

УДК 541.64:542.952

НОВЫЕ ИНИФЕРТЕРЫ – МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ N-(ВИНИЛОКСИЭТИЛ)ДИТИОКАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 1998 г. Л. И. Анциферова, С. В. Амосова, Д.-С. Д. Торяшинова, С. А. Ковыряко

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

Поступила в редакцию 27.02.97 г.
Принята в печать 02.06.97 г.

Показано, что свойствами инифертеров обладают производные N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты N-(винилоксиэтил)дитиокарбомоилэтилкарбонитрил, его гомополимер и сополимеры со стиролом и винилацетатом, N,N'-бис-(винилоксиэтил)тиурамдисульфид и его гомополимер, метиловый эфир N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты, его гомополимер и сополимер со стиролом, N-(винилоксиэтил)дитиокарбамат калия, бис-(N-винилоксиэтилдитиокарбамат)цинка и его гомополимер. Среди указанных инифертеров более эффективным является N-(винилоксиэтил)дитиокарбомоилэтилкарбонитрил и его гомополимер. Установлено, что N,N'-бис-(винилоксиэтил)-тиурамдисульфид можно использовать в качестве фотоинифертера.

За последние пятнадцать лет стал широко известен ряд инициаторов, названных инифертерами [1–3], процесс полимеризации в присутствии которых имеет ряд характерных особенностей. Систематические исследования в области синтеза новых производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты и полимеров на их основе [4–11] позволили обнаружить свойства инифертеров у ряда азотсодержащих непредельных соединений, а также их гомо- и сополимеров. В настоящей работе рассмотрены особенности полимеризации стирола, ММА и винилацетата в присутствии синтезированных нами веществ N-(винилоксиэтил)дитиокарбомоилэтилкарбонитрила (ВН) [4], N,N'-бис-(винилоксиэтил)тиурамдисульфида (ВТ) [5], метилового эфира N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты (МВ) [6], N-(винилоксиэтил)дитиокарбамата калия (ВК) [7], бис-(N-винилоксиэтилдитиокарбамата)цинка (ВЦ) [7], а также гомо- и сополимеров на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Инифертеры синтезировали по разработанным нами методикам: ВН [4], ВТ [5], МВ [6], ВК [7], ВЦ [7]. Мономеры – стирол, ММА, винилацетат – очищали стандартными способами, а чистоту реагентов проверяли методом ГЖХ или по температурам плавления. Кинетические исследования проводили с помощью дифференциального изотермического микрокалориметра МКДП-2 и жидкостного микрокалориметра титрования.

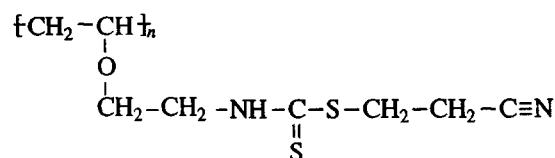
Молекулярную массу полимеров определяли методом ГПХ в ТГФ на жидкостном хроматографе “Waters” с интегратором “Data Modul-730”. На-

полнителем служил ультрасиликагель с размером пор 10^4 , 10^5 и 10^6 Å.

Полимеризацию стирола, ММА, винилацетата проводили в массе ампульным методом с использованием глубоковакуумной установки и стандартных способов осаждения полимеров. Фотополимеризацию вели в присутствии бензола под действием УФ-облучения ($\lambda = 365$ нм).

ИК-спектры регистрировали на приборе “Specord IR-74” в таблетках с КВг и микрослоем; УФ-спектры снимали на приборе “Specord UV-VIS”. Количество изотиоцианатных и дитиокарбаматных групп в полимере определяли с помощью УФ- и ИК-спектроскопии по методике [9].

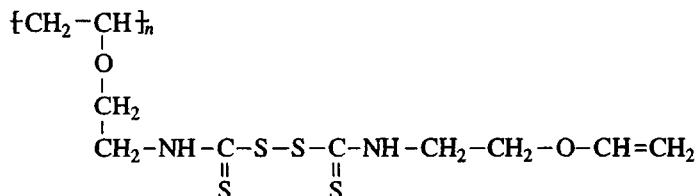
Гомополимер ВН (ПВН) получали катионной полимеризацией при 20°C в присутствии SnCl_4 с выходом более 98%. В ИК-спектре ПВН имеются полосы 1400 , 1490 , 1580 см^{-1} , весьма характерные для группировки $-\text{C}(\text{S})-\text{NH}-$; полосы валентных колебаний групп $\text{N}-\text{H}$ находятся в области 3310 – 3400 см^{-1} , нитрильная группа регистрируется при 2250 см^{-1} . В УФ-спектрах наличие максимумов при $\lambda = 244$ и 364 нм указывает на наличие группы $\text{C}=\text{S}$. Предположительно структуру ПВН можно представить, как



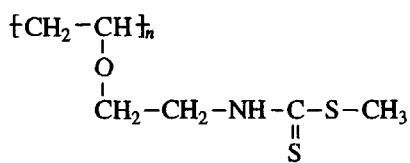
Гомополимер ВТ (ПВТ) синтезировали радиальной полимеризацией с $[\text{ДАК}] = 0.5\%$ при 60°C , выделяли осаждением из изопропанола в ацетон

(выход 37%). Данные физико-химических методов свидетельствуют о наличии в полимере винилокси-

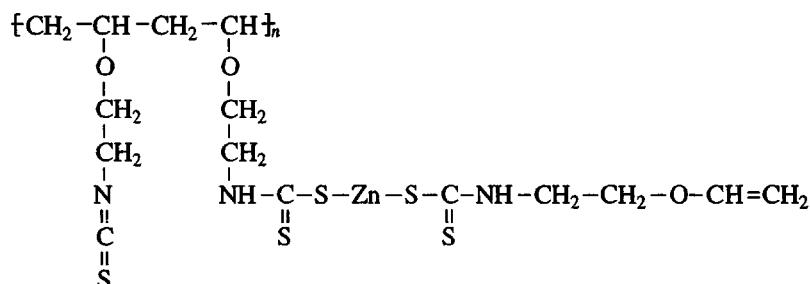
группы, групп N–H и C=S. Предполагаемая структура ПВТ



Гомополимер МВ (ПМВ) синтезировали радикальной полимеризацией при 80°C ([ДАК] = 1%) с выходом 23%, выделяли осаждением из ацетонового раствора в гексан. Результаты физико-химических методов позволили предположить следующую структуру:



Гомополимер ВЦ (ПВЦ) получали с выходом 33% радикальной полимеризацией при 60°C ([ДАК] = 2%) с последующим осаждением из раствора хлороформа в ацетон. Группа –N=C=S– в гомополимере регистрируется при 2100–2190 см⁻¹, количество этих групп определяли по методике [9]. В ПВЦ их оказалось не более 13%. Содержание Zn в полимере, найденное методом атомно-абсорбционной спектроскопии, 20.4%. Соотношение звеньев изотиоцианатных к цинкодержащим оказалось при этом ~1 : 8. Полученные данные физико-химических методов позволяют предполагать возможную структуру гомополимера:



Сополимеры ВН-стирол, МВ-стирол, ВН-винацетат получали радикальной сополимеризацией в массе при 80°C, соотношением мономеров 1 : 1, [ДАК] = 0.7%. Сополимеры выделяли осаждением из хлороформа в нонан. Выход сополимеров ВН-стирол, ВН-винацетат, МВ-стирол составлял 32, 24, 11% соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе кинетических исследований полимеризации стирола, ММА и винилацетата в присутствии ВН, ВТ, МВ, ВК и ВЦ выявлены свойства, характерные для инифтереров. Так, в полимеризации стирола приведенная скорость (отношение скорости к текущей концентрации мономера) практически не изменяется до самых глубоких степеней превращения (рис. 1, кривые 4, 5, 7–10). Понижение скорости во времени для данных реакций наблю-

дается только в самом начале процесса. В этом ряду инифтереров с более высокими скоростями протекает полимеризация стирола в присутствии ВН и ВТ, с меньшими скоростями – в присутствии МВ, ВК и ВЦ. По величинам приведенных скоростей полимеризации стирола инифтереры ВН и ВТ сравнимы с известными инифтерерами, в частности, с тетраметилтиурамдисульфидом [12]. В процессе полимеризации с инифтерерами, по-видимому, реакция обрыва цепи становится, как бы обратимой, и в ходе той реакции макrorадикал многократно может рекомбинировать с осколком инициатора и многократно реиницировать [12, 13]; скорость полимеризации выходит на какое-то предельное значение, т.е. наступает как бы стационарный режим.

Концентрация инифтерера влияет на характер кинетических кривых, в частности, на время установления предельного значения скорости

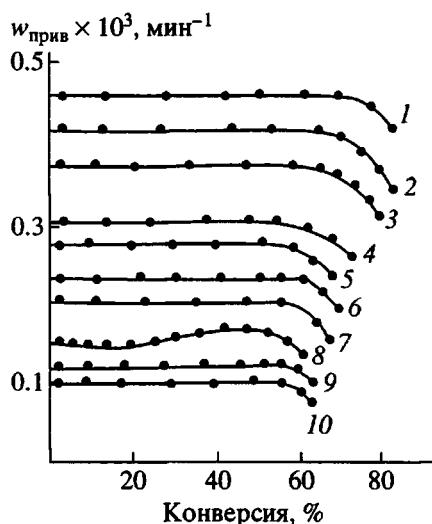


Рис. 1. Зависимость приведенной скорости $w_{\text{прив}}$ полимеризации стирола от конверсии в присутствии инициаторов ПВН с $\bar{M}_w = 2.8 \times 10^4$ (1) и 0.6×10^4 (2); ПВТ с $\bar{M}_w = 0.6 \times 10^4$ (3); ВН (4); ВТ (5), ПМВ с $\bar{M}_w = 0.5 \times 10^4$ (6); МВ (7, 8), ВК (9) и ВЦ (10) при концентрации 8.3×10^{-3} (1-7, 9, 10) и 25×10^{-2} моль/л (8). $T = 70^\circ\text{C}$.

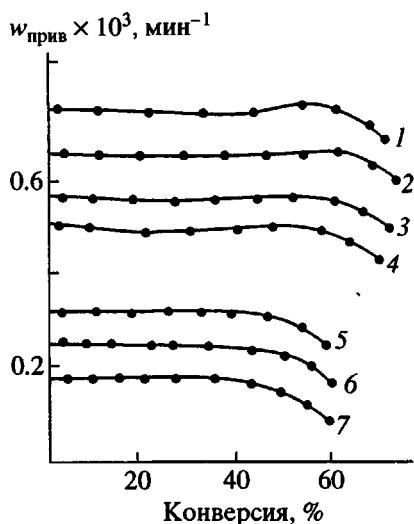


Рис. 2. Приведенная скорость полимеризации MMA (1-4) и винилацетата (5-7) от конверсии в присутствии ПВН с $\bar{M}_w = 0.6 \times 10^4$ (1, 5), ПВТ с $\bar{M}_w = 0.6 \times 10^4$ (2), ВН (3, 6) и ВТ (4, 7) при концентрации 8.3×10^{-3} моль/л. $T = 70^\circ\text{C}$.

полимеризации. Например, при концентрации МВ, равной 0.0083 моль/л, стационарный режим наступает при конверсии 2.2% (рис. 1, кривые 7, 8), в то время, как при увеличении концентрации МВ

до 0.25 моль/л скорость полимеризации выходит на постоянное значение практически при степени превращения около 13% .

Если полимеризация стирола протекает в присутствии всех исследуемых инициаторов (рис. 1), то процесс полимеризации MMA и винилацетата инициируется только ВН и ВТ (рис. 2, кривые 2, 4, 6, 7). Анализ кинетических кривых для MMA (кривые 2, 4) свидетельствует о незначительном изменении приведенной скорости при конверсии $20-50\%$. Полимеризация винилацетата в присутствии ВН и ВТ по виду кривых подобна полимеризации стирола в этих условиях: постоянные значения скоростей достигаются уже на ранней стадии, и они остаются практически такими же до самых глубоких степеней превращения (рис. 2, кривые 6, 7).

По величине скорости полимеризация в присутствии инициаторов значительно уступает известным радикальным инициаторам. Скорость полимеризации MMA в присутствии ВН и ВТ в ~ 70 раз меньше по сравнению с ДАК. Однако особо следует подчеркнуть, что хотя полимеризация с инициаторами протекает медленно, эти реакции имеют и преимущество: им не свойственен гель-эффект [12]. Отсутствием в процессе полимеризации автоускоренного периода реакции обеспечивается формирование более однородных по структуре макромолекул. Подтверждением этому служат коэффициенты полидисперсности, найденные методом ГПХ (табл. 1): полимеры, полученные в присутствии ВН, ВТ, МВ, ВК, ВЦ, имеют MMP, близкое к наиболее вероятному.

Концентрация инициатора оказывает влияние на \bar{M}_n , \bar{M}_w формирующегося полимера. С увеличением концентрации ВН и ВТ в 4 раза значения \bar{M}_n и \bar{M}_w для ПС уменьшаются почти в 1.5 раза, а коэффициент полидисперсности несколько повышается.

В результате проведенных исследований нами также было выявлено еще одно характерное свойство инициаторов: соблюдается линейная зависимость между \bar{M}_n и конверсией (рис. 3, 4). Наибольшие значения \bar{M}_n в данных реакциях и более резкое повышение \bar{M}_n по ходу процесса наблюдается для ПС в присутствии ВН и ВТ (рис. 3, кривые 3, 4). Величины \bar{M}_n полиметилметакрилата (рис. 3, кривые 7, 8) и ПВА (рис. 4, кривые 4, 5) меньше, чем для ПС, синтезированного с теми же инициаторами.

Свойством полимеризации в присутствии инициаторов является способность самих продуктов выполнять роль инициаторов и с новой порцией мономера продолжать процесс образования

Таблица 1. Значения молекулярной массы и коэффициента полидисперсности для полимеризации стирола, ММА и винилацетата в присутствии ВН, ВТ, МВ, ВК, ВЦ и выделенных полимерных продуктов ([стирол] = [ММА] = [винилацетат] = 7.3 моль/л, $T = 70^\circ\text{C}$)

Опыт	Мономер	Инифертер	$\bar{M}_w \times 10^4$ продукта	[Инифертер] $\times 10^{-3}$, моль/л	$\bar{M}_w \times 10^4$ (ГПХ)	$\bar{M}_n \times 10^4$ (ГПХ)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
1	Стирол	ВН		25.3	16.3	8.6	1.9
2	»	ВТ		25.3	14.7	7.7	1.9
3	»	ВН		7.0	25.9	15.2	1.8
4	»	ВТ		7.0	24.1	14.2	1.8
5	»	МВ		7.0	14.9	8.3	2.0
6	»	ВК		7.0	13.7	7.6	2.0
7	»	ВЦ		7.0	10.3	5.7	2.0
8	MMA	ВН		7.0	8.8	4.0	2.2
9	Винилацетат	ВН		7.0	5.4	3.4	1.8
10	Стирол	Продукт стирола и ВН	0.4	7.2	26.8	15.8	1.8
11	MMA	Продукт MMA и ВН	0.3	7.2	8.2	3.9	2.2
12	Винилацетат	Продукт винилацетата и ВН	0.4	7.2	5.7	3.6	1.8
13	Стирол	Продукт MMA и ВН	9.8	7.2	25.5	15.9	1.7
14	MMA	Продукт MMA и ВН	6.3	7.2	8.7	4.4	2.0
15	Винилацетат	Продукт винилацетата и ВН	4.2	7.2	6.4	4.0	1.7

макромолекул [13, 14]. При введении к полимерным продуктам свежих доз мономера было замечено, что образование полимеров происходит при скоростях, близких к полимеризации с ВН, ВТ,

МВ, ВК и ВЦ (значения скоростей увеличиваются не более, чем в 1.2 раза).

Инифертер с большей ММ эффективнее может инициировать процесс. В связи с этим на

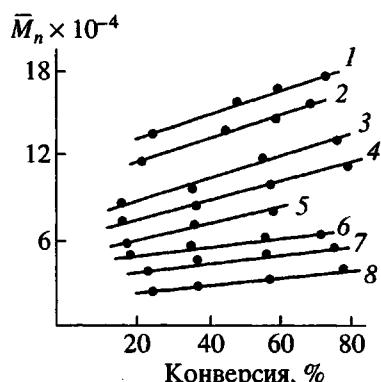


Рис. 3. Зависимость \bar{M}_n полистирола (1–5) и ПММА (6–8) от конверсии в присутствии ПВН с $\bar{M}_w = 2.8 \times 10^4$ (1, 6), ПВТ с $\bar{M}_w = 2.9 \times 10^4$ (2), ВН (3, 7), ВТ (4, 8) и сополимера ВН-стирол с $\bar{M}_w = 3.3 \times 10^4$ (5) при концентрации 8.3×10^{-3} (1–5) и 1.2×10^{-2} моль/л (6–8). $T = 70^\circ\text{C}$.

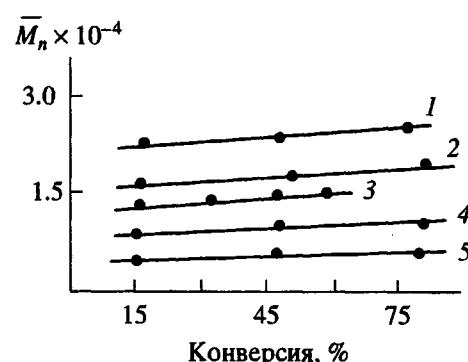


Рис. 4. Зависимость \bar{M}_n поливинилацетата от конверсии в присутствии ПВН с $\bar{M}_w = 2.8 \times 10^4$ (1), ПВТ с $\bar{M}_w = 2.9 \times 10^4$ (2), сополимера ВН-стирол с $\bar{M}_w = 3.3 \times 10^4$ (3), ВН (4) и ВТ (5) при концентрации 8.3×10^{-3} моль/л. $T = 70^\circ\text{C}$.

Таблица 2. Полимеризация стирола в присутствии макроинициаторов (МИ) на ранних стадиях процесса ([стирол] = 6.9 моль/л)

Макроинициатор	$\bar{M}_w \times 10^4$ (МИ)	[МИ] $\times 10^{-3}$, моль/л	T, °C	Время, мин	Конверсия, %	$\bar{M}_w \times 10^4$ (полимер)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
Сополимер ВН-стирол	0.4	25	70	400	1.13	4.8	2.5
Сополимер ВН-стирол	4.4	25	70	400	1.47	7.3	2.3
ПВН	4.2	25	70	400	1.73	12.3	2.1
ПВН	6.5	7.0	70	400	1.89	13.3	2.0
ПВН	2.8	25	70	400	1.67	11.0	2.2
ПВТ	6.9	7.0	60	400	0.89	8.2	2.3
ПВТ	6.9	4.0	70	400	1.29	10.2	2.3
ПВТ (фотополимеризация)	6.9	9.0	25	60	0.44	4.2	2.3
	6.9	2.0	25	300	1.98	9.0	2.2
Сополимер ВН-стирол	9.5	25	70	500	1.59	12.5	2.2
Сополимер ВН-стирол	9.5	7	70	500	1.72	13.0	2.1
Сополимер ВН-стирол	8.2	25	70	500	1.64	10.1	2.4
МВ-стирол	7.8	7	70	500	1.60	11.9	2.2
Сополимер МВ-стирол	7.8	7	80	500	1.73	12.5	2.1
ПВЦ	0.4	25	70	300	0.97	8.4	2.3
ПВЦ	0.4	7	70	300	1.00	9.0	2.3
ПМВ	0.2	25	70	300	0.94	8.0	2.5
ПМВ	0.2	7	70	300	1.09	8.9	2.3

основе ВН, ВТ, ВМ, ВК, ВЦ нами были получены гомополимеры, которые использованы в качестве инифертеров при полимеризации мономеров, исследуемых в настоящей работе (табл. 2 и 3).

Исследовали МИ как гомополимеры, полученные из ВН (ПВН), ВТ (ПВТ), ВЦ (ПВЦ), и как сополимеры ВН-стирол, МВ-стирол, ВН-винилацетат, причем приблизительно одного соотношения (на одно звено ВН, ВТ, МВ приходилось около 15 звеньев стирола или винилацетата). В результате нами было установлено, что полимеризация стирола, ММА, винилацетата в присутствии макроинициаторов протекает с большими конверсиями и при этом образуются полимеры с большими ММ, а значения коэффициента полидисперсности меньше, чем в случае низкомолекулярных инифертеров (табл. 1 и 3). Наиболее высокие конверсии во время реакции наблюдаются при полимеризации стирола, ММА, винилацетата в присутствии ПВН (табл. 2 и 3), а полимеры формируются с большими ММ и более монодисперс-

ные (рис. 3). С меньшими конверсиями протекает полимеризация в присутствии ПВТ (табл. 2 и 3). Кроме того, нами было замечено, что ПВТ можно использовать в качестве фотоинифертера в реакциях фотополимеризации при комнатной температуре, причем полимеризация в этих условиях протекает с более высокой конверсией.

Увеличение температуры полимеризации не дает возможности значительно повысить скорость реакции (табл. 2), полимеры образуются с большей ММ, но практически не изменяется коэффициент полидисперсности (табл. 3).

При изучении кинетики полимеризации стирола и винилацетата в присутствии МИ-гомополимеров обнаружена большая эффективность этих инифертеров по сравнению с МИ-сополимерами как на ранних стадиях (табл. 2), так и глубоких степенях превращения (табл. 3); ПС и ПВА образуются с большими ММ и меньшей полидисперсностью (табл. 3).

Таблица 3. Полимеризация стирола, метилметакрилата и винилацетата в присутствии макроинициаторов ([стирол] = [ММА] = [винилацетат] = 7.9 моль/л)

Мономер	МИ	$\bar{M}_w \times 10^4$ (МИ)	[МИ] $\times 10^{-3}$, моль/л	T, °C	$\bar{M}_w \times 10^4$ (полимер)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
Стирол	ПВН	6.5	25.3	70	30.2	1.7
		6.5	25.3	60	28.3	1.7
		6.5	6.8	70	34.4	1.6
		4.4	25.3	70	27.0	1.7
	ПВТ	6.9	6.8	70	27.2	1.7
		6.9	6.8	80	30.4	1.7
	ПВЦ	1.1	6.8	70	20.8	1.7
		0.4	6.8	70	13.3	1.7
Стирол (фотополимеризация)	ПМВ	0.6	6.8	70	14.5	1.7
		0.6	6.8	70	16.0	1.7
	ПВТ	6.9	6.8	25	35.9	1.6
	»	1.1	6.8	25	30.8	1.6
	ВН-стирол	9.5	6.8	70	25.6	1.7
	»	8.2	6.8	70	23.0	1.7
	МВ-стирол	0.7	6.8	70	19.4	1.8
	ПВН	6.5	25.0	70	18.9	2.0
ММА	ПВТ	6.9	25.0	70	17.0	2.2
	ПВН	6.5	10.3	70	3.4	1.5
	ПВТ	6.9	10.3	70	2.7	1.5
Винилацетат	ВН-винилацетат	2.4	10.3	70	1.3	1.6

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что производные N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты, а также их гомо- и сополимеры являются инифертерами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Otsu T., Yoshida M. // Makromol. Chem., Rapid. Comm. 1982. V. 3. P. 127.
2. Ruzin Yu.I., Leplyanin G.V. // Sulfur Reports. 1990. V. 10. P. 1.
3. Otsu T., Kuriyama A. // Polym. J. 1985. V. 17. P. 97.
4. Амосова С.В., Иванова Н.И., Хамидулина С.А., Клыба Л.В., Рожкова Н.Г. // Журн. орган. химии. 1994. Т. 30. С. 76.
5. Амосова С.В., Иванова Н.И., Андреева Е.И., Ягинова П.М., Беленький С.М., Алферова В.А., Копылова Е.Л. // Пат. 1781211 Россия. 1992.
6. Амосова С.В., Тарасова О.А., Иванова Н.И., Пержабинская Л.М., Сигалов М.В., Сингевская Л.М., Альперт М.Л. // Журн. орган. химии. 1989. Т. 25. С. 1638.
7. Андреева Е.И., Амосова С.В., Тютерев С.Л., Джалилов А.У., Иванова Н.И. // Пат. 1614163 Россия. 1993.
8. Анциферова Л.И., Амосова С.В., Косицына Э.И., Круглова В.А., Шевченко Е.В., Иванова Н.И., Шергина Н.И., Фролов Ю.Л. // Сиб. хим. журн. 1991. Т. 6. С. 72.
9. Анциферова Л.И., Амосова С.В., Круглова В.А., Иванова Н.И., Косицына Э.И. // Сиб. хим. журн. 1992. Т. 2. С. 77.
10. Амосова С.В., Анциферова Л.И., Иванова Н.И. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. С. 835.
11. Амосов С.В., Анциферова Л.И., Шаулина Л.П., Голентовская И.П., Монова В.И., Иванова Н.И.,

- Рожкова Н.Г., Парамонова С.А. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. С. 676.*
12. *Заремский М.Ю., Мельников С.М., Оленин А.В., Кучанов С.И., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 404.*
13. *Кучанов С.И., Заремский Ю.М., Оленин А.Б., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 2. С. 371.*
14. *Otsu T., Yamashita K., Tsuda R. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 2. P. 287.*

New Iniferters: Monomers and Polymers Based on N-(Vinyloxyethyl)dithiocarbamic Acid Derivatives

L. I. Antsiferova, S. V. Amosova, D.-S. D. Toryashinova, and S. A. Kovryako

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

Abstract—It was established that the derivatives of N-(vinyloxyethyl)dithiocarbamic acid, [N-(vinyloxyethyl)dithiocarbomoylethylcarbonitrile, its homopolymer, and copolymers with styrene and vinyl acetate], N,N'-bis(vinyloxyethyl)thiuram disulfide and its homopolymer, methyl ester of N-(vinyloxyethyl)dithiocarbamic acid, its homopolymer, and copolymer with styrene, potassium N-(vinyloxyethyl)dithiocarbamate, and zinc bis(N-vinyloxyethyl)dithiocarbamate and its homopolymer exhibit the properties of iniferters. N-(vinyloxyethyl)dithiocarbomoylethylcarbonitrile and its homopolymers are most effective among the said iniferters. It was shown that N,N'-bis(vinyloxyethyl)thiuram disulfide can be used as a photoiniferter.