

УДК 547.582-39

В.А. Дончак, Х.І. Гаргай, Ю.Б. Стецишин, С.А. Воронов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ОЛИГОЕСТЕРИ З ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ДІАЛКІЛПЕРОКСИДНИМИ ГРУПАМИ

© Дончак В., Гаргай Х., Стецишин Ю., Воронов С., 2013

Методом низькотемпературної поліконденсації тетрахлорангідриду піромелітової кислоти з поліетиленгліколями і *трет*-бутилпероксиметанолом синтезовано нові олігоестери з первинно-третинними діалкілпероксидними функціональними групами. Досліджено їх поверхневу активність у водних розчинах та термічну стабільність.

Ключові слова: олігопероксид, олігоестер, *трет*-бутилпероксиметанол, поверхнева активність, тетрахлорангідрид піромелітової кислоти.

Using the method of low temperature polycondensation of pyromellitic acid tetrachloroanhydride with polyethylene glycols and *tert*-butylperoxymethanol, oligoesters with functional dialkyl peroxy groups are synthesized. Their surface activity in the water solution and their thermal stability are researched.

Key words: oligoperoxide, oligoester, *tert*-butylperoxymethanole, surface activity, pyromellitic acid tetrachloroanhydride.

Постановка проблеми. Олігомерні пероксиди знаходять практичне застосування як ініціатори радикальної полімеризації [1–3], структуруючі та вулканізуючі агенти [4, 5], для синтезу прищеплених та блок-кополімерів [6–11], а також для модифікації поверхні мінеральних і органічних наповнювачів полімерних матеріалів [12, 13]. Вони безпечніші в роботі та зберіганні і що дуже важливо – менш токсичні порівняно з низькомолекулярними пероксидами [14–16].

Однак такий клас олігопероксидів, як олігоестери з функціональними пероксидними групами, вивчений недостатньо.

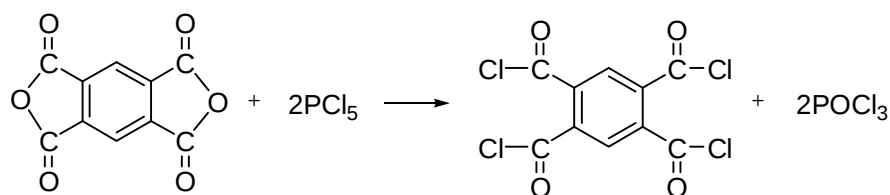
Відомі олігоестери з кінцевими пероксиестерними [17], первинно-третинними діалкілпероксигрупами [18], а також з α -амінопероксидними фрагментами [19], які отримують взаємодією діангідриду піромелітової кислоти з гліколями і відповідними функціональними пероксидами.

Ціль роботи. Синтез та дослідження властивостей олігоестерів, які містять функціональні первинно-третинні діалкілпероксигрупи.

Експериментальна частина. Піромелітовий діангідрид (ПМДА), технічний, марки “А”, виробництва Уфимського нафтохімічного заводу, додатково очищали сублімацією у вакуумі за залишкового тиску 5–10 мм рт. ст., зберігали в ексикаторі над кальцій хлоридом. $T_{\text{топл.}}=288\text{--}289\text{ }^{\circ}\text{C}$ (літ. $283\text{--}286\text{ }^{\circ}\text{C}$ [20]), кислотне число 1036 мг КОН/г (розрах. 1029 мг КОН/г).

Поліетиленгліколі (ПЕГ) сушили за залишкового тиску 1 мм рт.ст. і температури 120°C протягом чотирьох годин.

Тетрахлорангідрид піромелітової кислоти (ТХАПК) одержували з ПМДА за розробленою нами методикою:



109 г (0,5 моль) ПМДА і 229 г (1,1 моль) подрібненого PCl_5 завантажували в двогорлу круглодонну колбу ємкістю 1 л, споряджену термометром і зворотним холодильником, з'єднаним з пасткою для поглинання кислих парів. Суміш нагрівали на масляній бані з температурою $110\text{--}130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Через 1,5–2 години реакційна маса стає рідкою. Її кип'ятили ще 15–16 год. Температура в реакторі $132\text{--}135\text{ }^{\circ}\text{C}$. Після чого зворотний холодильник змінювали на прямий і відганяли POCl_3 , стежачи за тим, щоб температура бані не перевищувала $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Залишки POCl_3 відганяли у вакуумі 40–60 мм рт. ст. ТХАПК очищали фракційною вакуум-перегонкою в тоці аргону. $T_{\text{кип.}}=183\text{--}184\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 2 мм рт.ст. Вихід 126 г (77 %). $T_{\text{топл.}}=64\text{ }^{\circ}\text{C}$ (літ. $64\text{ }^{\circ}\text{C}$ [21]).

Трет-бутилпероксиметанол (ТБПМ) одержували у разі взаємодії трет-бутилгідропероксиду з формальдегідом за методикою [22]. Переганяли у вакуумі 8–9 мм рт. ст. з ялинковим дефлегматором заввишки 40 см у тоці аргону. Фракція з $T_{\text{кип.}} 48\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ мала характеристики: $n_d^{20}=1,4126$ (літ. $n_d^{20}=1,4128$), вміст активного кисню 13,6 % (розрах. 13,3 %).

Розчинники марок “ХЧ” та “ОСЧ” додатково очищали за методиками [23].

Піридин сушили добу над безводним натрій гідроксидом, фільтрували і переганяли при атмосферному тиску в тоці аргону. Характеристики: $T_{\text{кип.}}=114\text{ }^{\circ}\text{C}$ (літ. $115,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ [23]), $n_d^{20}=1,5088$ (літ. 1,5100 [23]).

Олігоестери одержували за методикою: ТХАПК (0,01 моль) розчиняли у 30 мл безводного дихлоретану (ДХЕ). Реакційну суміш охолоджували до $5\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}$ і прикапували розчин піридину (0,02 моль) та ТБПМ (0,02 моль) у 10 мл безводного ДХЕ, стежачи за тим, щоб температура не піднімалась вище за $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. За вказаної температури реакційну масу перемішували 1 год. Додавали ПЕГ (0,01 моль) і прикапували розчин піридину (0,02 моль) у 10 мл ДХЕ, перемішували ще 1 год, поступово піднімаючи температуру до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ і вели процес ще 2 год. Відфільтровували осад піридиній хлориду. Фільтрат промивали 2 %-им розчином HCl , а потім водою до рН 4÷5. Олігомер висаджували гексаном і сушили у вакуумі (0–2 мм рт. ст.) за $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постійної маси.

Методики аналізів. Визначення вмісту активного кисню ($O_{\text{акт.}}$) здійснювали за методикою [24]. Кислотне число (К.Ч.) визначали за методикою [25]. ІЧ спектри записували на спектрофотометрі “Specord M-80”.

Визначення поверхневого натягу водних розчинів олігоестерів. Поверхневий натяг водних розчинів олігомерів на межі розчин-повітря визначали за методом Дю-Ну і вимірюванням сили, яку необхідно прикласти для відриву змоченого рідиною металевого кільця від поверхні розчину.

Перед вимірюванням розчин термостатували за $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для кожного розчину проводили по три заміри і брали середнє значення сили.

Величину поверхневого натягу розраховували за формулою:

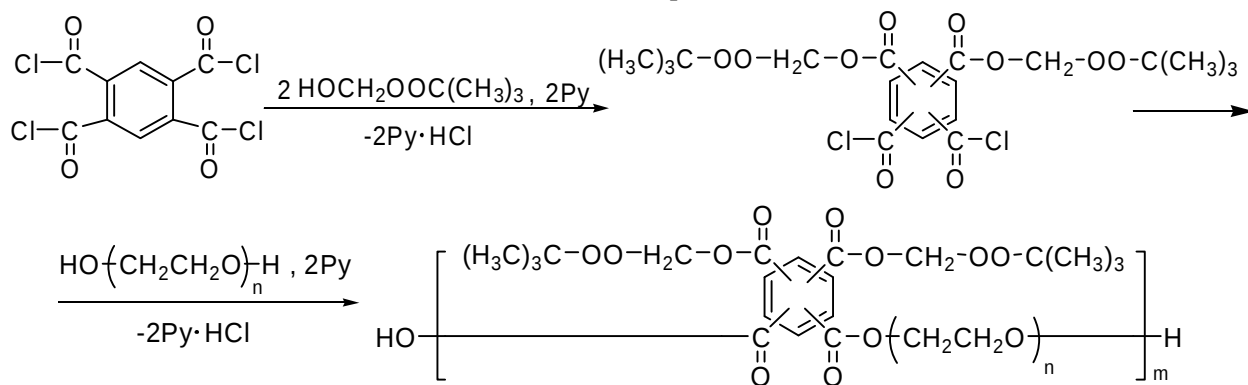
$$s_x = s_{cm} \cdot \frac{W_x}{W_{cm}},$$

де s_x – величина поверхневого натягу розчину олігоестеру; s_{cm} – величина поверхневого натягу розчинника; W_x – сила відриву кільця від розчину олігоестеру; W_{cm} – сила відриву кільця від розчинника.

Результати та їх обговорення. Повний хлорангідрид піромелітової кислоти є тетрафункціональним мономером для поліконденсації. Його можна використовувати для одержання розгалужених та просторово-зшитих полімерів. Разом з тим, на його основі можна синтезувати і функціональні лінійні поліконденсаційні полімери. У цьому разі дві хлорангідридні групи беруть участь у формуванні полімерного ланцюга, а ще дві – використовуються для введення в ланцюг функціональних груп.

Однак для того, щоб запобігти розгалуженню ланцюга або утворенню просторово-зшитих структур, доцільно спочатку ввести в тетрахлорангідрид дві функціональні групи, а потім провести реакцію поліконденсації.

Так методом низькотемпературної поліконденсації тетрахлорангідриду піромелітової кислоти з поліетиленгліколями і ТБІМ синтезовані олігоестери за схемою:



Висока нуклеофільність гідроксильних груп як *трет*-бутилпероксиметанолу, так і поліетиленгліколів дає змогу проводити реакції у м'яких умовах майже з кількісним виходом. Як реакційне середовище використовували безводний дихлоретан. Для зв'язування HCl в реакційну масу вводили відповідну кількість безводного піридину. Цим методом синтезований ряд олігоестерів (ТМПЕГ) з різною довжиною поліетиленоксидного ланцюга в їх молекулах (див. таблицю).

Характеристики олігоестерів

Олігоестер	n	Вихід, %	М _n	К.Ч., мг КОН/г	О _{акт.} , %
			знайдено	знайдено/обчислено	
ТМПЕГ-3	3	64	1100	62/48.3	4.9/5.5
ТМПЕГ-6	6	71	1600	59/39.3	3.8/4.5
ТМПЕГ-9	9	78	2600	55/22.2	2.9/3.8
ТМПЕГ-13	13	84	2900	44/18.4	2.7/3.1
ТМПЕГ-35	35	74	5100	31/14.1	1.2/1.6
ТМПЕГ-115	115	65	11600	20/5.1	0.5/0.6

Для підтвердження структури синтезованих олігоестерів записано їх ІЧ спектри. Карбонільні групи в естерних та пероксистерних фрагментах проявляються у вигляді інтенсивної смуги поглинання за 1732–1780 см⁻¹, а в карбоксильних групах – за 1680–1720 см⁻¹. Група C(CH₃)₃ дає

характеристичний дублет смуг поглинання за 1385 і 1365 см^{-1} . Зв'язки С–О–С в естерних фрагментах проявляються інтенсивними смугами поглинання за 1248–1260 і 1100–1150 см^{-1} . Наявність –О–О– зв'язку підтверджується інтенсивною смугою поглинання *трет*-бутоксигрупи $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ за 932–952 см^{-1} .

Усі синтезовані олігопероксиди являють собою в'язкі смолоподібні продукти, розчинні в полярних органічних розчинниках, таких як ацетон, спирти, диметилформамід, дихлоретан тощо.

Комплексний термічний аналіз є зручним та інформативним для дослідження фізичних і хімічних перетворень, що відбуваються під впливом температури. Криві комплексного термічного аналізу олігопероксиду ТМПЕГ-9 подані на рис. 1, де T – крива, яка характеризує зміну температури зразка в часі; DTA – крива диференційного термічного аналізу, з якої можна легко визначити знак і величину зміни ентальпії в досліджуваному зразку під впливом тепла, а також зміни в стані і перетворення фаз цієї проби; TG – термогравіметрична крива, яка належить до зміни маси зразка; DTG – диференціальна термогравіметрична крива, яка характеризує швидкість зміни маси сполуки залежно від температури і часу.

Як бачимо з рис. 1, втрата маси олігопероксиду, що супроводжується виділенням тепла, спостерігається в інтервалі температур 100–190 $^{\circ}\text{C}$ і перебігає з максимальною швидкістю за 145 $^{\circ}\text{C}$ (T_{max}). Цей процес ми зараховуємо до термічного розкладу пероксидних груп досліджуваної сполуки.

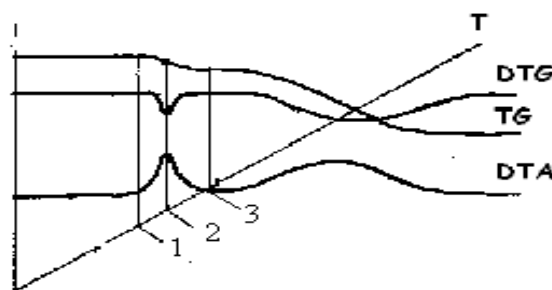


Рис. 1. Криві комплексного термічного аналізу олігоестеру ТМПЕГ-9. Швидкість нагріву 5 град/хв.
1 – 100 $^{\circ}\text{C}$; 2 – 145 $^{\circ}\text{C}$, 3 – 190 $^{\circ}\text{C}$

Враховуючи рівняння Кіссінжера [26] та використовуючи температури максимальної швидкості протікання процесу розкладу пероксидних груп за різних швидкостей нагріву, можна розрахувати ефективну енергію активації процесу розкладу пероксидних груп як кут нахилу прямої (рис. 2) в координатах $\ln(\beta/T_{\text{max}}^2)$ від $1/T_{\text{max}}$:

$$\frac{b}{T_{\text{max}}^2} = \frac{k \cdot R}{E} n C^{n-1} \exp\left\{-\frac{E}{RT_{\text{max}}}\right\},$$

де β – швидкість нагріву, градус/хв; T_{max} – температура, за якої досягається максимальна швидкість втрати маси, К.

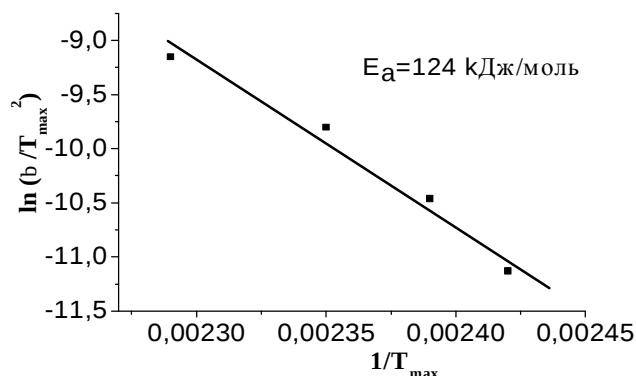


Рис. 2. Залежність $\ln(\beta/T_{\text{max}}^2)$ від $1/T_{\text{max}}$ для ТМПЕГ-9

Результати здійсненого термічного аналізу свідчать про те, що за температури 100–145 °С відбувається інтенсивний розпад пероксидних груп олігоестеру, що важливо для подальшого його використання як генератора вільних радикалів. Розраховане значення ефективної енергії активації процесу розпаду добре корелює з раніше знайденими значеннями для мономерних первинно-третинних діалкілпероксидів [27] і становить 124 кДж/моль.

Відомо, що похідні поліетиленоксидів з ліпофільними фрагментами проявляють поверхнево-активні властивості і широко використовуються для стабілізації емульсій, у виробництві синтетичних миючих засобів тощо. Можна очікувати, що синтезовані карбоксилотмісні олігопероксида також будуть проявляти поверхнево-активні властивості, які можуть бути обумовлені наявністю поліетиленоксидного ланцюга і карбоксильних груп, оскільки ацильовані поліетиленгліколи є ефективними неіоногенними поверхнево-активними речовинами (ПАР) [28] і їх поверхнева активність мало залежить від величини рН середовища. Для надання молекулі ПАР необхідної гідрофільності та гідрофільно-ліпофільного балансу, як правило, необхідно ввести в неї від 7 до 50 оксигетиленових груп. Ця величина залежить також від природи ліпофільної складової молекули ПАР.

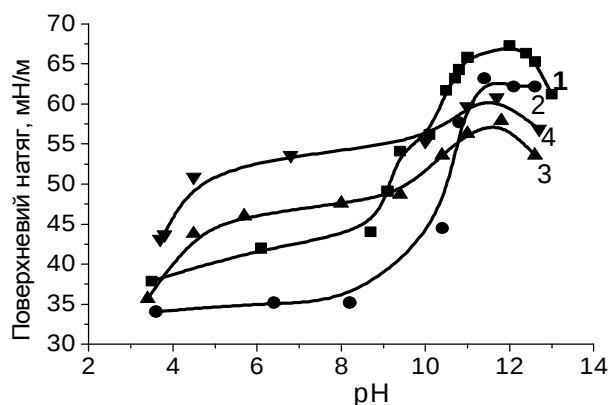


Рис. 3. Залежність поверхневого натягу 0,1 %-их водних розчинів олігопероксидів від рН середовища:
1 - ТМПЕГ-9, 2 - ТМПЕГ-13, 3 - ТМПЕГ-35, 4 - ТМПЕГ-115

З рис. 3 бачимо, що поверхнева активність синтезованих олігопероксидів значною мірою залежить від довжини оксигетиленового ланцюга в їх молекулах, який, своєю чергою, визначає гідрофільно-ліпофільний баланс їх молекул. Найвідчутніше зменшення поверхневого натягу дають олігопероксида ТМПЕГ-9 та ТМПЕГ-13, у яких ці властивості найкраще збалансовані. У разі збільшення довжини оксигетиленового ланцюга молекули олігопероксидів стають більш гідрофільними, про що свідчить їх краща розчинність у воді. Це приводить до погіршення поверхнево-активних властивостей.

Оскільки в структурі олігопероксидів наявні карбоксильні групи, їх поверхнева активність залежить від рН розчину. Характер кривих (рис. 3) вказує на те, що ця залежність є істотною. В кислому середовищі карбоксильні групи практично неіонізовані. Такий стан відповідає оптимальному гідрофільно-гідрофобному балансу і зниження поверхневого натягу є найбільшим. За рН більше 8 карбоксильні групи іонізуються і сприяють гідратації молекул олігопероксидів. Цей висновок добре корелює з визначеним вмістом залишкових карбоксильних груп у молекулах олігопероксидів (див. таблицю). Олігопероксида з великим вмістом залишкових карбоксильних груп в лужному середовищі практично втрачають свою поверхневу активність і стають типовими водорозчинними олігомерами.

Висновки. Синтезовано нові олігомерні поверхнево-активні пероксида і виявлено, що на їх поверхневу активність впливає довжина оксигетиленового ланцюга та вміст залишкових

карбокислих груп. Причому, найбільшу поверхневу активність проявляють олігоперокси на основі ПЕГ-9 та ПЕГ-13, у яких гідрофільно-гідрофобні властивості збалансовані найкраще.

Розраховано значення ефективної енергії активації розпаду діалкілпероксидних груп в олігоестерах.

1. Murthy K., Kishore K., Mohan V. Vinyl Monomer Based Polyperoxides as Potential Initiators for Radical Polymerization: An Exploratory Investigation with Poly (alpha-methylstyrene peroxide) // *Macromolecules*. – 1994. – 27(24). – P. 7109–7114.
2. Murthy K., Kishore K. A Novel (Main Chain)-(Side Chain) Polymeric Peroxide: Synthesis and Initiating Characteristics of Poly(alpha-(tert-butylperoxymethyl)styrene peroxide) // *Macromolecules*. – 1996. – 29(14). – P. 4859–4864.
3. Matsumoto A., Taketani S. Fabrication and Degradation of Polyperoxides by a Radical Chain Process under Mild Conditions // *Chemistry Letters*. – 2004. – 33(6). – P. 732–733.
4. Гриненко Н.М., Чуйко Л.С., Юрженко Т.И. Синтез и изучение пероксидатных олигобутадиенов // *Изв. вузов. Сер. химия и химическая технология*. – 1974. – 17(2). – С. 274–277.
5. Юрженко Т.И., Чуйко Л.С., Киричек А.А., Блох Г.А. Синтез пероксидатных каучуков и получение на их основе бисерных резин // *Каучук и резина*. – 1966. – № 12. – С. 6–8.
6. Guo X., Li Z., Du Q., Yang Y., Lin M. Free radical copolymerization of tert-butyl 3-isopropenylcumylperoxide with styrene and grafting of methyl methacrylate onto the copolymers // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2002. – 84(12). – P. 2318–2326.
7. Hazer B. Polymerization of vinyl monomers by a new oligoperoxide. Oligo (adipoyl 5- peroxy 2,5- dimethyl n hexyl) peroxide // *J. Polym. Sci. Part A*. – 1987. – V. 25. – P. 3349–3354.
8. Hazer B., Kurt A. Polymerization kinetics of styrene by oligododecandioylperoxide, ODDP, and synthesis of poly (styrene-g-butadiene) graft copolymers // *Eur. Polym. J.* – 1995. – 31(5). – P. 499–503.
9. Минько С.С., Сидоренко А.А., Воронов С.А. Привитая полимеризация на поверхности твердого тела, иницированная каталитическим распадом полигидропероксида // *Высокомол. соед. Сер. А*. – 1995. – 37(8). – С. 1403–1408.
10. Zaichenko A., Mitina N., Chevchuk O., Hevus O., Kurysko T., Bukartyk N., Voronov S. Colloidal Systems Containing Free Radical Forming Particles and Composites on Their Basis // *Macromol. Symposia*. – 2001. – V. 164. – P. 25–46.
11. Yamamoto T., Aoshima K., Ohmura H. et al. New manufacturing processes for block and graft copolymers by radical reactions // *Polymer*. – 1991. – 32(1). – P. 19–28.
12. Токарев В., Шевчук О., Букартик Н., Чобіт М.Р., Надашкевич З.Я. Функціональні полімерні мікрокапсули з мінеральним ядром // *Вісник національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2010. – № 667. – С. 374–378.
13. Voronov S., Donchak V., Hargaj H., Tokarev V. and Fernandez C. Peroxide macro-initiators for improving biodegradability of polymers // *Polym. Int.* – 2001. – 50(6). – P. 688–692.
14. Воронов С.А., Пучин В.А., Токарев В.С., Курганский В.С. Синтез и некоторые свойства водорастворимых полимерных пероксидов // *Высокомолекулярные соединения*. – 1980. – 22А(4). – С. 881–886.
15. Будішевська О.Г., Миськова І.А., Воронов С.А. Гідропероксидвмісні олігомери для модифікації поліуретанів // *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2002. – № 461. – С. 103–105.
16. Иванчев С.С., Семенова В.А., Матвеевцева М.С., Сагайдак Д.И. Полимеризация стирола и метилметакрилата, иницированная олигомерными перэфирами // *Высокомол. соед. Сер. А*. – 1989. – 31(9). – С. 1853–1857.
17. Bratychak M., Brostow W., Donchak V. Functional peroxides and peroxy oligoesters on the basis of pyromelitic dianhydride // *Materials Research Innovations*. – 2002. – 5(6). – P. 250–256.
18. Дончак В., Гаргай Х. Синтез олігоестерів з термінальними первинно-третинними пероксигрупами // *Вісник національного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2006. – № 553. – С. 86–89.
19. Дончак В.А., Ріпак Л.М., Кулай А.Р., Долинська Л.В. Синтез олігоестерів з амінопероксигрупами // *Вісник державного університету “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – 2000. – № 395. – С. 133–136.
20. Борщенко В.П., Махиянов Г.Ф. Пиромеллитовый диангидрид, получение и применение. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1974. – 120 с.
21. Губен-Вейль. Методы органической химии. – М.: Химия, 1967. – 1032 с.
22. Dickey F.H. Some t-butylhydroperoxide derivatives of aldehydes and ketones // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1949. – 71(4). – P. 1432–1434.
23. Вайсбергер А. Органические растворители. – М.:

Иностранная литература, 1958. – 519 с. 24. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических перекисных соединений. – М.: Химия, 1978. 25. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. – М.: Химия, 1971. 26. Robbins D., Almquist A., Timm D. et al. Experimental Evaluation of Nonisothermal, First-Order Reaction Kinetics // Macromolecules. – 1995. – 28(26). – С. 8729–8734. 27. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. – М.: Химия, 1979. – 392 с. 28. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. Т. 3. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 1992. – 641 с.