

ОЛИГОЭФИРЫ С α , ω -КОНЦЕВЫМИ ПЕРЕКИСНЫМИ ГРУППАМИ

С. С. Иванчев, Т. А. Кузнецова, А. А. Сыров, А. А. Берлин

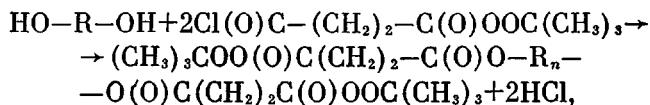
Олигомерные соединения с реакционноспособными карбоксильными, гидроксильными, уретановыми или акрилатными концевыми группами в настоящее время находят широкое применение в процессах синтеза и модификации свойств различных полимерных систем [1–6]. Олигоэфиры с α,ω -концевыми перекисными группами, способные к радикальным реакциям в полимеризующихся системах, до настоящего времени исследованы только на примере олигоэфирпероксикарбаматов [7]. Поэтому нам казалось целесообразным рассмотреть возможность получения такого типа соединений — олигоэфиров с α,ω -концевыми перекисными группами, исходя из доступных бифункциональных линейных олигоэфиров с α,ω -концевыми гидроксильными группами [6]: полиэтиленгликольадипинатов, полидиэтиленгликольадипинатов, полиокситетраметиленгликолей *.

Таблица 1

Характеристика исходных и синтезированных олигомеров

Исходные соединения		Синтезированные олигомеры					
Структура	ОН-группы, вес. %	\bar{M}_n	обозна- чение	содержание активного кислорода, %		d_{20}	n_D^{20}
				вычис- лено	найдено		
$\text{HO}\{-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_2-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_4-$ $-\text{C}(\text{O})-\text{[O}-(\text{CH}_2)_2\text{]}_n-\text{OH}$	4,35	780	ППЭ-1	2,85	2,82	1,1740	1,14650
То же	2,19	1550	ППЭ-2	1,69	1,72	1,1881	1,4690
$\text{HO}[(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{COO}(\text{CH}_2)_2]_n\text{OH}$	1,85	1840	ППЭ-6	1,40	1,39	—	—
$\text{HO}-[(\text{CH}_2)_2\text{O}]_n-\text{H}$	3,18	1070	ППФ	2,26	2,29	1,0270	1,4620

Перекисные группы вводили в олигомер путем взаимодействия гидроксильных групп указанных олигоэфиров сmono-трет.бутилпероксисукцинилхлоридом [8] по схеме:



где R — олигоэфирный блок.

Затруднения при выборе условий проведения реакции связаны с необходимостью сохранения перекисных групп в процессе реакции и с достижением практически полного превращения олигоэфира в олигоэфирперекись. Проведение реакции в различных обезвоженных растворителях (бензол, хлороформ, хлористый метилен, 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), тетрагидрофуран (ТГФ)) показало, что лучшие результаты достигались в среде ДХЭ и ТГФ. Температура реакции составляла 0—15°. В качестве катализатора и акцептора HCl использовали сухой пиридин. Использование других третичных аминов, например триэтиламина, приводило к понижению содержания активного кислорода в продукте. Характеристики исходных и синтезированных олигомеров приведены в табл. 1.

Полученные олигоэфирперекиси ППЭ-1 и ППЭ-2 представляли собой вязкие, слегка желтоватые жидкости, ППЭ-6 и ППФ — белые воскообраз-

* Авторы считают своим долгом поблагодарить В. И. Валуева за любезно предоставленные образцы вышеуказанных полизифиров.

ные продукты. Чистота соединений, определенная иодометрически [9], составляла 97—100 %. Для подтверждения строения полученных соединений снимали ИК-спектры синтезированных олигомеров на спектрофотометрах ИКС-14 и ИКС-22 в области 4000—600 см^{-1} в тонком слое и сопоставляли их со спектрами исходных соединений (рис. 1). В спектрах

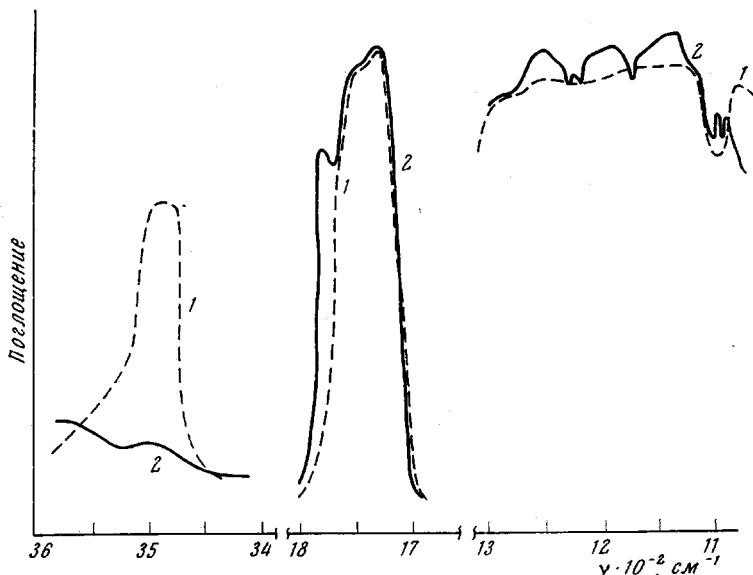


Рис. 1. ИК-спектры исходного полиэфира (1) и ППЭ-2 (2)

синтезированных соединений имеется сильная одиночная полоса поглощения в области 1780 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям перэфирного карбонила C=O. Проявляется также характерный для перэфиров триплет полос поглощения в области 1120, 1190 и 1080 см^{-1} [10, 11]. Глубину ацилирования контролировали по исчезновению в спектрах синтезированных олигомеров полосы 3500 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям OH-группы.

Нами изучены кинетические параметры термического разложения перекисных групп полученных олигомеров и сопоставлены с низкомолекулярным перекисным аналогом — этиловым эфиром моно - трет.бутилпероксиантарной кислоты (ЭПЯК). Скорость термического разложения перекисных групп определена иодометрически в хлорбензоле (рис. 2). Распад перекисных групп изучаемых олигоэфирперекисей протекает по уравнению первого порядка, о чем свидетельствует прямолинейный ход кривых термического разложения в координатах $\lg c_0/c$ — время.

Из табл. 2 видно, что константы скорости термического разложения перекисных групп ППЭ-1, ППЭ-2 и ППЭ-6 соответствуют константам мономерного аналога, что позволяет сделать вывод о независимости констант

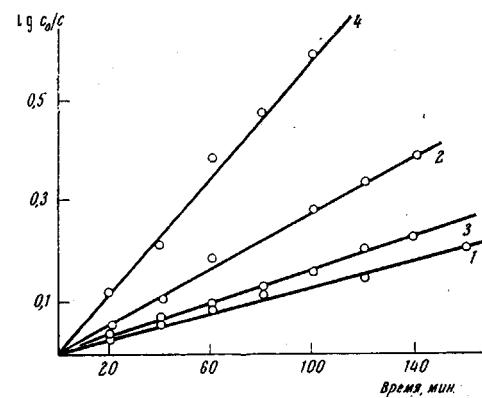


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кривых термического разложения перекисных групп олигоэфирперекисей ППЭ-1 (1); ППЭ-2(2); ППЭ-6 (3) и ППФ (4) при 115°, $c_0=0,03$ моль/л

скорости термического распада перекисных групп от величины олигоэфирного блока. В то же время константы скорости реакции термического разложения перекисных групп ППФ имеют значительно большую величину. На основании литературных данных [12, 13] можно предполагать, что на-

Таблица 2

Константы скорости и параметры активации реакции термического разложения олигоэфирперекисей

Олигоэфир-перекись	$k \cdot 10^5$ (сек $^{-1}$) при $T, ^\circ\text{C}$				$E, \text{ ккал/моль}$	ΔS^\ddagger
	125	120	115	110		
ППЭ-1	18,1	10,2	5,1	3,6	38,0	18,0
ППЭ-2	19,9	9,8	5,7	3,6	33,8	7,0
ППЭ-6	18,0	13,0	6,2	4,2	33,4	6,7
ППФ	55,0	—	24,0	13,0	27,5	-6,9
ЭПЯК	19,0	10,0	6,0	2,9	37,5	18,1

блюдаемое увеличение значений констант связано с существенной ролью индуцированного разложения в процессе распада перекисных групп олигоэфирперекисей, вызванного наличием оксиэтилированного блока.

В сухую четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, барботером для аргона, капельной воронкой, загружали в токе аргона 0,038 моля полиэфира, 400 мл сухого ТГФ и 0,1 моля моно-трет.бутилпероксисукцинилхлорида, затем при перемешивании по каплям — 0,82 моля абсолютного пиридина. Температуру бани поддерживали в пределах 0—5°. Через 1 час выпавший осадок хлоргидрата пиридина отфильтровывали, раствор выливали в воду. Выделенный олигомер сушили в растворе ДХЭ над CaCl_2 и затем испаряли растворитель. Окончательную сушку проводили в вакууме. Очистку растворителей и пиридина проводили по [14].

В ампулу емкостью 50 мл заливали раствор олигоэфирперекиси ($c_0=0,03 \text{ моль/л}$) в хлорбензоле, который продували током аргона в течение 5 мин. Затем ампулы зашивали и помещали в терmostat с регулируемой в пределах $\pm 0,1^\circ$ температурой; через определенные промежутки времени ампулы вынимали, охлаждали, вскрывали и их содержимое количественно переносили в колбу Эрленмейера. Ампулу промывали 25 мл изопропилового спирта, который присоединяли к основному раствору, добавляли 15 мл CH_3COOH , содержащей следы FeCl_3 [9], 3 мл насыщенного раствора KI , выдерживали в темноте в течение 30 мин., добавляли 100 мл дистиллированной воды, после чего выделившийся иод оттитровывали 0,05 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
13 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Берлин, T. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
2. D. M. French, Rubber Chem. and Technol., 42, 71, 1969.
3. Y. Shishohara, M. Inui, Chem. Economy Eng. Rev., 5, 28, 1973.
4. М. Г. Воронков, Н. Г. Свиридов, Успехи химии, 40, 1762, 1971.
5. М. В. Соболевский, Л. А. Чистякова, В. В. Стегалкина, Д. В. Назарова, Л. В. Коновалова, Пласт. массы, 1972, № 9, 10.
6. В. И. Валуев, Н. П. Апухтина, Л. В. Мозжухина, Л. П. Москевич, Е. П. Пискарева, Р. А. Шляхтер, Е. П. Эренбург, Высокомолек. соед., A9, 1871, 1967.
7. B. M. Baysal, W. T. Short, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 10, A-1, 909, 1972.
8. В. И. Галибей, Т. А. Толыгина, С. С. Иванчев, Ж. органич. химии, 6, 1585, 1970.
9. L. S. Silbert, D. Swern, Analyt. Chem., 30, 385, 1958.
10. С. С. Иванчев, А. И. Юрченко, Ю. Н. Анисимов, Ж. физ. химии, 39, 1900, 1965.
11. Ю. Н. Анисимов, С. С. Иванчев, А. И. Юрченко, Ж. прикл. спектроскопии, 6, 239, 1967.
12. X. Рюхардт, Успехи химии, 37, 1403, 1968.
13. А. В. Зуйков, Диссертация, 1969.
14. А. Вайбергер, Э. Прокхауз, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.