

сен-3-іну і малеїнового ангідриду. Методом комплексного термічного аналізу показано, що локалізація пероксидних груп на поверхні наповнювача призводить до зниження їх термічної стійкості. Імобілізовані на поверхні оксиду кремнію пероксидні групи здатні ініціювати прищеплену полімеризацію бутилакрилату безпосередньо з поверхні. Однак в умовах проведення прищеплення пероксидні групи розкладаються не повністю. Наявність прищепленого полібутилакрилату доведено методом комплексного термічного аналізу.

1. Voronov S., Tokarev V., Petrovska G. Heterofunctional Poliperoxides. Theoretical basis of their synthesis and application in compounds. Lviv: SU "LP". 1994. 85 p.

УДК 667.645;678.744.5

Шаповал П.Й., Суберляк О.В., Оглашений Ю.І., Ковальський Я.П.
ДУ "Львівська політехніка", кафедра АХ

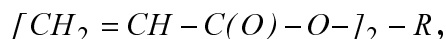
КОНФОРМАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ МОЛЕКУЛ ОЛІГОЕФІРАКРИЛАТІВ

© Шаповал П.Й., Суберляк О.В., Оглашений Ю.І., Ковальський Я.П., 2000

Проведено квантово-механічні розрахунки моделей молекул олігоефіракрилатів різної будови і виявлено залежність енергетичних параметрів та конформації молекул від типу замісників у гліколевому фрагменті.

The quantum-mechanical computations of molecules models by oligoetheracrylates of different bilding was made. The dependence of energetic parameters and molecules conformation of this monomers from substitutes type in glycolic fragment was determined.

У даній роботі за допомогою програми "CS Chem3D" встановлений вплив будови гліколевого фрагмента акрилових мономерів загальної будови:



де R – $[CH_2CH_2]_n$; n=1-4

або R – $[CH_2CH_2O]_n$; n=2,3,4,6,8,11

на конформацію та енергетичні параметри їх молекул. Моделі молекул досліджуваних мономерів зображено на рис.1.

Порівнюючи просторову будову діакрилатів – та діоксиакрилатів гліколів видно, що зростання довжини гліколевого фрагмента на одну етиленову ланку не веде до значної зміни форми молекули. Але необхідно зауважити, що молекули, які, фактично відрізняються на один атом кисню, із збільшенням молекулярної маси змінюють свою форму по-різному. Так, молекули діакрилатів гліколів при кількості метиленових груп у гліколевому фрагменті від 2 до 6 зберігають лінійну будову з незначною об'ємною деформацією ланцюга, тобто, акрилові фрагменти розташовані у різних площинах один відносно одного (рис.1). Коли кількість метиленових груп дорівнює 8 – відбувається згинання молекули.

Очевидно, внаслідок цього при неперервному зростанні довжини гліколевого фрагмента віддалі між подвійними зв'язками збільшується асимптотично (рис.2, а).

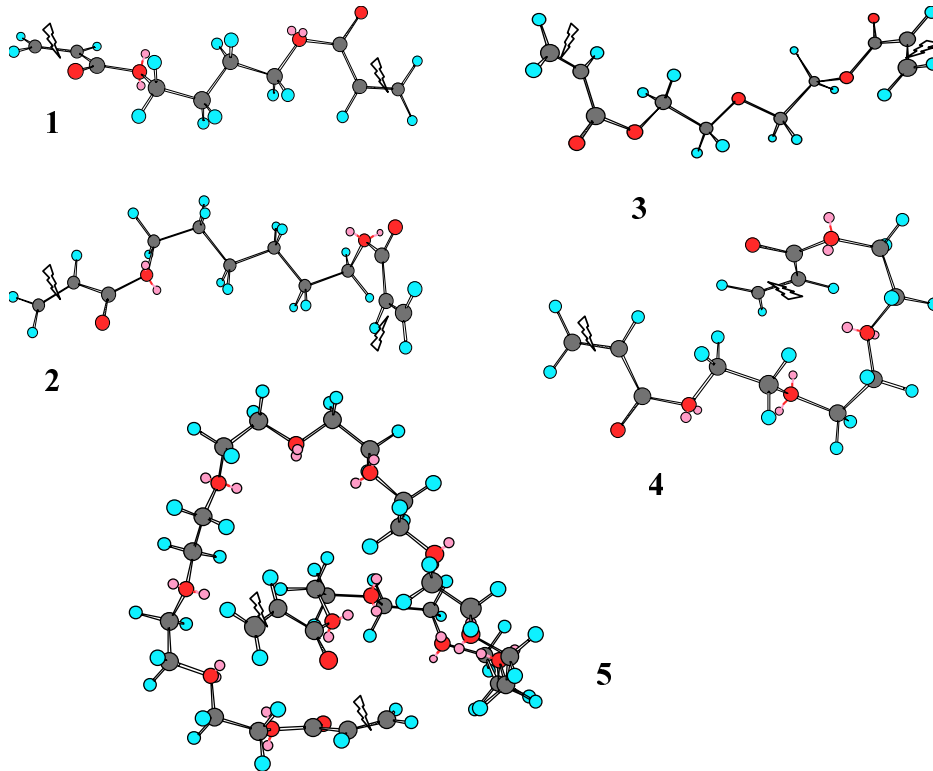


Рис 1. Моделі молекул мономерів.

1 – диакрилат тетраметиленгліколю (ДАТМГ), 2 – диакрилат гексаметиленгліколю (ДАГМГ),
3 – диакрилат оксидиетиленгліколю (ДАОДЕГ), 4 – диакрилат окситриетиленгліколю (ДАОТрЕГ),
5 – диакрилат поліоксиетиленгліколю (ДА600ПОЕГ) ($M=600$).
⚡ – реакційноздатні подвійні зв'язки.

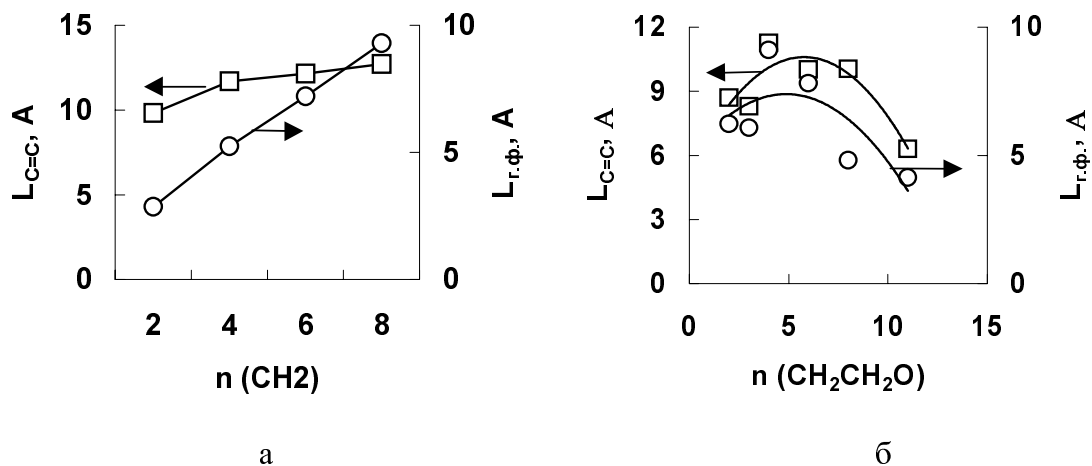


Рис.2. Залежність відстані між подвійними зв'язками ($L_{C=C}$) та довжини гліколевого фрагмента ($L_{r.ф.}$) від кількості метиленових (а) та оксидиетиленових (б) груп диакрилатів гліколів.

Форма молекули діакрилату оксидиетиленгліколю (ДАОДЕГ) дуже схожа до діакрилату тетраметиленгліколю (ДАТМГ), але ДАОТрЕГ вже суттєво відрізняється від ДАГМГ. Зростання кількості оксидиетиленових груп у гліколевому фрагменті оксидиакрилатів призводить до “скручування” молекул цих мономерів вже при $n=2$ (рис. 1) і до наближення в просторі подвійних зв’язків (рис. 2, б). Таке явище спостерігається до моменту, коли кількість оксидиетиленових груп досягає значення 8. Після $n=8$ молекули набувають виразної форми “згорнутої спіралі” (ДА600ПОЕГ) (рис. 1). В результаті віддалі у просторі між реакційноздатними подвійними зв’язками акрилових фрагментів починає досить відчутно зменшуватись. Такі конформаційні зміни, закономірно, повинні впливати на кінетику полімероутворення (рис. 2, б).

Здатність до конформаційних змін виражається енергетичними параметрами молекул. Так, для діоксиакрилатів внесок енергії видовження у загальну кінетичну енергію є більшим, ніж у діакрилатів (рис. 3, а), в яких ця складова енергії із збільшенням довжини гліколевого фрагмента практично не змінюється. Таку відмінність можна пояснити наявністю в гліколевому фрагменті діоксиакрилатів атомів кисню, які відіграють роль “шарнірів”. Але особливо яскраво роль “шарнірів” видно при розгляді залежності енергії скручування від довжини гліколевого фрагмента. Як видно з рис. 3, б, характер зміни енергії для двох цих типів мономерів суттєво відрізняється. Коли для діакрилатів вона майже не змінюється, то для діоксиакрилатів видно пропорційне збільшення енергії із подовженням гліколевого фрагмента. А це, в свою чергу, є підтвердженням того, що молекули діоксиакрилатів вже при $n \geq 2$ мають виражену тенденцію до скручування.

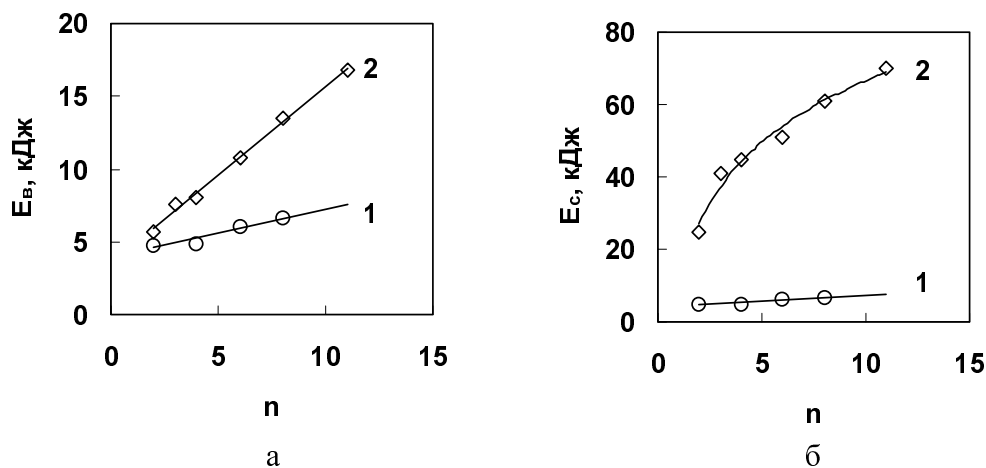
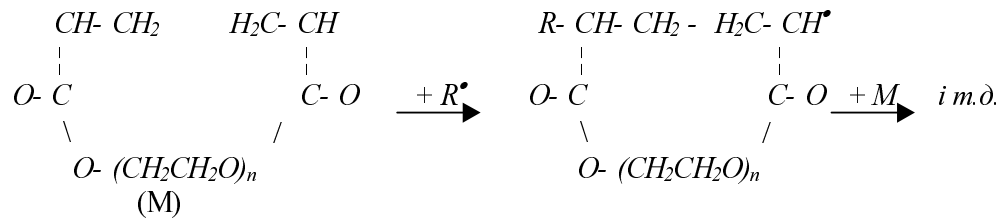


Рис. 3. Вплив кількості замісників у гліколевому фрагменті на енергію видовження E_b (а) і на енергію скручування E_c (б) для діакрилатів (1) та діоксиакрилатів (2).

Як зазначалось вище, молекула ДА600ПОЕГ має форму згорнутої спіралі на відміну від лінійної форми ДАОДЕГ (рис. 1), внаслідок чого віддалі між реакційноздатними подвійними зв’язками є менша (6.303 Å для ДАПОЕГ і 8.705 Å для ДАОДЕГ). В такому випадку зростає ймовірність ініціювання циклолінійної полімеризації за участю двох

ненасичених зв'язків (C=C) однієї молекули ДА600ПОЕГ первинним радикалом з подальшим ростом ланцюга за схемою:



При такому протіканні реакції закономірно зменшується можливість тривимірної полімеризації та її вплив на кінетику процесу. Тобто характер росту макромолекул, за вищеведеною схемою, наближається до лінійної полімеризації моноакрилових мономерів. Однак внаслідок наявності двох функціональних груп, можливим є і утворення тривимірної сітки.

Тобто, аналіз одержаних результатів дозволяє стверджувати, що енергетичні параметри та конформація молекул олігоєфіракрилатів залежать від будови і довжини гліколевого фрагменту.

Отримані результати можуть бути використані для розроблення прогнозованих синтезів полімерних матеріалів за прогресивною технологією.