

1УДК 678.745; 678.674

В.А. Дончак, Р.С. Юр'єв, С.А. Воронов  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра органічної хімії

## СИНТЕЗ ОЛІГОЕСТЕРІВ З ПЕРАЦИЛЬНИМИ ГРУПАМИ

© В.А. Дончак, Р.С. Юр'єв, С.А. Воронов, 2002

Олігоестери з перацильними групами отримані методом низькотемпературної поліконденсації поліетиленгліколів, дихлороангідриду ізофталевої кислоти і пероксиду гідрогену або барію. Показана можливість їх використання як ініціаторів радикальної полімеризації.

**Oligoesters with peracyl groups were obtained by low temperature polycondensation of polyethyleneglycols, dichloroanhydride of isophthalic acid and hydrogen or barium peroxide. It was shown the possibility of their using as initiators of radical polymerization.**

Полімери та олігомери з пероксидними групами застосовуються як багатоцентрові ініціатори полімеризації (макроініціатори), структуруючі агенти для полімерних композицій, для модифікації поверхні мінеральних і органічних наповнювачів полімерних матеріалів [1, 2].

Відомі олігоестери з пероксиестерними та первинно-третинними діалкілпероксигрупами, а також з  $\alpha$ -аміноперксидними фрагментами, які отримують низькотемпературною поліконденсацією діангідриду або тетрахлороангідриду піромелітової кислоти з гліколями і відповідними функціональними пероксидами [3, 4].

В даній роботі ідеться про синтезу олігоестерів, які містять перацильні фрагменти. Як відомо, речовини з такими фрагментами є ефективними радикальними ініціаторами з робочою температурою 80 – 100°C. Суттєвою відмінністю синтезованих олігоестерів від їх аналогів є те, що пероксидна група входить в основний ланцюг молекули.

### *Експериментальна частина*

*Матеріали.* Дихлороангідрид ізофталевої кислоти (ДХФ), пероксид барію, 45 % розчин пероксиду водню марки х.ч., а також поліетиленгліколі молекулярної маси 300 і 400 (ПЕГ) (Бельгія) використовували без додаткового очищення. Піридин (Ру), 1,2-дихлороетан, стирол і діоксан очищали за методиками [5].

*Синтез олігоестерів.* 10 ммоль ДХФ розчиняли в 15 мл сухого дихлороетану, охолоджували до 10 – 15°C, і додавали при перемішуванні розчин 10 ммоль піридину і 5 ммоль ПЕГ в 5 мл того ж розчинника. Реакційну масу перемішували протягом 1 год, після чого її охолоджували до –5 – 0°C і додавали 5 ммоль 45 %  $H_2O_2$  і 10 ммоль піридину (метод 1) або 30 ммоль пероксиду барію (метод 2), після чого перемішували протягом 4 год. Реакційну масу промивали водою (4 рази по 20 мл), із органічного шару при пониженому тиску (50 торр) і температурі 30 – 35°C відганяли дихлороетан, залишок сушили *in vacuo* (1 – 2 торр) до постійної маси.

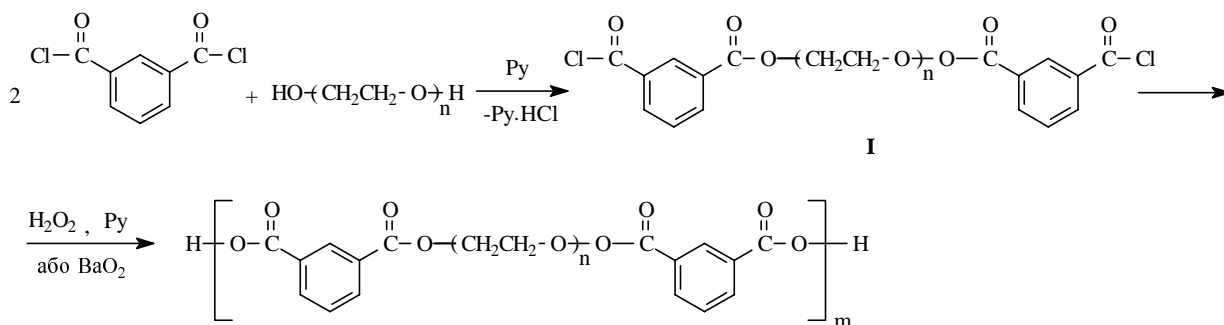
*Полімеризація стиролу.* 3 г стиролу і 0.5 г олігоестеру розчиняли в 20 мл діоксану. Реакційну масу нагрівали в атмосфері аргону до 90°C і перемішували протягом 10 год. Полімер висаджували етанолом (60 мл), потім переосаджували із 10 мл діоксану, промивали етанолом і сушили *in vacuo* при 50°C до постійної маси.

*Методи аналізу.* Активний кисень в олігоестерах визначали йодометричним методом за методиками [6], кислотне число – титруванням ацетонового розчину олігоестеру 0.1 н розчином КОН. ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі «Specord M-80». Ступінь конверсії стиролу розраховували за результатами визначення його вмісту в реакційній масі бромід-броматним методом [8], а також гравіметрично за вагою виділеного полімеру.

### Обговорення результатів

Олігоестери з функціональними перацильними фрагментами отримували у дві стадії (схема 1). На першій стадії дихлороангідрид ізофталевої кислоти взаємодіє із поліетиленгліколем у молярному співвідношенні 2:1, у присутності піридину з утворенням статистичної суміші проміжних речовин, основна з яких (I) зображена на схемі 1.

Схема 1



На другій стадії залишкові хлороангідридні групи (I) реагують з 45 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  (метод 1) або з пероксидом барію (метод 2). В останньому випадку реакція перебігає на межі розділу фаз рідина – тверде тіло. Як правило, при цьому неможливо досягнути повної конверсії твердого реагенту, тому пероксид барію береться у триразовому надлишку. Для зв'язування  $\text{HCl}$  за методом 1 використовували піридин, аналогічно до першої стадії, а за методом 2 іони  $\text{Cl}^-$  зв'язуються з барієм.

Отримані олігоестери є прозорою смолоподібною речовиною із жовтуватим забарвленням. Вони добре розчинні в хлорованих і ароматичних вуглеводнях, спиртах і кетонах. Практично нерозчинні у воді і аліфатичних вуглеводнях. Їхня структура підтверджена функціональним аналізом на пероксидні і карбоксильні групи, а також за допомогою ІЧ-спектроскопії (табл. 1, 2).

Таблиця 1

### Характеристика синтезованих олігоестерів

№	Метод синтезу	ММ вихідного ПЕГу	Вихід, %	Знайдено		Обчислено	
				а.к., %	к.ч., мг КОН/г	≈m	а.к., %
1	1	300	91	1.36	264	2	2.69
2		400	95	0.82	199	1-2	2.30
3	2	300	87	1.71	243	3	2.69

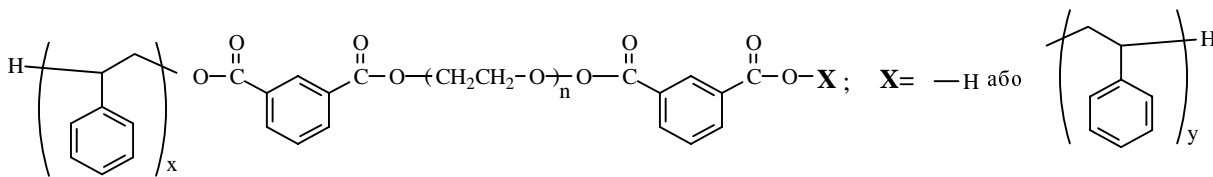
Дані табл. 1 свідчать про те, що за методом 1 утворюється переважно диацилпероксид. Це можна пояснити перебігом конкурентної реакції гідролізу хлороангідридних груп водою, яка вводиться у реакційну масу разом із пероксидом водню. Під час використання пероксиду барію гідроліз стає мінорним процесом, але очевидно відбувається інша конкурентна реакція – взаємодія хлороангідридних груп з оксидом барію, який, як правило, присутній в пероксиді [7]. При цьому також утворюється карбоксильна група. Наявність останніх в олігоестерах вказують ІЧ-спектри і високі значення кислотних чисел.

Таблиця 2

### ІЧ-спектроскопічна характеристика олігоестерів

Тип коливань	$\nu$ (ОН) спирт, кислота	$\nu$ (C=O), кислота	$\nu$ (C=O), Ag-C(O)O	$\nu$ (C=O), перацил.	ланцюгові C-OO-C	$\nu$ (C-O)
Хвильове число, $\text{cm}^{-1}$	3488, 3190, 2680, 2560	1690	1740	1760, 1810	1000-1120	1200-1310

Синтезовані олігоестери виявились ефективними ініціаторами полімеризації. Так, під час проведення полімеризації стиролу, ініційованої олігоестером 3, ступінь конверсії мономера через 10 год становив 70 %. Виділений полімер, на відміну від гомополімеру стиролу, розчиняється в діоксані. Очевидно, це зумовлено наявністю фрагментів поліетиленоксиду в його структурі, які покращують розчинність у полярних розчинниках:



Крім того, слід очікувати, що такий полістирол порівняно з гомополімером буде мати кращу сумісність із гідрофільними матеріалами, зокрема з целюлозою чи крохмалем, і може бути використаний для їх модифікації.

### Висновки

Синтезовані нові олігоестери з перацильними групами в основному ланцюзі на основі дихлороангідриду ізофталевої кислоти і поліетиленгліколів. Показана можливість застосування таких олігоестерів, як ініціаторів радикальної полімеризації.

*I.S.Voronov, V.Tokarev, G. Petrovska. Heterofunctional Polyperoxides. Theoretical Basis of Their Synthesis and Application in Compounds. Lviv, 1994. 2. Чобім М.Р., Троценко С.Є., Монцибович Р.О та ін. Модифікація целюлози пероксидним коолігомером з пероксидними групами // Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка". – 2000. – №395. – С.129 – 132. 3. Федорова В.А., Дончак В.А., Гаргай К.И. и др. Синтез и поверхностно-активные свойства пероксидных стабилизаторов на основе полиэтиленгликолей // Вестн. Львов. политехн. ин-та. – 1989. – №231. – С.54 – 55. 4. Дончак В.А., Ріпак Л.М., Кулай А.Р та ін. Синтез олігоестерів з  $\alpha$ -амінопероксидними групами // Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка". – 2000. – №395. – С.133 – 136. 5. Вайсбергер А., Проскауер Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. – М., 1958. 6. Антоновский В.Л., Бузланова М.М.*

*Аналитическая химия органических перекисных соединений.* – М., 1978. 7. Вольнов И.И. *Перекисные соединения щелочных и щелочно-земельных металлов.* – М., 1980. 8. Черонис Н.Д., Ма Т.С. *Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа.* – М., 1973.

УДК 547.538

**О.С. Канищев, А.М. Когут, О.І. Гевусь, С.А. Воронов**  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра органічної хімії

## **СИНТЕЗ ПОЛІЕТИЛЕНОКСИДНИХ МАКРОМОНОМЕРІВ**

© Канищев О.С., Когут А.М., Гевусь О.І., Воронов С.А., 2002

**Синтезовано нові малеїнатні поверхнево-активні макромономери на основі поліетиленгліколю.**

**New maleic surface-active macromonomers based on poly(ethylene glycol) were synthesized.**

Розширення напрямків використання та підвищення вимог до властивостей полімерних колоїдних систем і композиційних матеріалів на їх основі стимулювали інтенсивний розвиток досліджень у галузі поверхнево-активних мономерів (пармерів). Відомо, що використання пармерів у процесах емульсійної або дисперсійної полімеризації дає змогу одержувати полімерні колоїдні системи, стабільні в широкому діапазоні рН і температур, у яких ПАР прищеплена до поверхні латексної частинки [1, 2]. На основі таких латексів формуються полімерні плівки з покращеними адгезією, водостійкістю, антикорозійними властивостями. Також відомо, що малеїнатні пармери мають ряд переваг над іншими поверхнево-активними мономерами. Вони не гомополімеризуються [3], а це означає, що вони не утворюють водорозчинних полімерів (полімил) у водній фазі [4]. Естери малеїнової кислоти досить широко використовуються в емульсійній полімеризації [5] і мають високу реакційну здатність [6]. У зв'язку з цим актуальними є дослідження, спрямовані на розроблення методів синтезу нових малеїнатних поверхнево-активних мономерів з високою молекулярною масою (макромономерів), зокрема поліетиленоксидних.

Тому завданням цієї роботи є розроблення методів синтезу несиметричних малеїнатів, які містять алкільні та поліетиленоксидні замісники різної довжини, і вивчення їх поверхнево-активних властивостей. Ці сполуки привернули нашу увагу тому, що їх фізико-хімічні властивості, зокрема розчинність, поверхневу активність, можна варіювати у широких межах зміною довжини алкільного та поліетиленоксидного фрагментів.

Взаємодією малеїнового ангідриду з *n*-алканолами C<sub>4</sub>–C<sub>16</sub> отримували моноалкілмалеїнати (**1 а-с**), обробкою яких тіонілхлоридом синтезували хлорангідриди відповідних моноестерів малеїнової кислоти (**2 а-с**). Мольне співвідношення