

3. Хабибулина Л. Н., Гумерова С. В., Кузыев А. Р., Халилов Л. Н., Юрьев В. П., Толстиков Г. А. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 12. С. 2732.
 4. Иванов В. И., Коваленко В. И., Антонова Т. П., Молчанов Б. В., Чернышев Е. А., Поливанов А. Н., Ершов О. Л., Тетюкин Ю. В. А. с. 1239133 СССР // Б. И. 1986. № 23.
 5. Жинкин Д. Я., Семенова Е. А., Маркова Н. В. А. с. 539909 СССР // Б. И. 1976. № 47.

Государственный научно-исследовательский
институт химии и технологии
элементоорганических соединений

Поступила в редакцию
2.V.1987

УДК 541.64 : 547.431

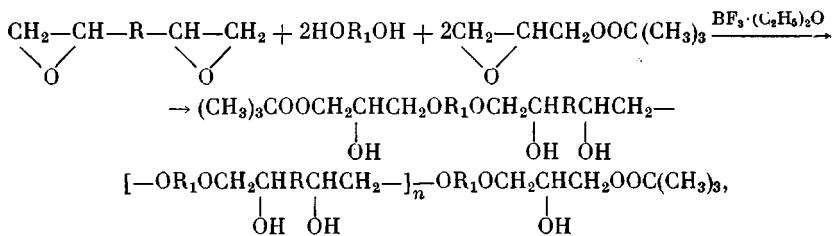
СИНТЕЗ ПЕРОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ТЕЛОГЕНА 1,2-ЭПОКСИ-3-*тет*-БУТИЛПЕРОКСИПРОПАНА

Братычак М. Н., Вострес В. Б., Пучин В. А.

Ранее было показано [1, 2], что пероксидные олигомеры (ПО) могут быть получены теломеризацией бифункциональных соединений с использованием в качестве телогена веществ, содержащих лабильные связи $-O-O-$. Катализаторами реакции служат неорганические основания [1] и кислоты Льюиса [2]. Применение кислот Льюиса, как следует из работы [2], позволяет синтезировать бифункциональные ПО при умеренных температурах.

В настоящей работе рассмотрена возможность получения ПО теломеризацией диглицидиловых эфиров этиленгликоля (ДГЭЭГ) и дифенилолпропана (ДГЭДФП) с этиленгликolem (ЭГ) или дифенилолпропаном (ДФП) и 1,2-эпокси-3-трит-бутилпероксипропаном (ЭП) в качестве теломера в присутствии эфирата трехфтористого бора.

Синтез ПО на основе ЭП можно представить уравнением



где $R = -\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2-$; $R_1 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-$; $n = 0-3$.

ДГЭЭГ получали по методу, описанному в работе [3]; ДГЭЭГ имел эпоксидное число (ЭЧ) 49,40% (вычислено 49,42%), n_D^{20} 1,4498 (лит. данные 1,4498). ДГЭДФП полученный так же, как в работе [4], имел ЭЧ=25,30% (вычислено 25,29%), n_D^{25} 1,5690 (лит. данные 1,5690). ЭГ очищали перегонкой при 365 К и остаточном давлении 13,3 гПа, (n_D^{20} 1,4319 (лит. данные 1,4319); ДФП – перекристаллизацией из толуола, $T_{пл}=429$ К (лит. данные 429–430 К); ЭП получали по методу, описанному в работе [5], содержание активного кислорода в ЭП=10,90% (вычислено 10,95%), n_D^{20} 1,4180 (лит. данные 1,4180). Использовали эфират трехфтористого бора, перегнанный при 399 К. Применяемый в качестве реакционной среды хлороформ очищали по методу работы [6] ($T_{кпп}=334$ К, n_D^{20} 1,4467 (лит. данные 1,4467)). В качестве ненасыщенных соединений использовали продукт конденсации этиленгликоля и пропиленгликоля с малеиновым и фталевым ангидридами (ПН-1) с $M=1400$ и кислотным числом 40,0 мг KOH/g [7], а также α , ω -диметакрилат триэтиленгликоля (промышлениный образец ТГМ-3, ТУ6-16-2010-76).

Таблица 1

Характеристики олигомеров

Олигомер	Диглицидиловый эфир	Мономер	<i>M</i>	Содержание * активного кислорода, %	Функциональность
I	ДГЭЭГ	ЭГ	700	4,3	1,9
II	ДГЭДФП	ЭГ	1000	3,2	2,0
III	ДГЭЭГ	ДФП	640	2,5	1,0
IV	ДГЭДФП	ДФП	660	1,7	0,7

* Эпоксидные группы отсутствуют.

Для получения ПО в трехгорлом реакторе, снабженном механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, растворяли 0,02 моля ЭГ или ДФП в 25 мл хлороформа. К раствору прибавляли эфират трехфтористого бора в количестве 0,12 моля на 1 моль ЭГ или ДФП, а затем при 313 K по каплям в течение 1 ч вводили смесь, состоящую из 0,01 моля ДГЭЭГ или ДГЭДФП и 0,02 моля ЭП в 50 мл хлороформа. Реакционную массу при 313 K выдерживали в течение 15 мин, охлаждали до комнатной температуры и нейтрализовали 5%-ным водным раствором щелочи. Образовавшуюся соль отделяли, раствор вакуумировали при 323–328 K и остаточном давлении 1–2 гПа до постоянного веса.

ИК-спектры снимали в тонком слое на приборе «Perkin – Elmer». ПМР-спектры — на приборе «Tesla» при рабочей частоте 80 МГц в ацетоне-*d*₆; хим. сдвиги даны в δ по отношению к гексаметилдисилоксану. Содержание активного кислорода определяли по методу [8], ЭЧ — по методу [9]. ММ пероксидных олигомеров измеряли криоскопически в диоксане. Количество гель-фракции определяли путем экстракции измельченных образцов ацетоном в аппарате Сокслета в течение 16 ч. ИК-спектроскопические исследования композиций проводили на спектрофотометре ИКС-29 в области пропускания 4000–400 см⁻¹. 60%-ные растворы композиций наносили на пластиинки из КВг и после вакуумирования растворителя при комнатной температуре образцы подвергали термообработке при 393, 413 и 433 K в течение 1 ч при каждой температуре.

Условия получения ПО выбирали, исходя из общих закономерностей синтеза бифункциональных олигомеров методом теломеризации [10] и с учетом ранее полученных данных [2]. Характеристики синтезированных ПО приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что функциональность ПО на основе ДФП существенно меньше двух. Это объясняется тем, что в условиях проведения процесса реакционная способность гидроксильных групп по отношению к эпоксидному кольцу в ДФП ниже, чем в ЭГ [11]. С другой стороны, ДФП по сравнению с ЭГ имеет более низкую растворимость в хлороформе, и это затрудняет его взаимодействие с соединениями, содержащими эпоксидные группы. Полученные таким образом «дефектные» молекулы по принятой методике синтеза ПО из реакционной смеси не выводятся, и это сказывается на ММ полученных олигомеров.

В ИК-спектрах ПО отсутствуют полосы поглощения при 910 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям эпоксидной группы. Об испарении в процессе реакции эпоксидных групп свидетельствует также отсутствие в спектрах ЯМР сигналов протонов в области 2,3–3,1 м.д. В ИК-спектрах олигомеров обнаружены слабые колебания полосы при 865 см⁻¹, характерной для валентных колебаний связей —O—O—, а также дублет при 1360, 1380 см⁻¹, относящийся к (CH₃)₃C-группе. Присутствие пероксидных групп в молекулах олигомеров подтверждено также данными ЯМР: в спектрах ЯМР в области 1,16–1,20 м.д. обнаружены сигналы протонов (CH₃)₃C-группы. Наличие гидроксильных групп, образующихся при раскрытии эпоксидного кольца, а также не вступивших в реакцию OH-групп ДФП, показано присутствием широкой полосы поглощения в области 3350–3400 см⁻¹, а также сигналами протонов при 4,88–5,55 м.д., способных смешаться в сильное поле при нагревании до 313 K. Кроме того, в ЯМР-спектрах олигомеров II–IV при 1,49 м.д. обнаружены сигналы протонов $\text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{—}}} \text{—CH}_3$ -групп. Наличие простых эфирных связей под-

тврждено наличием в спектрах сигналов протонов в области 3,52–3,88 м.д. и полосой поглощения при 1100 см^{-1} .

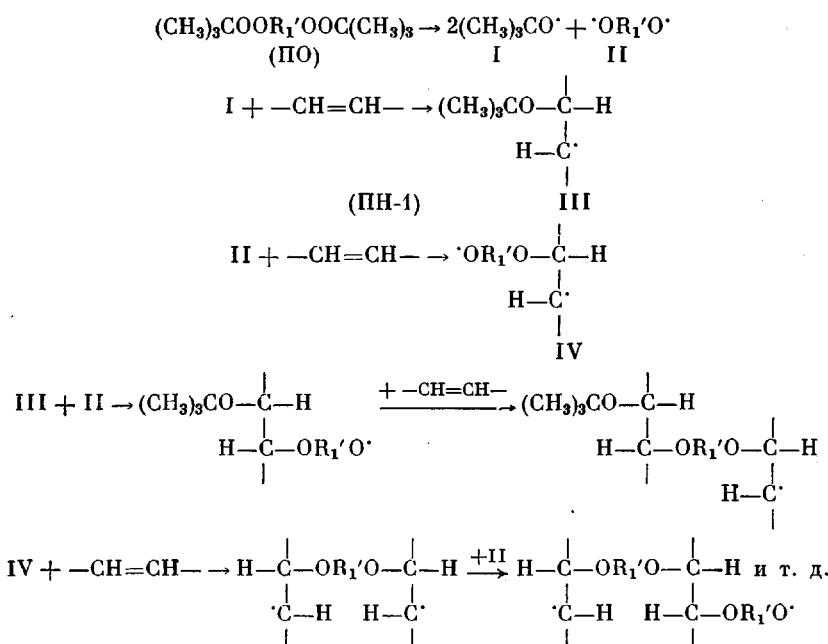
Наличие в молекулах синтезированных ПО лабильных связей —O—O— позволяет использовать их в различных радикальноцепных процессах с целью получения продуктов трехмерного строения [2].

Структурирующие свойства ПО изучали на олигоэфирах ПН-1 и ТГМ-3. Композиции готовили путем растворения ПО и ненасыщенного олигоэфира в весовом соотношении 10 : 90, 25 : 75 и 50 : 50 соответственно в ацетоне и подвергали термообработке при 393, 413 и 433 К. Характеристики композиций на основе олигомера I приведены в табл. 1.

Для выяснения химизма процесса образования трехмерных продуктов были проведены ИК-спектроскопические исследования композиций. Контроль за структурными изменениями в смесях осуществляли по полосам поглощения: в области $1650-1615 \text{ см}^{-1}$, характеризующей валентные колебания двойной связи; при частоте 980 см^{-1} , относящейся к внев плоскостным деформационным колебаниям СН-группы в *транс*-RCH= =CHR' для олигоэфира ПН-1 и 855 см^{-1} — к колебаниям CH₂-группы в CH₂=CRR' для ТГМ-3, а также по дублету колебаний *трет*-бутильной группы при $1385, 1365 \text{ см}^{-1}$, характеризующему фрагмент пероксидной группировки в ПО. Наличие гидроксильных групп контролировали по полосе поглощения в области $3450-3400 \text{ см}^{-1}$.

Анализ ИК-спектров композиций на основе ПН-1 показал, что при нагревании вначале до 393, а затем до 413 К наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения при 1650 и 980 см⁻¹, а также дублета при 1385, 1365 см⁻¹. Дальнейшая термообработка смесей при 433 К приводит к их полному исчезновению этих полос.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в исследуемом температурном интервале структурирование протекает при участии пероксидных групп ПО и двойных связей олигомера ПН-1. Процесс образования продуктов трехмерного строения, протекающий по радикальному механизму, можно представить следующими уравнениями:



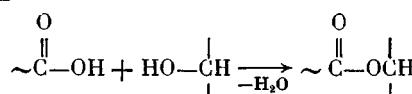
В изученных условиях синтеза наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 3450 см^{-1} , характерной для колебаний гидроксильной группы с одновременным уменьшением полосы при 1725 см^{-1} .

Таблица 2

Содержание гель-фракции в композициях ПО (образец 1) с ПН-1 и ТГМ-3

T, K	Продолжительность структурирования, ч	Отношение ПО : ПН-1, вес. %			Отношение ПО : ТГМ-3, вес. %		
		10 : 90	25 : 75	50 : 50	10 : 90	25 : 75	50 : 50
393	0,25	67	70	54	92	80	61
	0,5	76	77	57	94	84	62
	1,0	86	80	59	95	85	63
	2,0	87	83	62	96	86	65
	4,0	88	88	68	97	87	67
413	0,25	82	82	59	84	81	64
	0,5	83	84	61	85	82	67
	1,0	84	86	63	86	85	68
	2,0	87	87	65	87	85	69
	4,0	88	89	68	88	85	70
433	0,25	88	84	62	78	82	68
	0,5	89	85	63	79	83	69
	1,0	90	86	64	81	84	70
	2,0	92	87	67	85	86	72
	4,0	96	90	68	89	89	73

относящейся к карбонильной группе в $-\text{COOH}$, и появлением в виде плеча полосы при 1710 см^{-1} , характеризующей карбонильную группу в сложноэфирной связи. Эти изменения увеличиваются по мере возрастания температуры и свидетельствуют о химическом взаимодействии, протекающем между карбоксильными группами ПН-1 и вторичными гидроксильными ПО по реакции



Это повышает количество гель-фракции в смесях при повышении температуры и продолжительности процесса структурирования (табл. 2).

Анализ ИК-спектров композиций на основе ТГМ-3 показывает, что при 393 и 413 К также наблюдается уменьшение с последующим исчезновением полос поглощения при $1615, 855 \text{ см}^{-1}$ и дублета $1385, 1365 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность полосы при 3400 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям гидроксильной группы, на протяжении всего процесса структурирования не изменяется. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в композициях на основе ТГМ-3 в отличие от ПН-1 процесс образования трехмерных продуктов протекает только по приведенной выше схеме.

Из проведенных исследований следует, что олигомеры с концевыми пероксидными группами, способные при нагревании образовывать с ненасыщенными олигоэфирами трехмерные структуры, могут быть получены путем теломеризации диэпоксидных соединений со спиртами или фенолами с использованием в качестве телогена 1,2-эпокси-3-трит-бутилпероксипропана.

ЛИТЕРАТУРА

- Братычак М. Н., Пучин В. А., Вострес В. Б. // Пласт. массы. 1985. № 5. С. 12.
- Братычак М. Н., Вострес В. Б., Пучин В. А. // Пласт. массы. 1985. № 12. С. 21.
- Cohen S. G., Haas H. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 7. P. 1733.
- Пакен А. М. // Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л., 1962. С. 286.
- Елагин Г. И., Юрженко Т. И., Паладийчук Г. Н. А. с. 295755 СССР // Б. И. 1971. № 8. С. 63.
- Вайсбергер А., Прокшайэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. // Органические растворители. М., 1958. 520 с.
- Ли П. З., Луковенко Т. М., Михайлова З. В., Седов Л. Н., Левицкая О. М. // Пласт. массы. 1959. № 2. С. 19.

8. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. // Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М., 1978. С. 45.
9. Аналитическая химия полимеров. Т. 1./Под ред. Клайна Г. М., 1963. С. 129.
10. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. // Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. 232 с.
11. Ли Х., Невилл К. // Справочное руководство по эпоксидным смолам. М., 1973. 416 с.

Львовский политехнический институт

Поступила в редакцию
3.V.1987

УДК 541(24+64+515+127):542.952

К КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФОРМИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Гандельсман М. И., Коган С. И., Будтов В. П.,
Яновская Н. К.

Для многих полимеров, таких, как ПЭНП, ПВА, фторполимеры, характерно образование длинноцепной разветвленности, оказывающей значительное влияние на их свойства. При радикальной полимеризации рост макромолекулы за счет реакции передачи цепи на полимер, приводящей к ветвлению, может происходить необратимо в течение всего времени ее пребывания в полимеризационной среде. Математическое описание этого процесса, основанное на анализе системы кинетических уравнений радикальной полимеризации или вытекающей из нее системы уравнений для моментов ММР макромолекул, оказывается довольно сложным даже в случае постоянной концентрации реагентов [1, 5]. Традиционное приближение квазистационарности, используемое для анализа кинетики, состоит в том, что скорость изменения количества радикалов любого заданного структурного типа полагается равной нулю [2, с. 198]. Однако обосновать это приближение количественными оценками и таким образом установить границы его применимости в данной проблеме оказывается трудно. Отмеченные трудности делают привлекательным другой подход к математическому описанию образования длинноцепной разветвленности в радикальной полимеризации.

Адиабатическое приближение. Ограничение применимости традиционной кинетической схемы с фиксированными константами элементарных реакций со стороны высоких конверсий приводит также и к ограничению допустимых к рассмотрению средних ММ получаемых полимеров. В тех реальных процессах, в которых достигаются сравнительно невысокие конверсии ($c \leq 10-15\%$), таких, как, например, синтез ПЭНП, среднечисленные степени полимеризации L не превышают $(1-5) \cdot 10^3$. Указанные ограничения, существование которых все равно неявно подразумевается в большинстве работ, позволяют подойти к расчету функций распределения с другой стороны.

Характерное время роста ветви средней длины l_{cp} на макромолекуле $t_p \leq (k_o y_o)^{-1}$, где k_o — суммарная эффективная константа всех реакций обрыва второго порядка; y_o — суммарная концентрация радикалов всех структурных типов. Исходя из традиционных предположений о том, что вероятность передачи на полимер одинакова для всех звеньев разветвленной полимерной цепи и не зависит от размеров и структуры радикалов,