

УДК 541.64:547.39

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-ВИНИЛОКСИЭТИЛИЗОТИОЦИАНАТА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 1996 г. Л. И. Анциферова, С. В. Амосова, Э. И. Косицына,
Д.-С. Д. Горяшинова, Н. И. Иванова

Иркутский институт органической химии Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 25.05.95 г.

В зависимости от условий при радикальной сополимеризации 2-винилоксизтилизотиоцианата и акриловой кислоты образуются линейные чередующиеся олигомеры, частично сшитые, сильнонабухающие сополимеры и густосшитые полимерные продукты, обладающие пористой сетчатой структурой. Показано, что в структуре сильнонабухающих полимерных продуктов поперечные связи образуются не только за счет сшивающего агента, но и на основе звеньев, которые возникают при взаимодействии изотиоцианатных и карбоксильных групп сомономеров. Проведен золь-гель-анализ полимеризующейся системы и получены некоторые кинетические данные процесса сополимеризации.

Использование в последнее время полимеризационных систем с компонентами полифункционального характера вызвало вновь интерес к процессам радикальной полимеризации [1]. В настоящей работе рассматривается радикальная сополимеризация 2-винилоксизтилизотиоцианата (ВИ) с акриловой кислотой (АК). Ранее [2] сообщалось, что в зависимости от условий реакции могут быть синтезированы сополимеры ВИ-АК как линейной, так и трехмерной структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВИ получали и очищали, согласно работе [3], АК, органические растворители, ДАК готовили по известным методикам. Чистоту реагентов проверяли методом ГЖХ и по температуре плавления. Комплексообразующие свойства мономеров, кинетические исследования, тепловые эффекты изучали с помощью дифференциального микрокалориметра МКДП-2 и жидкостного микрокалориметра титрования. При кинетических измерениях использовали значение теплоты гомополимеризации ВИ 60.9 ± 2.8 кДж/моль, полученное ранее [4]. Эффективную энергию активации вычисляли по кинетическим данным, полученным методом термометрии.

ММ сополимеров определяли изопиестическим методом с использованием раствора азобензола в этаноле (0.001 г/мл). Набухаемость сетчатых сополимеров измеряли весовым методом. ИК-спектры снимали в таблетках с KBr, в вазелиновом масле, микрослое на приборе "Specord IR-75". Спектры ПМР регистрировали на спектрометре "Tesla BS-567 A".

Сополимеры ВИ-АК в массе или в присутствии растворителей получали ампульным методом. Сшитые продукты промывали в аппарате Сокслета в ДМСО, гексане, ацетоне. Сополимеры, растворимые в органических растворителях, переосаждали дважды из –ДМФА в гексан или ацетон. Точку гелеобразования определяли по потере текучести полимеризующейся системы. Эти способы обработки сополимеров использовали и при золь-гель-анализе.

Суспензионную сополимеризацию проводили в лабораторном реакторе, используя в качестве дисперсионной среды очищенные глицерин или вазелиновое масло. Стабилизаторы крахмал и NaCl в количестве 0.3 и 2.2% от дисперсионной среды, инициатор ДАК. Соотношение дисперсионной и дисперсионной фаз составляло 1 : 5. Растворители-порообразователи нонан или гептан. Полученные гранулы промывали последовательно в диоксане, ДМФА, этаноле, ацетоне.

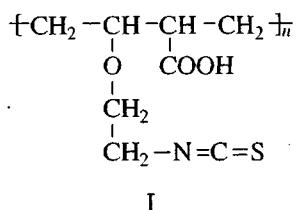
Площадь удельной поверхности измеряли методом низкотемпературной десорбции аргона.

Количество звеньев в сополимерах с группами $-N=C=S$ определяли аналогично работе [3], а с группами $-COOH$, $-CH=CH_2$ по методикам, описанным в работе [4].

Олигомеры ВИ и АК линейной структуры с $M = (3.6-4.3) \times 10^3$ представляют собой твердые, прозрачные блоки коричневого цвета, растворимые в ацетоне, ДМФА, ДМСО. Образуются такие олигомеры при температуре сополимеризации не выше 60°C и в присутствии растворителей (табл. 1). По данным ИК-спектров ВИ-АК содержат звенья ВИ ($2100-2200 \text{ см}^{-1}$ – группа $N=C=S$) и АК (широкая полоса при $3250-3400 \text{ см}^{-1}$

и 1710 cm^{-1} – группа COOH); полосы, характерные для двойных связей винилокси- и виниловой группы в ИК- и соответствующие сигналы в ПМР-спектрах исследуемых олигомеров отсутствуют. Методом титрования [4] и по данным элементного анализа показано, что в полученных полимерных продуктах независимо от соотношения мономеров практически в равном соотношении присутствуют звенья ВИ и АК (табл. 1, табл. 2, опыт 1).

Исследования олигомеров ВИ–АК с помощью ИК-спектроскопии, аналогичные тем, которые описаны в работе [3], подтверждают эти данные; содержание изотиоцианатных групп в олигомерах близко к 50%. Следовательно, процесс радикальной сополимеризации ВИ и АК при 60°C и в присутствии растворителя независимо от исходного соотношения мономеров, продолжительности реакции, протекает за счет винилокси- и виниловой группы сомономеров с образованием линейных олигомеров чередующейся структуры



($n = 17$).

Кинетические исследования показывают (рис. 1, кривая I), что сополимеризация протекает с высокой скоростью. Величина эффективной энергии активации составляет $88.4 \pm 3.9\text{ кДж/моль}$. О бимолекулярном обрыве цепи и чистоте полимеризационной системы свидетельствует порядок по инициатору, равный 0.49 ± 0.01 .

Значение констант сополимеризации ВИ и АК ($r_1 = 2 \times 10^{-2} \pm 0.01$ и $r_2 = 9 \times 10^{-2} \pm 0.2$), вычисленные по методу Файнемана–Росса, указывают на преимущественное преобладание реакции перекрестного роста цепи, что приводит к образованию сополимеров с чередованием звеньев. Роль комплексообразования при построении таких чередующихся структур незначительна, что подтверждают результаты калориметрического титрования ВИ и АК в органических растворителях ДМСО, ДМФА, этаноле, бензole, дающие низкое значение энталпии $\Delta H = -2.02 \pm 0.2\text{ кДж/моль}$.

С целью установления механизма сополимеризации был проведен сравнительный анализ доли участия свободных мономеров и донорно-акцепторных комплексов по методу, развитому в работах [5, 6]. Зависимость приведенной начальной скорости сополимеризации w_0 от концентрации акцептора при разных соотношениях мономеров представляет собой прямую с углом наклона, близким к нулю (рис. 2). Комплексообразование при сополимеризации ВИ и АК, как было показано выше, значительно ослаблено, к тому же по-

Таблица 1. Синтез олигомеров ВИ и АК линейной структуры ([ДАК] = 0.2%, 60°C , бензол)

Состав исходной смеси $c \times 10^3$, моли	Конверсия звеньев, %	Выход, %	Содержание звеньев ВИ в олигомере, мол. %
ВИ	АК		
1	1	82.4	81.7
1	2	67.2	66.8
1	4	49.0	48.4
4	1	26.1	25.3
1	7	14.8	14.0
			49.7

ложение максимума скорости сополимеризации ВИ и АК практически не зависит от концентрации сомономеров (рис. 3).

Начальные скорости сополимеризации в зависимости от диэлектрической проницаемости растворителя практически не изменяются. Порядок по концентрации мономеров составляет 0.51 ± 0.01 .

Таким образом, сополимеризация ВИ и АК, приводящая к полимерным продуктам чередующейся структуры, на стадии роста цепи протекает, вероятнее всего, по механизму последовательного присоединения свободных мономеров к концу растущей цепи.

С увеличением температуры и концентрации инициатора сополимеризация ВИ и АК идет по иному пути. В зависимости от исходного соотношения сомономеров образуются сополимеры, отличающиеся по своей структуре и свойствам, характерным становится формирование сетчатых структур (табл. 3, 4). При исходном соотношении сомономеров 1 : 1 и при избытке АК в исходной

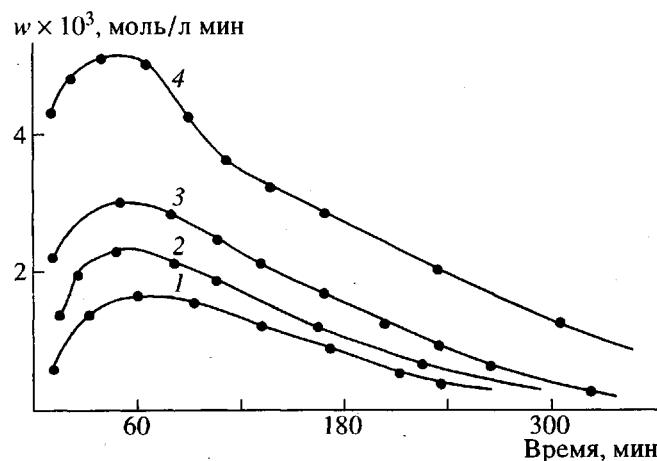


Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации ВИ и АК от времени при соотношении 1 : 1 (1, 3), 1 : 2 (2), 1 : 5 (4). 1 – бензол, $T = 60^\circ\text{C}$, [ДАК] = 0.1%; 2, 3 – в массе, $T = 80^\circ\text{C}$, [ДАК] = 0.5%; 4 – диоксан, $T = 70^\circ\text{C}$, [ДАК] = 0.4%.

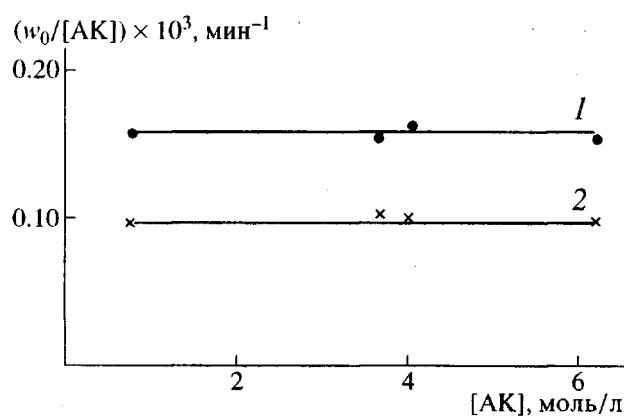


Рис. 2. Зависимость приведенной начальной скорости сополимеризации ВИ и АК от концентрации АК при соотношениях сомономеров 1 : 1 (1) и 1 : 2 (2). [ДАК] = 0.2%, толуол, $T = 60^\circ\text{C}$.

смеси (не более двукратного) полученные сополимеры характеризуются сшитой сетчатой структурой (табл. 3, опыты 1–3). Об этом свидетельствуют данные табл. 4 по исследованию гелеобразования в системе. Через 12–14 мин после начала реакции гель редко сшит (набухаемость около 2000%), в гель-точке эти сополимеры более сшиты, их набухаемость снижается почти в 1.8 раза, а соотношение звеньев ВИ и АК составляют ~1 : 1.8 (табл. 4, опыты 1, 2). На более глубоких стадиях превращения процесс сшивки прогрессирует, уменьшается набухаемость выделенных на этой стадии сополимеров как в воде, так и в органических растворителях (табл. 3, опыты 1–3). Золь-фракции по своей структуре при этих ис-

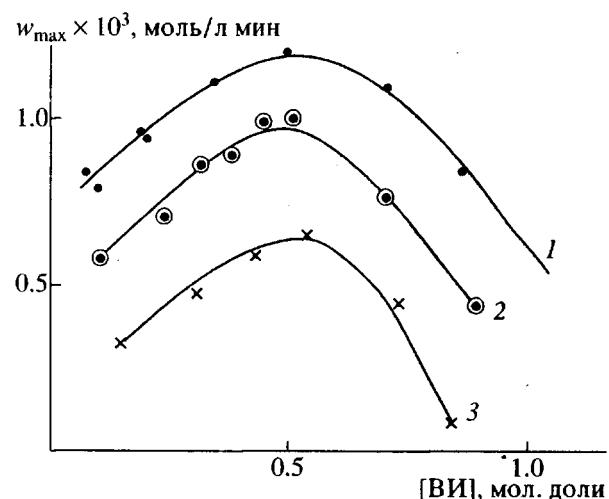


Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации ВИ и АК от концентрации мономеров в исходной смеси (моль/л): 1 – 8.4; 2 – 6.7; 3 – 3.5. $T = 60^\circ\text{C}$, [ДАК] = 0.1%, растворитель толуол.

ходных составах сомономеров идентичны линейным сополимерам ВИ–АК (I) с $M = (4.6–4.8) \times 10^3$.

Наличие звеньев ВИ в полученных сополимерах подтверждается в ИК-спектре полосой при $1500–1530 \text{ см}^{-1}$ ($-\text{C}(\text{S})\text{N}-$), в УФ-спектре переходами $\lambda = 244$ и 364 нм (группа $\text{C}=\text{S}$); на наличие звеньев АК указывает в ИК-спектрах широкая полоса при $3250–3400 \text{ см}^{-1}$, а также пик 1710 см^{-1} и данные титрования (табл. 2, опыт 2).

Кинетические кривые сополимеризации свидетельствуют о равномерном нарастании скорости по ходу реакции, максимальное значение скорости достигается через 60–70 мин от начала процесса (рис. 1, кривые 2, 3). Строение полимерного звена, ответственного за образование сетчатой

Таблица 2. Результаты количественного определения функциональных групп в сополимерах ВИ–АК, полученных в различных условиях

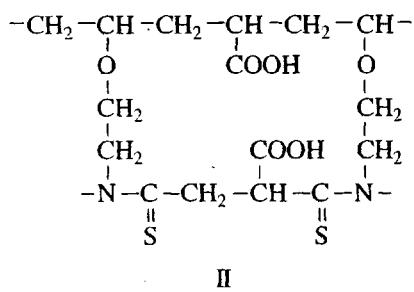
Опыт, №	Содержание звеньев, %			Элементный анализ (найдено, %)				Соотношение звеньев в сополимере		
	–N=C=S ИК	–COOH	–CH=CH ₂	C	H	N	S	N=C=S	COOH	NHC(O)CH=CH ₂
		титрование								
1	49.6	50.2	–	47.70	5.48	6.88	15.87	1.0	1.0	
2	33.0	66.5	–	48.32	5.51	5.10	11.69	1.0	2.0	
3	16.3	50.4	33.0	53.35	6.28	6.10	4.51	1.0	3.1	2.0
4	9.2	54.3	15.4	54.17	6.67	7.48	5.74	1.0	6.0	2.0
5	9.2	90.7	–	49.29	5.50	1.67	3.81	1.0	10.0	
6	7.8	84.3	–	49.50	5.54	1.50	3.48	1.0	10.0	
7	–	91.0	–	49.73	5.52	0.91	1.99	1.0	10.0	
8	–	66.8	–	48.97	4.64	2.82	6.49	1.0	2.0	
9	19.7	60.3	–	48.09	5.52	5.89	13.47	1.0	1.8	
10	–	66.4	–	48.30	5.50	5.11	11.65	1.0	2.0	

Таблица 3. Сополимеризация ВИ с АК в условиях, приводящих к образованию сетчатых структур

Опыт, №	Состав исходной смеси с × 10 ³ , моли		[ДАК], %	Дисперсионная среда, растворитель	Время, ч	Выход, %	Набухаемость, %			$S_{\text{уд}}$, м ² /г
	ВИ	АК					ДМСО	ацетон	вода	
1	1	1	0.5	—	10.0	83.8	160	24	190	
2	1	1	0.4	—	10.0	80.0	205	33	265	
3	1	2	0.4	—	8.0	87.7	311	43	384	
4	1	5	0.3	Диоксан	5.0	83.3	6200	180	4920	
5	1	3	0.4	Бензол	5.5	79.4	2420	70	1883	
6	1	9	0.4	»	5.0	68.5	9760	282	7200	
Суспензионная сополимеризация										
7	1	3	1.0	Глицерин	3.0	74.1	—	—	—	
8	1	1	1.0	»	3.0	88.6	2066	800	1890	
9	1	1	3.0	»	3.0	84.9	657	197	802	
10	1	3	1.0	Вазелиновое масло	4.0	30.7	—	—	—	
11	1	1	3.0	То же	3.5	83.2	3800	958	2930	
12	1	1	5.0	Вазелиновое масло + нонан	3.5	99.7	—	—	—	19.3
13	1	1	5.0	Вазелиновое масло + гептан	4.0	87.2	—	—	—	12.9

Примечание. Опыты 1–3, 10–13 проведены при 80°C, опыты 4–9 – при 70°C.

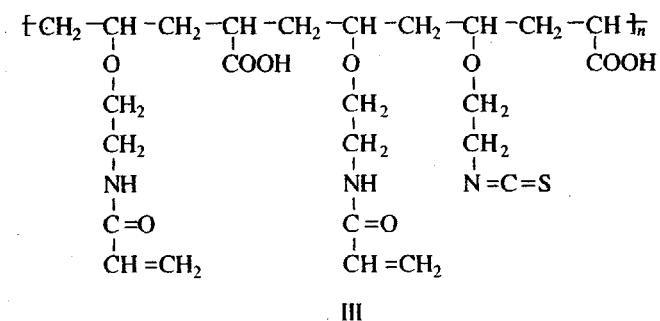
структуры можно представить следующим образом:



Сополимеры с редкосшитой структурой образуются, если в исходной смеси присутствует избыток АК, начиная с трехкратного (табл. 3, опыты 4–6), в присутствии растворителя и температуре 70°C. В последние годы полимерные гели, гидрогели находят все чаще применение при постановке биохимических и других экспериментов [7].

Кинетические исследования показывают, что сополимеризация ВИ и АК в данных условиях сопровождается автоускорением, характеризуется скоростями в 2–3 раза большими, продолжительность реакции сокращается в ~2 раза (рис. 1, кричая 4), гель-точка наступает раньше. Возможно, эти особенности обусловлены побочной реакцией между свободными изотиоцианатными группами и АК, сопровождающейся выделением супроокиси углерода, что подтверждено качественной реакцией [8]; во время сополимеризации образуется как бы новый мономер и новые звенья в полимерном продукте. Результаты УФ- и

ИК-спектроскопии свидетельствуют о наличии в золь-фракции свободных изотиоцианатных групп (2100–2200 см⁻¹), групп NH (3100–3500 см⁻¹), появляются группы C=O (значительное уширение сигналов при 1600–1750 см⁻¹). По результатам титрования на группы COOH и двойные связи, по данным элементного анализа (табл. 2, опыт 3), а также спектральными исследованиями [2] установлено, что звеньев с изотиоцианатными группами содержится в 2 раза меньше, чем звеньев с группами NHC(O)CH=CH₂. Несшитый выделенный продукт имеет, по-видимому, структуру



(n = 9). Конечный сетчатый полимер, очевидно, формируется уже на основе линейного сополимера III (табл. 2, опыт 4), в котором вновь образовавшиеся звенья –CH₂–CH–O–CH₂–CH₂–NH–C(O)–CH=CH₂ тоже вступают в процесс формирования сетчатых продуктов, возникают попеченные связи при раскрытии подвешенных –CH=CH₂. Установлено, что редкосшитая структура этих сополимеров наряду с попечными

Таблица 4. Данные золь-гель-анализа сополимеризации ВИ и АК ([ДАК] = 0.5%, 70°C)

Опыт, №	Содержание ВИ в исходной смеси, мол. %	Время, мин	Набухаемость геля в ДМСО, %	Выход, %		Мольное соотношение звеньев в геле	
				золь	гель	ВИ	АК
1	50.0	9	1880	0.4	0.1	1	1.2
		14		1.2	0.9		
		20		1.8	1.7	1	1.3
		60		3.0	6.7	1	1.5
		120		1.1	24.1		
		154*		—	31.7	1	1.8
		180		—	33.8		
2	33.3	9	2270	0.7	0.2	1	1.2
		12		0.9	1.0		
		20		1.8	0.4	1	1.4
		40		1.5	5.3		
		73*		1260	—	1	1.8
		90		—	34.8		
		120		—	37.7		
3	16.7	8	10700	2.6	0.3	1	1.0
		12		2.7	2.5		
		19		4.9	16.1		
		27*		—	30.1		
		40		—	37.7		
		60		—	42.5	1	1.2

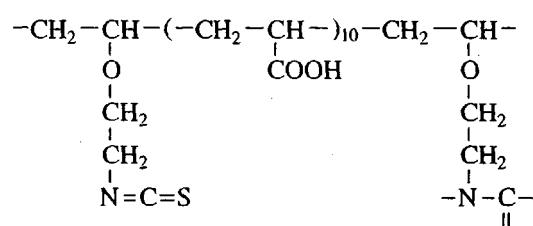
Примечание. Звездочкой обозначены точки гелеобразования.

связями содержит звенья, которые не образовали сшивок. Данные УФ-спектров, ИК-спектроскопии, элементного анализа, результатов по титрованию свидетельствуют о присутствии непреагировавших звеньев с группами $-N=C=S$ и $-NH-CO-CH=CH_2$, соотношение их в сополимерах $\sim 1 : 2$ (табл. 2, опыт 4). Наличие поперечных связей на основе ВИ подтверждается полосами 1500–1530 cm^{-1} в ИК-спектре, характерными для $-N-C(S)-$.

Синтез сополимеров ВИ–АК в суспензии в зависимости от дисперсионной среды позволяет получать полимерные продукты иной структуры. При избытке АК в исходной смеси и концентрации инициатора не более 1% (табл. 3, опыт 7) в глицерине образуются несшитые, каучукоподобные продукты белого цвета, растворимые в ДМСО, ДМФА, диоксане, ацетоне, эфире. В этом сополимере (данные УФ-, ИК-спектроскопии, элементного анализа, результаты титрования групп COOH) (табл. 2, опыт 5) ВИ и АК как бы чередуются с блоками АК из 10 звеньев.

При эквимольном соотношении сомономеров в глицерине сополимеры ВИ и АК получаются с высоким выходом в виде оранжевых гранул, ко-

торые хорошо набухают в ДМСО и воде (табл. 3, опыт 8). Исследования показывают, что, по данным УФ- и ИК-спектроскопии и титрования (табл. 2, опыт 6) структуру наиболее часто повторяющегося фрагмента таких сополимеров можно представить следующим образом:



IV

Полученные частично сшитые полимерные продукты могут быть использованы в дальнейших полимероаналогичных превращениях для синтеза новых высокомолекулярных соединений.

С увеличением концентрации инициатора почти в 3 раза, формируются густосшитые, темно-коричневые полимеры в виде гранул (табл. 2, опыт 7), в структуре которых, как было установлено, при сшивке образуются связи $-N-C(S)-$, со-

держатся блоки из 9–10 звеньев АК между сшивками, свободные связи $-N=C=S$ не обнаружены.

При смене дисперсионной среды на вазелиновое масло, концентрации инициатора ~1% и избытке АК в смеси сомономеров, удается получить каучукоподобный, белый полимер, растворимый в ДМСО, ДМФА, диоксане (табл. 2, опыт 8; табл. 3, опыт 10). Структура такого несшитого сополимера отличается от структуры IV тем, что блоки АК содержат по ~2 звена на 1 звено ВИ.

Увеличение концентрации инициатора и сдвиг соотношения сополимеров в сторону уменьшения АК, способствует формированию сополимеров с сетчатой структурой (табл. 2, опыт 9; табл. 3, опыты 11, 12). При эквимольном соотношении ВИ и АК и содержании инициатора 3%, образуются частично сшитые сополимеры по связям $-N=C=S$ (табл. 2, опыт 9; табл. 3, опыт 11).

Дальнейшее повышение концентрации инициатора позволяет получить густосшитые гранулы сферической формы диаметром 0.5–0.7 мм, которые практически не набухают в воде и органических растворителях. Данные УФ- и ИК-спектров (табл. 2, опыт 10), свидетельствуют о структуре, аналогичной структуре II с соотношением звеньев АК : ВИ = 2 : 1.

Использование нонана или гептана в качестве порообразователей при суспензионной полимеризации ВИ и АК позволяют получать гранулы пористой структуры. Наиболее развитой пористой

поверхностью обладают сополимеры, синтезированные в условиях опыта 12 (табл. 3), площадь удельной поверхности $S_{уд}$ достигает $19.3 \text{ м}^2/\text{г}$. Исследование термостойкости сферических гранул пористой структуры показывают, что они выдерживают 190–210°C без разложения, а при 275–355°C теряют 20% массы, они устойчивы к кислотам и щелочам и могут храниться при любой влажности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванчев С.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1368.
2. Анциферова Л.И., Амосова С.В., Иванова Н.И. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Радикальная полимеризация". Горький, 1989. С. 45.
3. Анциферова Л.И., Амосова С.В., Косицына Э.И., Круглова В.А. // Сиб. хим. журн. 1991. № 6. С. 72.
4. Торопцева А.М., Белородцева К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. С. 415.
5. Georgiev G.S., Zubov V.P. // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. P. 93.
6. Yoshimura M., Mikawa H., Shirota Y. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1085.
7. Шерингтон Д. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1494.
8. Губен-Вейль. Методы органической химии. 4-е изд. М.: Госхимиздат, 1963. Т. II. С. 782.

Copolymerization of 2-Vinyloxyethyl Isothiocyanate with Acrylic Acid

L. I. Antsiferova, S. V. Amosova, E. I. Kositsina, D.-S. D. Toryashinova, and N. I. Ivanova

Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia

Abstract—Depending on the reaction conditions, radical copolymerization of 2-vinyloxyethyl isothiocyanate with acrylic acid yields linear alternating oligomers, partially cross-linked and strongly swelling copolymers, and densely cross-linked polymeric products of porous network structure. It was shown that, in strongly swelling polymeric products, the cross-links are formed not only by the cross-linking agent but also by the units formed by the reaction of isothiocyanate and carboxyl groups of the comonomers. Sol-gel analysis of the polymerizing system was performed, and some kinetic data describing the copolymerization were obtained.