

СТАТЬЯ

УДК 544.543:541.64:543.544

**ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ
ПОЛИАМИНОТИОКАРБАМИДНЫХ МАКРОМОНОМЕРОВ****Бекташи Н.Р.***Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана, Сумгаит,
e-mail: ipoma@science.az*

Разработан процесс фотоэлектрохимического синтеза полифункциональных олигомеров на основе функционализированных полиаминотиокарбамидных макромономеров, содержащих двойные связи, сложноэфирные, кетонные, гидроксильные, первичные аминные группы, а также тиокарбамидные и тиоловые группы, находящиеся в таутомерном равновесии. Методом эксклюзионной жидкостной хроматографии изучены молекулярно-массовые характеристики полученных олигомеров. Установлено, что синтез олигомеров на основе указанных макромономеров протекает параллельно по двум направлениям, по первому происходит олигомеризация макромономеров, а по второму – деструкция с отщеплением от макроцепи низкомолекулярных фрагментов. При этом инициирование макромономеров происходит строго по двойным связям, раскрытие которых приводит к образованию реакционных центров. Расчет степени полимеризации по параметрам ММР характерных образцов показал, что значение ее в составе исследуемых олигомеров меняется в пределах 2–8. Отмечается, что сравнительно высокая степень полимеризации некоторых олигомеров связана с наличием в составе макромономеров двух реакционных центров. Также показано, что, меняя условия реакции, процесс можно направить в различные стороны и получить полиаминотиокарбамидные олигомеры с регулируемыми параметрами ММР. ИК-спектроскопическим и химическим методами анализа установлены состав и структура олигомеров.

Ключевые слова: макромомеры, молекулярно-массовое распределение, степень полимеризации, фотоэлектрохимия, эксклюзионная жидкостная хроматография

**PHOTOELECTROCHEMICAL OLIGOMERIZATION
OF POLYAMINOTHIOCARBAMIDE MACROMONOMERS****Bektashi N.R.***Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgait,
e-mail: ipoma@science.az*

The photoelectrochemical synthesis of functional oligomers on the basis of polyaminothiocarbamide macromonomers has been carried out. The molecular-weight characteristics of the obtained oligomers have been studied by a method of size exclusion liquid chromatography. It has been established that the synthesis of oligomers on the basis of these macromonomers proceeds in parallel in two directions, the first is the oligomerization of macromonomers and the second – destruction with detachment of low-molecular fragments from macrochain. In this case, the initiation of macromonomers occurs strictly on double bonds, an opening of which leads to the formation of reaction centers. The calculation of degree of polymerization on MWD parameters of the characteristic samples showed that its value in the composition of the investigated oligomers is changed in the ranges of 2-8. It is noted that comparatively high degree of polymerization of some oligomers has been connected with availability of two reaction centers in the composition of macromonomers. It has been also shown that changing the reaction conditions the process can be directed to a different direction and obtained polyaminothiocarbamide oligomers with adjustable MWD parameters. The composition and structure of oligomers have been established by IR-spectroscopic and chemical methods of analysis.

Keywords: macromonomers, molecular-weight distribution, degree of polymerization, photoelectrochemistry, size exclusion chromatography

Полифункциональные полимерные материалы, благодаря наличию различных функциональных групп в макромолекуле, обладают комплексом полезных свойств и находят широкое применение в различных областях современной техники. Применение реакционноспособных олигомеров или макромономеров (МкМн) в качестве мономеров позволяет получить высокомолекулярные соединения с гораздо высокой степенью функциональности, способствующей к дальнейшим химическим превращениям в сравнительно мягких условиях [1, 2]. Такой способ производства полимерных материалов или непосредственно изделий обладает рядом преимуществ перед использованием моно-

меров. Среди новых технологий наиболее прогрессивными и интенсивно развивающимися являются способы формирования полимерных материалов, в том числе полимерных пленок и покрытий методами электрополимеризации мономеров при электрохимическом инициировании и поликонденсации. Главное преимущество электрохимических методов заключается в их одностадийности, а именно, возможности исключения из технологической схемы этапов предварительного синтеза полимерного вещества, его последующее растворение или диспергирование и фиксацию на подложке, объединяя все эти стадии в одном процессе [3]. Работа посвящена фотоэлектрохимическому (ФЭХ)

синтезу и исследованию ММР полифункциональных олигомеров на основе функционализованного полиаминотиокарбамида (ПАТК) методом ЭЖХ. При этом многофункциональный характер МкМн позволяет в условиях ФЭХ инициирования в широком диапазоне варьировать состав и свойства получаемых олигомеров [4].

Материалы и методы исследования

Синтез исходного нефункционализованного ПАТК олигомера в различных мольных соотношениях осуществлен при 120–140 °С, а функционализованные олигомеры в сравнительно низких температурах (80–90 °С) в течение 3–4 ч. Реакцию провели в стеклянном термостатируемом реакторе, снабженном мешалкой и капельной воронкой в атмосфере сухого азота [5]. В качестве аминов в работе использован полиэтиленполиамин с ММ-150, соответствующей триэтилентетраамину и гексаметилендиамину.

МкМн получены вводом в состав исходного ПАТК (гексаметилендиаминтиокарбамид, $M_n = 320$) функциональных заместителей, содержащие в структуре двойные связи, сложноэфирные и кетонные группы, а также хлор. Олигомеризация МкМн осуществлена методом электролиза в водном растворе хлористого натрия при облучении реакционной зоны видимым светом с использованием лампы накаливания мощностью 500 Вт (анодом и катодом служил графит) [6]. Электролитом служил водный раствор хлористого натрия (4%). Исследуемые МкМн, растворенные в ДМФА, вместе с фоновым электролитом помещали в электролизер, снабженный катодом и анодом из графита. С облучением реакционной зоны видимым светом процесс олигомеризации осуществляли при температуре в пределах 40–50 °С и плотности тока $i = 0,15 \text{ A/cm}^2$. Продолжительность реакции составляла от 8 до 10 ч.

Строение полученных олигомеров, представляющих собой густые жидкости от светло-коричневого до темно-коричневого цвета, определено методом

ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре фирмы Perkin Elmer.

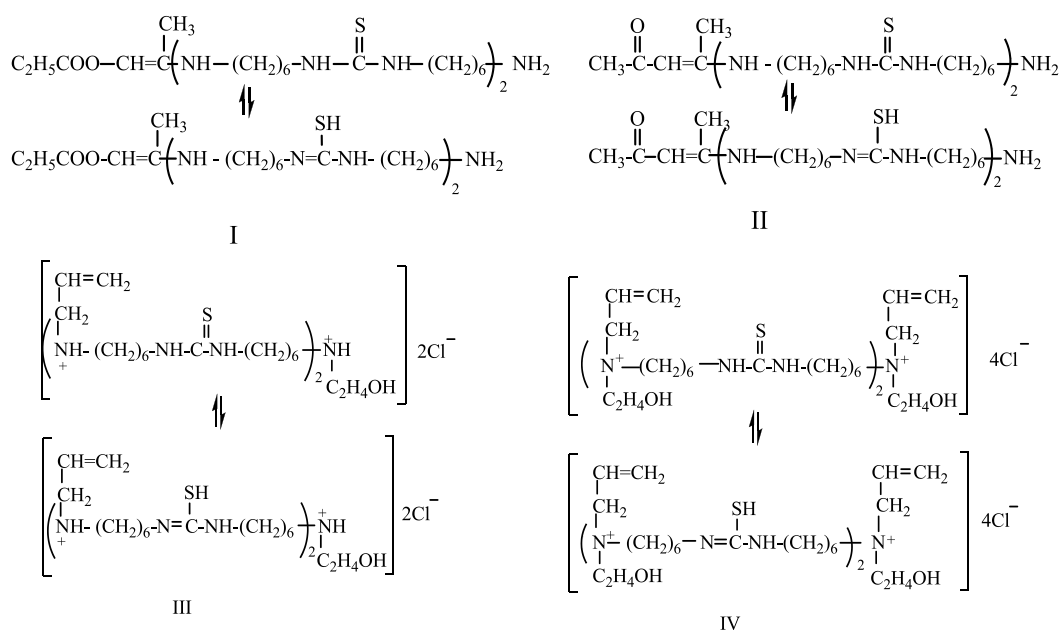
Содержание функциональных групп NH_2 и OH определяли элементным анализом и по методике [7]. ММ и параметры ММР синтезированных продуктов были определены методом ЭЖХ на высокоэффективном жидкостном хроматографе фирмы Kovo (Чехия) с рефрактометрическим детектором. Использованы две колонки размером 3,3×150 мм, заполненные неподвижной фазой Sераgon-SGX с размером частиц 7 мкм и пористостью 100 Å. Элюент-ДМФА (х.ч., $n_d^{20} = 1,4300$, $T_{\text{кип}} = 153 \text{ }^\circ\text{C}$) скорость потока 0,3 мл/мин. $T = 20\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$. Калибровочную зависимость $\lg M$ от V_R в диапазоне $M = (1,5 - 100) \times 10^3$, описываемая уравнением $V_R = C_1 - C_2 \lg M$, где $C_1 = 24,4$, $C_2 = 4$, получали с использованием ПЭГ стандартов. Интерпретацию хроматограмм выполняли по методике [8]. Содержание связей $\text{C}=\text{C}$ установлено методом озонирования на приборе АДС-4.

Среднечисленную функциональность f_n по указанным группам вычисляли по формуле $f_n = M_n/M_3$ по методике [2]. M_n – суммарная ММ олигомеров I, II, III и IV. Величину M_3 (эквивалентная ММ) получали из соотношения $F \cdot 100/g$ – где F соответствует ММ функциональным группам NH_2 , OH и связей $\text{C}=\text{C}$, равными – 16, 17 и 26 соответственно, g – содержание указанных групп.

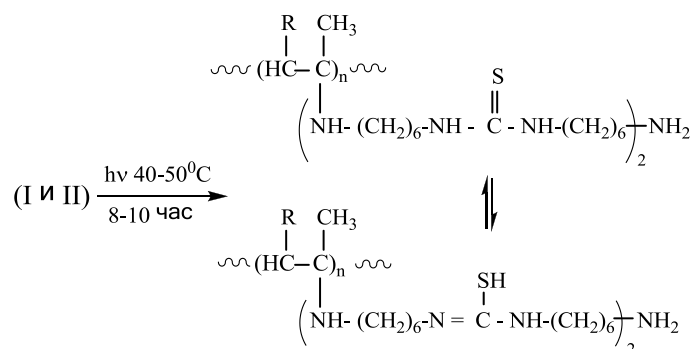
Величины степени полимеризации P вычислены по ММ олигомеров I, II, III и IV (таблица, образцы 1, 3, 5 и 7) по формуле: M_w/M и M_n/M – где значения M равны M_n исходных МкМн I, II, III и IV (таблица, образцы 2, 4, 6 и 8) и близки к теоретическим.

Результаты исследования и их обсуждение

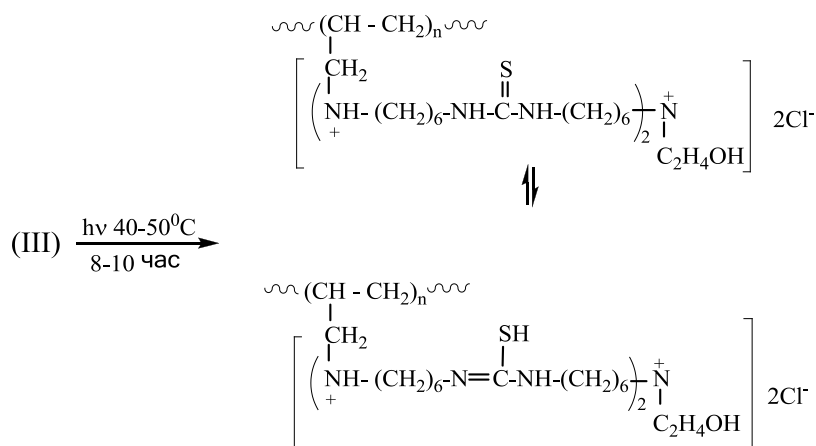
Разработан процесс ФЭХ синтеза полифункциональных олигомеров на основе функционализованных ПАТК, содержащие двойные связи, сложноэфирные, кетонные, гидроксильные, первичные аминные группы, а также тиокарбамидные и тиоловые группы, находящиеся в таутомерном равновесии со следующей структурой:



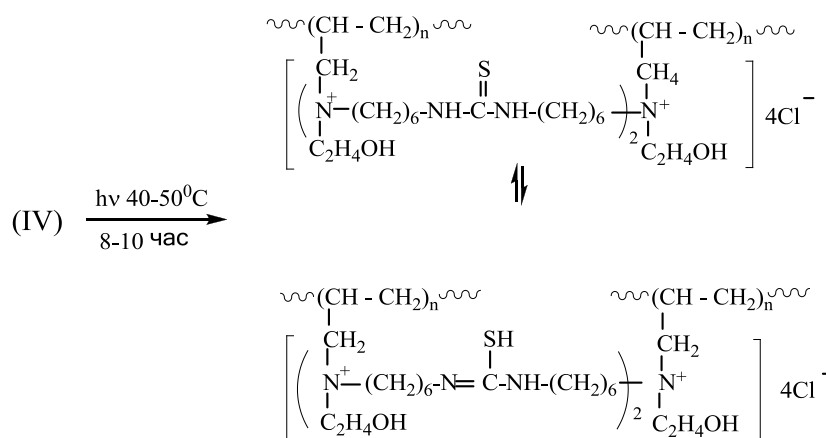
Реакция олигомеризации осуществлена при ФЭХ воздействии на указанные МкМн, путем облучения реакционной зоны видимым светом. При этом происходит иницирование их строго по двойным связям, раскрытие которых приводит к образованию реакционных центров. В этом случае образуются сополимеры с чередующимся распределением макромономерных звеньев в цепи. Ход реакции схематически можно представить в следующем виде. Так, в первых трех случаях, когда МкМн характеризуются наличием одного активного центра по двойной связи, рост олигомерной цепи происходит по следующей схеме:



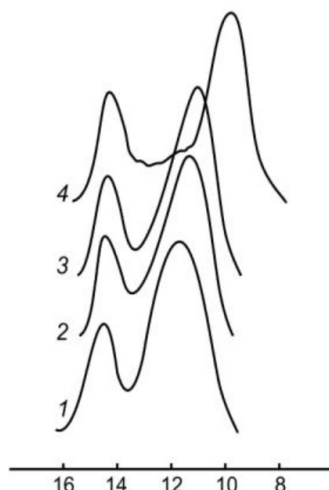
где (I) R=CH₃CO- (II) R=C₂H₅COO-



А в последнем случае, когда в состав МкМн входят две двойные связи, с образованием двух активных центров, рост олигомерной цепи происходит по двум центрам. В этом случае схему реакции можно представить в следующем виде:



Ниже в табл. 1 и на рисунке представлены результаты ЭЖХ исследований молекулярной характеристики исходных МкМн и ММР наиболее характерных продуктов их олигомеризации.



Эксклюзионные кривые ММР продуктов ФЭХ олигомеризации ПАТК. Кривые 1, 2, 3 и 4 – макромономеры I, II, III и IV соответственно. Условия хроматографирования: Колонки размером 3,3×150 мм, адсорбент: Separon-SGX с размером частиц 7 мкм и пористостью 100 Å. Элюент-ДМФА, скорость потока 0,3 мл/мин. Детектор – рефрактометрический. T = 20–25 °С. I счет = 0,13 мл

Из представленных данных видно, что во всех случаях полученные олигомеры характеризуются близкими значениями полидисперсности, меняющимися в пределах 1,97–3,17. Сравнительно высокая полидисперсность олигомеров, как следует из этих

данных, связана с их бимодальным составом, состоящим из примерно 60–70% олигомера и 25–35% исходного мономера.

Выявлено, что в указанных ФЭХ условиях олигомеризация начинается лишь после двух часов, и в течение восьми часов около 65–75% количества исходных МкМн превращается в олигомер. Показано, что суммарные ММ олигомеров меняются в пределах 1340–6150 (M_w) и 700–1600 (M_n). Однако в отдельности олигомеры характеризуются довольно высокими ММ, колеблющихся в интервале 1780–7940 (M_w) и 1240–6850 (M_n) (табл. 1, образцы 2, 4, 6 и 8, рисунок, кривые 1–4). Фракция, обнаруживаемая в низкомолекулярном участке хроматограммы состоит из исходного мономера с ММ 320–380 (M_w) и 290–340 (M_n), часть которого образуется при деструкции с отщеплением их от макроцепи.

В отличие от значения V_R олигомерной фракции, максимумы фракции исходного мономера не меняются ($V_R = 14,25$). При этом установлено, что изменения осуществляемые в условиях проведения процесса влияют только на их количество в составе образующихся продуктов, т.е. в сравнительно мягких ФЭХ условиях увеличивается лишь количество олигомерных фракций, или наоборот в более жестких условиях растет количество отщепленных концевых фрагментов т.е. исходных мономерных звеньев.

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики МкМн и продуктов их олигомеризации

№ п/п	Образец	Фракция, %	ММР*			P**	
			M_w	M_n	M_w/M_n	M_w	M_n
1	МкМн I	–	790	620	1,26	–	–
2	Олигомер I	70	1340	660	2,11	–	–
		30	1780	1230	1,44	2,25	1,87
			320	290	1,08	–	–
3	МкМн II	–	780	620	1,26	–	–
4	олигомер II	65	1470	690	2,13	–	–
		35	1910	1460	1,31	2,45	2,35
			320	280	1,14	–	–
5	МкМн III	–	860	690	1,34	–	–
6	олигомер III	64	1390	700	1,97	–	–
		36	1970	1540	1,28	2,29	2,22
			330	320	1,12	–	–
7	МкМн IV	–	1080	850	1,2	–	–
8	олигомер IV	82	6150	1560	3,92	–	–
		18	7940	6850	1,16	7,35	8,05
			370	320	1,12	–	–

Примечание. *Цифры по столбцам характеризуют M_w и M_n суммарного (жирные) продукта, олигомера и исходного макромономера соответственно.

**Степень полимеризации по M_w и M_n , рассчитаны отдельно для олигомера.

Таким образом, из характера кривых ММР видно, что ФЭХ синтез ПАТК олигомеров протекает параллельно по двум направлениям, по первому происходит олигомеризация МкМн, а по второму – деструкция с отщеплением от макроцепи исходных мономерных звеньев. Следует отметить, что деструкция макромолекул в глубоких стадиях процесса с отщеплением низкомолекулярных фрагментов, характерна для подобных олигомеров и была зафиксирована еще в наших ранних исследованиях. Данная реакция может быть использована для регулирования ММ образующихся олигомеров [8]. При этом рост деструкции, как и в упомянутой уже нами работе, чувствуются также по физическому состоянию реакционной смеси. Так, загустевшая реакционная масса усилением деструкции становится маловязкой.

Расчет степени полимеризации (Р) по параметрам ММР характерных образцов, представленных в таблице, показал, что значения ее в составе исследуемых олигомеров меняются в пределах 2–8. Сравнительно высокая степень полимеризации по сравнению с олигомером I, II и III была зафиксирована в случае олигомера IV, достигающей 8,05 (по M_n) и 7,35 (по M_w), что связано с наличием в его составе двух реакционных центров.

Изучение функциональной структуры исследуемых МкМн и образующихся олигомеров показало, что они практически обладают одинаковой функциональностью (табл. 2). Из данных таблицы видно, что среднечисленные функциональности f_n по NH_2 и OH группам равными единице, после олигомеризации практически остаются неизменными. Изменения, как и следовало ожидать, фиксируются в значениях f_n по группам $\text{C}=\text{C}$ равными до на-

чала реакции единице (в случаях I, II и III) и двум (в случае IV).

Как видно, функциональность МкМн по группам $\text{C}=\text{C}$ после реакции полностью не исчезают. Полученные олигомеры имеют функциональности по этим группам от 0,25 (для первых трех олигомеров) до 0,61 (олигомер IV). Это, несомненно, говорит о том, что в процессе имеют место акты рекомбинации или диспропорционирования свободных радикалов, заново приводившие к появлению двойных связей на концах макромолекул [9]. Исходя из этих данных, можно полагать, что часть полученных олигомеров, как и исходные МкМн характеризуются функциональностью по группам $\text{C}=\text{C}$, т.е. обладают реакционной способностью.

ИК-спектроскопическое исследование структур МкМн и синтезированных олигомеров показало, что во всех ИК-спектрах найденные полосы поглощения в области 3410, 1560, 1450, 1310 и 1100 cm^{-1} относятся к тиокарбамидной группе, а при 3400 cm^{-1} – к вторичным амидным группам тиокарбамидов. Полоса поглощения наблюдаемой при 2572 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям группы SH , относится к тиоловой группе, указывающей на наличие в составе МкМн, а также олигомеров, одновременно тиокарбамидной и тиоловой группы, которое подтверждает таутомерной структуры исследуемых веществ. Следует отметить, что таутомерная структура в составе указанных соединений появляется лишь после ввода функциональных заместителей в состав исходного МкМн. Сильные полосы при 1700 и 1630 cm^{-1} указывают на наличие в молекуле связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$. Полосы поглощения в области 3550–3590 cm^{-1} соответствуют концевым гидроксильным группам. Полосы поглощения в области 672 cm^{-1} характерны для ионов хлора.

Таблица 2
Среднечисленные функциональности (f_n) МкМн и продуктов их олигомеризации

№ п/п	Образец	Содержание функциональных групп, %				f_n			
		$\text{C}=\text{C}$	NH_2	OH	Cl	$\text{C}=\text{C}$	NH_2	OH	Cl
1	МкМн I	4,03	2,46	–	–	0,97	0,96	–	–
2	олигомер I	1,03	2,41	–	–	0,26	0,94	–	–
3	МкМн II	4,11	2,51	–	–	0,98	0,97	–	–
4	олигомер II	0,94	2,21	–	–	0,25	0,95	–	–
5	МкМн III	3,69	–	2,22	9,98	0,98	–	0,96	1,97
6	олигомер III	0,99	–	2,09	9,64	0,27	–	0,92	1,94
7	МкМн IV	5,96	–	3,61	16,1	1,95	–	1,92	3,91
8	олигомер IV	1,02	–	1,87	8,73	0,61	–	1,83	3,89

Валентные колебания метильных групп (CH_3) функциональных заместителей наблюдаются в виде двух полос поглощения при 2962 и 2872 cm^{-1} . Первая – результат антисимметричного валентного колебания, в котором две связи С-Н метильной группы растягиваются, а третья сужается. Вторая полоса обусловлена симметричными валентными колебаниями, когда все три связи СН также растягиваются или сужаются. В виде двух полос поглощения зафиксированы также валентные колебания метиленовых групп (CH_2) (2962 и 2853 cm^{-1}), обусловленных антисимметричными ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$) и симметричными ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$) валентными колебаниями. Кетонные и сложноэфирные карбонильные группы характеризуются интенсивной полосой поглощения валентного колебания связи С=О с частотой, лежащей в довольно широком интервале 1850–1550 cm^{-1} [10].

Заключение

Разработанные условия ФЭХ синтеза ПАТК олигомера позволяют, изменяя условия реакции, направить процесс преимущественно по тому или иному механизму образования целевого продукта и получить олигомеры с регулируемыми параметрами ММР и соответственно свойствами. Композиции, полученные при модификации различных промышленных полимеров (поливинилхлорид, бутадиен-стирол, бутадиен-нитрил, эпоксидиановая смола ЭД-20) с этими олигомерами, обладают высокими эксплуатационными свойствами и могут

быть использованы в качестве атмосферостойкого, радиационно-защитного, адгезивно-прочного, пленкообразующего и антикоррозионного материала в различных областях техники.

Список литературы

1. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985. 304 с.
2. Бекташи Н.Р. Исследование структурной неоднородности олигомеров методами высокоэффективной жидкостной хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. № 1. С. 64–72.
3. Тарасевич М.Р., Орлов С.Б., Школьников Е.И. Электрохимия полимеров М.: Наука, 1990. 238 с.
4. Dzhafarov V.A. Absorbing capacity of accelerated electrons flow of some polyfunctional ep sulphide, aminothiocarbamide containing polyelectrolytes. Journal of materials science research 2013. Vol. 2. No. 4. P. 89–94. DOI:10.5539/jmsr.v2n4p89.
5. Джафаров В.А., Гусейнов Ш.Л., Стороженко П.А. Разработка способа получения эписульфидсодержащих аммониевых полиэлектролитов // Энциклопедия инженера-химика. 2014. № 1. С. 7–11.
6. Кулиев Э.М., Бекташи Н.Р., Асланов Т.А., Рашидова М.Н. Фотоэлектрохимический синтез и молекулярно-массовое распределение олиго-*п*-ксилолсульфоамида // Азербайджанский химический журнал 2013. № 3. С. 102–106.
7. Кузнецов Е.В., Дивгун С.М., Бударина Л.А., Аввакумова Н.И., Куренков В.Ф. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1977. 256 с.
8. Bektashi N.R., Mustafaev A.M., Guseinov I.A., Dzhafarov V.D., Mustafaev S.G. Chromatographic study of the synthesis of halogenated unsaturated polyesters. Russian Journal of Applied Chemistry. 2011. V. 84. № 7. P. 1281–1287. DOI: 10.1134/S1070427211070287.
9. Шишонков М.В. Высокомолекулярные соединения. Минск: Высшая школа, 2012. 535 с.
10. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 55 с.