые сополимеры на основе *N*-винилпирролидона // Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции “Аэрокосмическая техника и высокие технологии – 2002”. – Пермь. – 2002. – С. 87.
7. Горбунова М.Н., Федосеев М.С., Сурков В.Д. Синтез сополимеров *N*-винилпирролидона с винилалкоксисиланами // Тезисы докладов VIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. – Черноголовка. – 2002. – С. 55.
8. Горбунова М.Н., Гусев В.Ю., Воробьева А.И., Толстиков А.Г. Синтез новых сополимеров на основе *N*-винилпирролидона и диаллилгидразинов // Тезисы докладов III Всероссийской Каргинской конференции “Полимеры – 2004” – Москва, МГУ. – 2004. – Т.1. С. 59.
9. Воробьева А.И., Горбунова М.Н., Гусев В.Ю., Толстиков А.Г., Колесов С.В., Радушев А.В. Синтез полифункциональных сополимеров на основе новых диаллильных азотсодержащих мономеров // Тезисы докладов III Всероссийской Каргинской конференции “Полимеры – 2004” – Москва, МГУ. – 2004. – Т.1. С. 60.

Автор благодарит сотрудников лаборатории органических экстрагентов и фармакологической группы ИТХ УрО РАН, сотрудников лаборатории спектральных методов, радикальной полимеризации и группы микроанализа ИОХ УНЦ РАН за помощь при выполнении работы

Подписано в печать 1609.2005. Бумага ВХИ
Формат 60x84 1/16. Усл. печ. л. 1,39. Заказ № 334. Тираж 100 экз

№ 17728

РНБ Русский фонд

2006-4
14509