

УДК 678.745; 678.674

Дончак В.А., Ріпак Л.М., Кулай А.Р., Долинська Л.В.
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ОХ

СИНТЕЗ ОЛІГОЕСТЕРІВ З α -АМІНОПЕРОКСИГРУПАМИ

© Дончак В.А., Ріпак Л.М., Кулай А.Р., Долинська Л.В., 2000

Олігоестери з функціональними α -амінопероксидними групами одержані методом низькотемпературної поліконденсації в дихлоретані тетрахлорангідриду піромелітової кислоти, N,N-дитрет-бутилпероксиметил-2-гідроксиетанаміну та поліетиленгліколю. Пероксидні групи в синтезованих олігоестерах відзначаються пониженою термічною стійкістю і можуть генерувати вільні радикали при 50...70 °С.

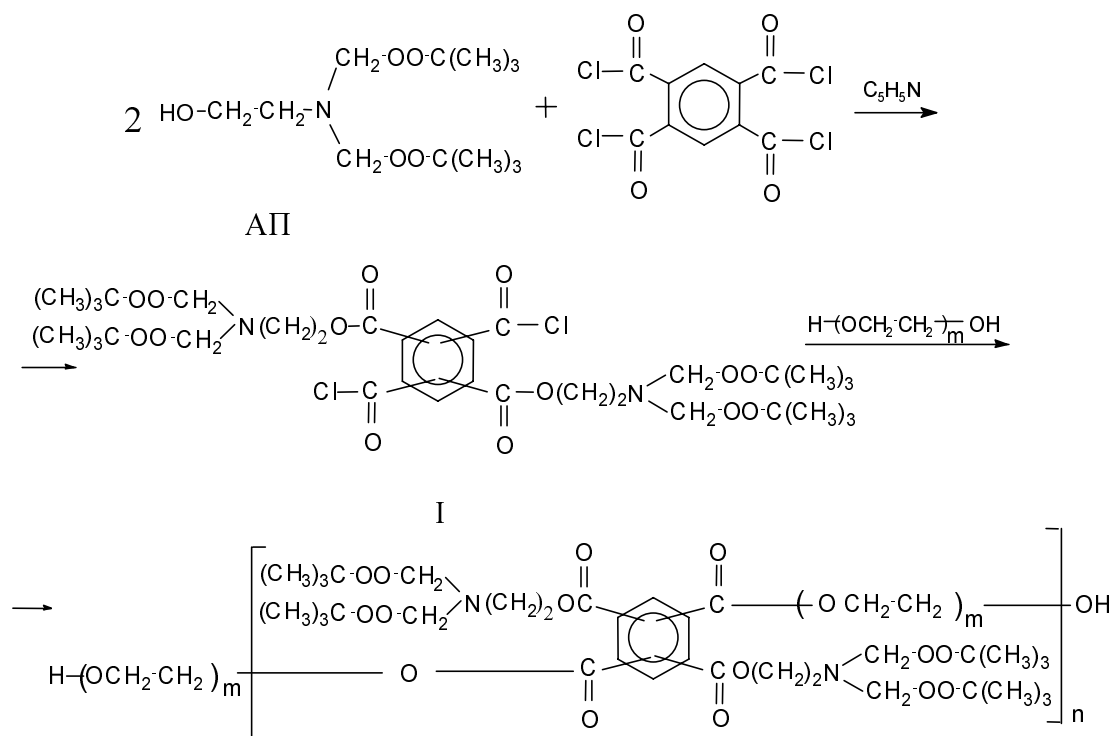
Oligoesters with functional α -aminoperoxide groups are synthesized by the method of low temperature polycondensation of pyromellitic dianhydride, N,N-ditert.butylperoxymethyl-2-hydroxyethane amine and poly (ethylene glycol). Peroxide groups in these oligoesters are characterized by low thermal stability and can generate free radicals at 50...70 °С.

Пероксидні полімери та олігомери використовуються як багатоцентрові ініціатори полімеризації для створення гетерофазних полімерних композицій. Їх застосування дозволяє на принципово новій основі створювати інкапсульовані наповнювачі для полімерів, наповнювачі типу “ядро-оболонка”, здійснювати прищеплення полімерних матриць до поверхні наповнювачів, регулювати властивості міжфазних шарів в гетерогенних полімерних системах [1-2].

Раніше були створені олігоестери з перестерними та первинно-третинними діалкілпероксидними функціональними групами [3-4]. За основу синтезу цих олігоестерів покладена реакція низькотемпературної поліконденсації піромелітового диангідриду або тетрахлорангідриду піромелітової кислоти з гліколями та гідропероксидом трет.бутилу.

У даній роботі наведені результати досліджень зі створення олігоестерів, що містять α -амінопероксидні функціональні фрагменти. Пероксидні групи в цих фрагментах характеризуються низькою термостабільністю і здатні генерувати вільні радикали при значно нижчих температурах, ніж перестери або діалкілпероксиди. Олігоестери синтезуються в дві стадії. На першій утворюється напівпродукт (I), що містить 2 хлорангідридні і дві пероксидні групи, розташування яких в бензольному ядрі має статистичний характер. Для зв'язування HCL можна застосовувати різні третинні аміни, але найкращі виходи досягаються в присутності піридину. Друга стадія процесу поліконденсації також протікає в присутності піридину. Завдяки високій ацилюючій здатності тетрахлорангідриду обидві стадії процесу можна проводити при низькій температурі, що сприяє збереженню пероксидних груп в олігомері. Як розчинник використовують абсолютний дихлоретан. Він інертний відносно

реагентів, добре розчиняє як вихідні мономери, так і продукт поліконденсації, легко відганяється з реакційної маси.



$n = 3-5$; $m = 4, 6, 9$.

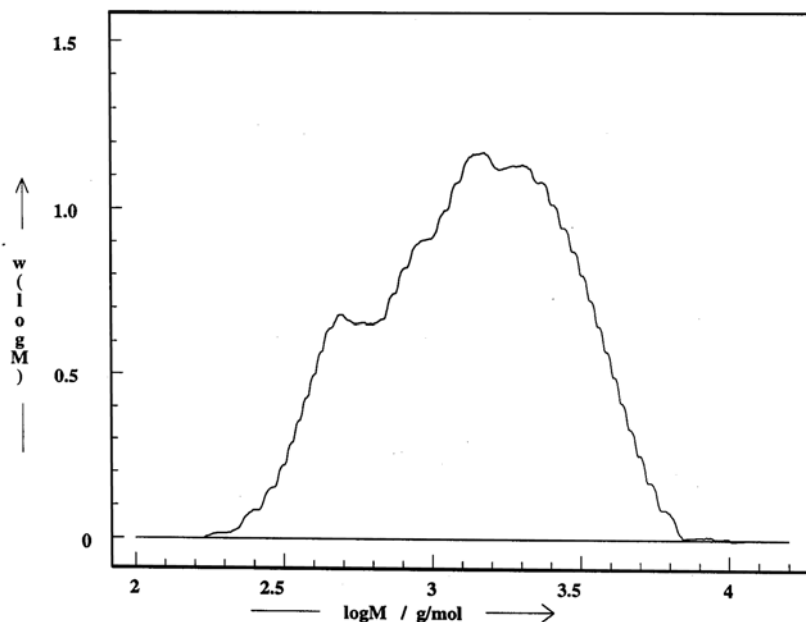


Рис.1. Крива молекулярно-масового розподілу олігоестера на основі поліетиленгліколю-4.

На рисунку наведено криву молекулярно-масового розподілу олігомеру на основі ПЕГ-4. З рисунка видно, що олігомер має широкий молекулярно-масовий розподіл.

Це є наслідком утворення значної кількості монофункціональних молекул на першій стадії, очевидно внаслідок часткового гідролізу хлорангідридних груп вихідного тетрахлорангідриду та проміжного продукту (I). Середній ступінь поліконденсації становить 3-5.

Методом ДТА показано, що розпад пероксидних груп в олігоестерах починається при 50 °С, тому їх можна використовувати як ініціатори полімеризації при 50...70 °С.

Одержані олігоестери малорозчинні у воді, бензолі, аліфатичних вуглеводнях; добре розчиняються в ацетоні, етилацетаті, спиртах. Їх структура підтверджена аналізом на вміст активного кисню, кислотного числа та ІЧ-спектроскопією (табл.1, 2).

Таблиця 1

Виходи та характеристика олігоестерів

Олігомер	Вихід, %	Знайдено		Обчислено
		Вміст активного кисню, %	Кислотне число, МгКОН/г	Вміст активного кисню. %
1.ПЕГ-9	78	5,2	70	5,6
2.ПЕГ-6	81	5,8	60	6,0
3.ПЕГ-4	85	7,2	50	7,1

Таблиця 2

ІЧ-спектроскопічна характеристика олігоестерів

Олігомер	ν (C=O)	ν (C-O) ν (O-R)	ν (C-O)	δ (C-N)	δ C(CH ₃) ₃	ν (C-H) ν (CH ₃)
1.ПЕГ-9	1730, 1777	876, 920	1050- 1120	1648	1364 1380	2936
2.ПЕГ-6	1732, 1770	876, 920	1050- 1150	1648	1368 1380	2976

Тобто, створені нові олігоестери з термолабільними пероксидними групами на основі тетрахлорангідриду піромелітової кислоти, α -амінопероксиду з функціональною ОН-групою та поліетиленгліколів з різною довжиною оксиетиленового ланцюга.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Тетрахлорангідрид піромелітової кислоти одержували з піромелітового диангідриду та РСІ₅ за методом [5]. Азотовмісний пероксид (АП) з функціональною ОН-групою одержували методом алкілування моноетаноламіну двома молями трет.бутилпероксиметанолу за методикою [6].

Синтез олігоестерів

У реактор, споряджений мішалкою, термометром та крапельною лійкою завантажують 25 г (0,075 моль) тетрахлорангідриду піромелітової кислоти і розчиняють його в 100 мл сухого дихлоретану. Розчин охолоджують до -5...10 °С і при інтенсивному перемішуванні додають до нього з крапельної лійки суміш 38 г (0,15 моль) АП та 11,9 г (0,15 моль) піридину в 100 мл дихлоретану при вказаній температурі. Реакційну масу перемішують 2 години і додають з крапельної лійки розчин 0,075 моль відповідного ПЕГ та 11,9 г (0,15 моль) піридину в 150 мл дихлоретану. Перемішування продовжують 2 години, після чого температуру поступово підвищують до 18-20° С і перемішують ще 2 години.

Реакційну масу переносять в ділільну лійку, промивають водою (4 рази по 50 мл). Нижній дихлоретановий шар переносять в перегонну колбу і відганяють дихлоретан при залишковому тиску 50 мм рт.ст. і температурі водяної бані 30...35 °С. Залишок сушать при залишковому тиску 1...2 мм рт.ст. Одержані олігоестери представляють собою жовті смолоподібні речовини. Їх виходи та характеристика наведені в табл.1, 2.

Методи аналізу:

Активний кисень в пероксидах визначали йодометричним методом за стандартною методикою, а кислотне число – титруванням ацетонового розчину олігоестеру 0,1 Н розчином КОН. ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі М-80. Молекулярно-масовий розподіл визначали методом гель-проникючої хроматографії на хроматографі “Waters Co”.

1. Tokarev V., Voronov S., Serebyuk V., Kozar M., Bednarska O. // *Absorbtion Sci. Technol.* 1996. 14. (4). С.239. 2. Wagenknecht U., Tokarev V., Kretzschman B., Voronov S. // *EUROFILLERS '97. Manchester.* 1997. С.207. 3. Федорова В.А., Дончак В.А., Гаргаї 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. Федорова В.А., Дончак В.А., Тимофеевич Н.Т. и др. Синтез и свойства олигоэфиров с пероксидными группами // *Пласт. массы.* 1990. № 4. С.15-17. 5. Федорова В.А., Дончак В.А., Мартынюк-Лотоцкая А.Н. Синтез эфиров пиромеллитовой кислоты // *Вестн. Львов. политехн. ин-та.* 1980. № 139. С.31-33. 6. Федорова В.А., Дончак В.А., Пучин В.А. и др. Синтез азотсодержащих пероксидных соединений // *Изв. вузов СССР. Химия и хим. Технология.* 1988. Т.31. № 11. С.28-31

УДК 547.538

Гургула Л.Г., Волошинець В.А., Собечко І.
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ФКХ

РОЗПОДІЛ МАЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ ЕФІРІВ МІЖ БЕНЗОЛОМ ТА ВОДОЮ

© Гургула Л.Г., Волошинець В.А., Собечко І., 2000

Досліджено розподіл малеїнової кислоти та її монобутилового та дибутилового ефірів між бензолом та водою. Розраховано коефіцієнт розподілу монобутилмалеїнату та оптимізовано процес очистки дибутилмалеїнату, отриманого реакцією етерифікації.

Investigated distribution maleic acid, monobutylester and dibutylester maleic acid between benzene and water. It were calculated koefficient distribution monobutylester maleic acid and optimized process clear dibutylester maleic acid.

Малеїнова кислота (МК) та її ефіри використовуються для модифікації полімерних матеріалів [1]. Тому синтез та дослідження властивостей вказаних речовин мають наукове та практичне значення.