

УДК 678.744.5

Г. А. МАМЕДАЛИЕВ, Э. С. МАМЕДОВА, В. Д. ДЖАФАРОВ, З. Ч. САЛАЕВА

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ КАТИОННОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЕЙ ЭПИХЛОРИДИНА

Акционерное общество «Научно-исследовательский и производственный центр, Олефин», г. Баку

Данная статья посвящена катионной олигомеризации эпихлоргидрина в присутствии акриловой кислоты и аллилового спирта. Установлено, что регулирование молекулярных масс олигомеров осуществляется изменением концентрации агента передачи цепи: АК и АС, причем молекулярные массы, близкие к рассчитанным, получаются при определенных мольных соотношениях мономер:АПЦ: катализатор. ИК-спектроскопические исследования и ДТА свидетельствуют о структуре полученных ПСО различной молекулярной массы. Наличие функциональных групп ПСО способствует синтезу новых полимеров и сополимеров для получения композиционных материалов.

Полимеризационноспособные олигомеры (ПСО) в настоящее время приобретают все большее значение в производстве полимеров и сополимеров, которые благодаря сочетанию ряда технически ценных свойств, стали незаменимыми во многих отраслях промышленности [1–3].

Представляло интерес синтезировать и исследовать ПСО аллилового и акрилового рядов методом катионной олигомеризации эпихлоргидрина (ЭХГ).

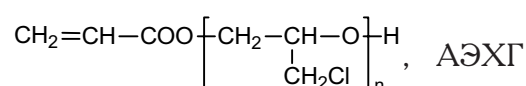
В присутствии агентов передачи цепи (АПЦ): аллилового спирта (АС) и акриловой кислоты (АК) были синтезированы ПСО различной молекулярной массы. Катализатором служило четыреххлористое олово — SnCl₄ [4].

Анализ олигомеров проводили методом ИК-спектроскопии и ДТА. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20, используя таблетки с KBr и NaCl. ДТА проводили на дериватографе фирмы «Мом» (Венгрия) при нагреве на воздухе со скоростью 5 град/мин в интервале температур 20–500°C. Навеска образцов — 200 мг, чувствительность дифференциально-термического (ДТА) и дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) анализа — 1/5 и 1/15.

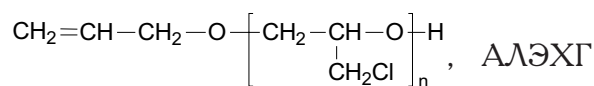
Согласно современным представлениям механизм олигомеризации ЭХГ можно представить следующей схемой [4–6]:

- инициирование и рост цепи (схема 1);
- передача и обрыв цепи (схема 2).

Усредненная формула образующихся при этом ПСО соответствует моноакрилат- и моноаллилатолигооксихлорпропиленгликолям следующей структуры:



где n=9–80;



где n=5–43.

Олигомеризация ЭХГ осуществлялась в блоке при температуре 25±5°C в атмосфере аргона.

Исследование зависимости молекулярной массы (ММ) и выхода олигомеров от продолжительности реакции проводилось при постоянных мольных соотношениях компонентов. Экспериментальные данные представлены в таблице.

Изменение молекулярных масс не зависит от природы АПЦ. С увеличением концентрации АПЦ

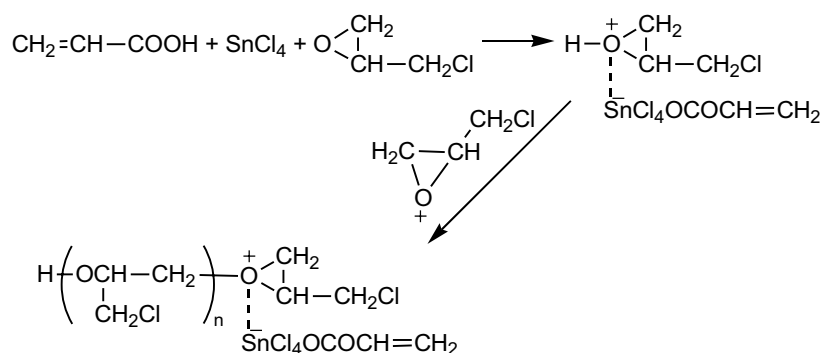


Схема 1

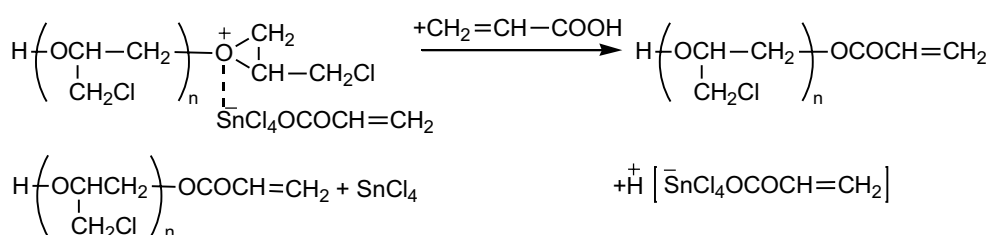


Схема 2

Исходные данные и некоторые свойства олигомеров (ЭХГ – 0,7 моль, Т – 25±1°C; SnCl₄ – 2,5%)
продолжительность – 24 ч

№	Мольное соотношение ЭХГ:АПЦ	АПЦ моль/л	Выход ПСО, %	Бромное число, г Br/100 г	Мольная масса \bar{M}_n	$n_{\text{экс.}}$	d_4^{20}	n_D^{20}
Аллиловый спирт								
1	9:1	10	92,5	27,5	580	9	1,090	1,4536
2	25:1	6,5	95,3	13	1300	21		
3	25:1	4,0	93,5	10,6	1500	25		
4	40:1	2,5	90,5	6,4	2450	42		
5	50:1	2,0	89,4	4,2	3800	64		
6	70:1	1,4	88,5	3,3	4800	80		
Акриловая кислота								
7	5:1	2,0	86,5	22,7	703	5	1,105	1,4546
8	15:1	1,5	80,6	15,8	1010	10		
9	30:1	1,0	84,2	5,8	2700	28		
10	45:1	0,4	89,0	3,9	4100	43		

молекулярная масса олигомеров уменьшается, как в случае АК, так и АС, что свидетельствует об участии ее в передаче цепи.

Для обоих использованных агентов передачи цепи с увеличением продолжительности реакции выход и ММ олигомеров возрастает и примерно к 24 ч достигает практически предельных для данных условий значений. При этом выход олигомера для АС составляет ~88,5–95,3%, а в случае АК ~86,5–89,0%.

С целью получения олигомеров заданной молекулярной массы, изучалась возможность ее регулирования изменением концентрации АК или АС и катализатора. Значения молекулярных масс задавались мольным соотношением мономер:АК или мономер:АС, определяющими коэффициент полимеризации при условии, что состав образую-

щихся олигомеров будет соответствовать исходной смеси (таблица). Установлено, что с увеличением концентрации АК или АС ММ олигомеров уменьшается.

Показано, что кинетика расходования мономера, независимо от типа и концентрации передатчика цепи, описывается уравнением:

$$\ln \frac{M_0}{M} = K C_0 (\alpha t + 1),$$

где M_0 и M – начальная и текущая концентрация мономера; C_0 – начальная концентрация инициатора; t – время; K и α – константы.

Функциональность (f) олигомера по концевым группам зависит от температуры реакции и типа используемого инициатора. Наилучшие ре-

зультаты ($f=1,5-1,7$) достигаются при использовании в качестве инициатора SnCl_4 и температурах от 25^0 до 0^0C .

Синтезированные ПСО представляют собой прозрачные светло-желтого цвета маслообразные или вязкие продукты, хорошо растворимые в органических растворителях, не растворимые в воде.

ИК-спектры олигомеров на основе эпихлоргидрина с акриловой кислотой и аллиловым спиртом представлены на рис. 1 и 2. Структурные изменения контролировали по полосам поглощения, характеризующие акрилатные и алилокси-группы.

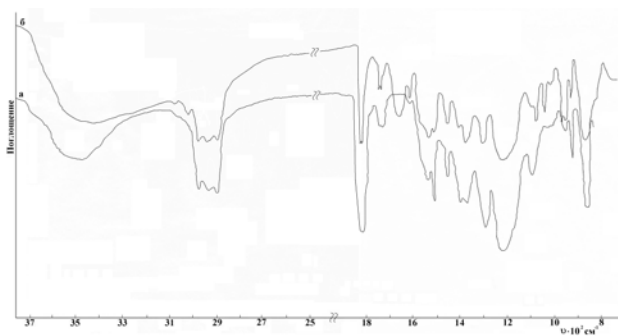


Рис. 1. ИК-спектр олигомеров АЭХГ при $n=5$ (а) и при $n=20$ (б)

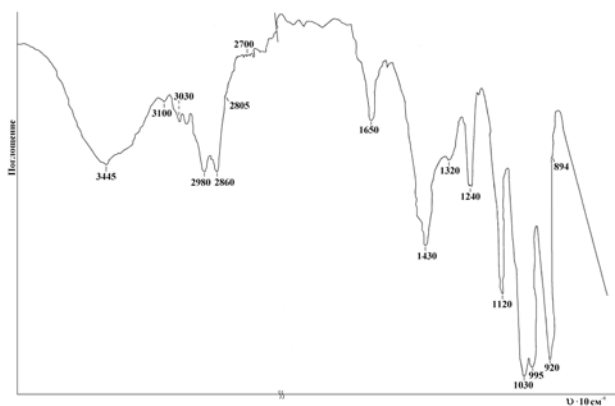


Рис. 2. ИК-спектр моноакрилатолигооксихлорпропиленгликоли (АЛЭХГ)

При исследовании реакции олигомеризации ЭХГ методом ИК-спектроскопии в тонком слое

установлено, что в областях 1550 , 1350 , 1380 и 1100 см^{-1} появляются новые полосы поглощения (на спектре заштрихованы), увеличение или уменьшение пиков, расщепление полосы поглощения 1640 см^{-1} , характеризующая двойную связь, на две полосы — 1660 и 1624 см^{-1} , с течением времени пик 1660 см^{-1} уменьшается, 1624 см^{-1} увеличивается. Далее указаны полосы поглощения (схема 1), характеризующие акрилатные группы в олигомере АЭХГ (рис. 2), [7,8].

Образование сложноэфирных групп при взаимодействии ЭХГ с акриловой кислотой подтверждается данными ИК-спектроскопии. В спектре имеется интенсивная полоса поглощения при 1740 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы в сложном эфире, две полосы в области 1125 и 1280 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы сложноэфирной связи [3].

Алилокси группы в олигомере АЛЭХГ характеризуют полосы поглощения (схема 2, рис. 2).

Наряду с этими в ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения 3030 , 3100 и 3445 см^{-1} , характеризующие $\nu_{\text{CH}=\text{}}$ и ν_{OH} группы соответственно. Кроме того, в спектрах появляются полосы поглощения 710 и 650 см^{-1} , характерные для соответственно валентных и аксиальных колебаний $\text{C}-\text{Cl}$ -связи (рис. 3).

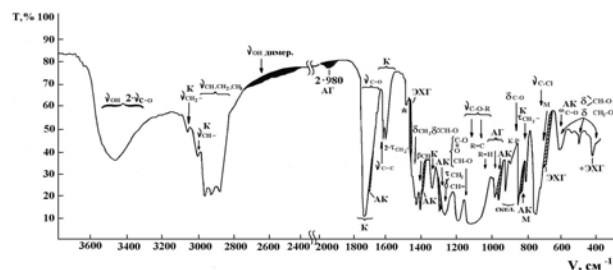


Рис. 3. ИК-спектроскопическое исследование олигомеризации ЭХГ в присутствии АК: ν — валентные колебания;

γ — маятниковые; ω — веерные; τ — крутильные;

β — изгибающая деформация; об — обертон;

δ — различная деформация; АК — акриловая кислота;

АГ — акриловая группа; Кр — катализатор;

М — метиленхлорид; К — концевые колебания

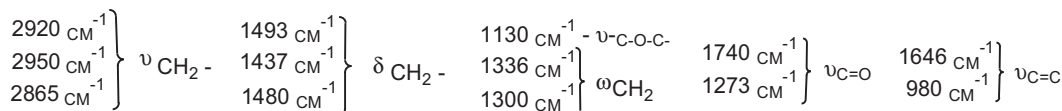


Схема 1

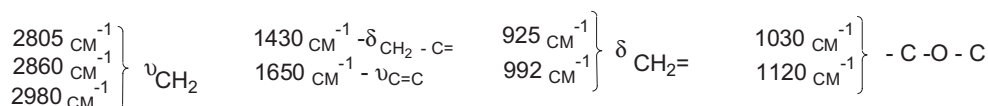


Схема 2

По данным ИК-спектроскопических ОЭХГ исследований установлено, что спектры олигомеров (АЛЭХГ и АЭХГ) сильно отличаются друг от друга, в спектре АЛЭХГ отсутствуют полосы поглощения, характеризующие карбонильные группы (1740 см^{-1} и 1279 см^{-1}).

Дифференциально-термический (ДТГ) и термогравиметрический анализ (ТГ) синтезированных олигомеров на воздухе свидетельствует о их значительной термостойкости.

На кривых ДТА образцов олигомеров с разной молекулярной массой ($n=5$ и $n=20$) при нагревании наблюдается один эндоза эффект при температуре выше 200°C (рис. 4).

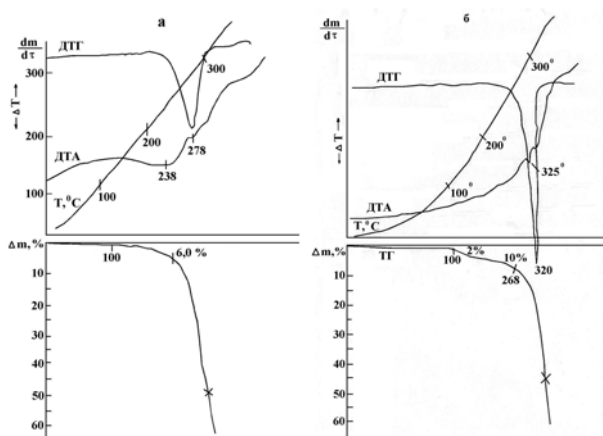


Рис. 4. ДТА — гомополимера АХПГ при:
а — $n=5$; б — $n=20$

На кривых ДТГ и ТГ образцов фиксируется начало потери их массы. Как видно из рисунка при 200°C потеря массы составляет $\sim 6\text{--}10\%$. При дальнейшем повышении температуры выше 300°C наблюдаются деструктивные процессы. Для сравнения представлен ДТА олигомеров пропиленоксида (ПО) с акриловой кислотой (рис. 5).

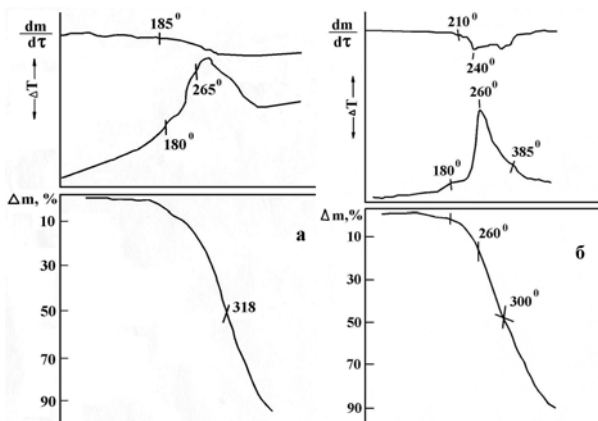


Рис. 5. ДТА олигомера АПГ с молекулярной массой:
а — 600; б — 3000

Как видно из рисунка более высокая термостойкость олигомеров на основе пропиленоксида, (ПО) и акриловой кислоты проявляется при температурах выше 180°C , потери массы при 260°C составляет $\sim 20\%$. ДТА исследования показали, что в случае олигомеров на основе пропиленоксида и акриловой кислоты при нагревании наблюдается экзоэффект, который свидетельствует о протекании окислительных процессов при деструкции.

Таким образом, на основании экспериментальных данных было показано, что путем катионной олигомеризацией эпихлоргидрина в присутствии АК и АС получены ПСО различной молекулярной массы. Наличие функциональных групп в олигомере могут быть использованы для получения полимерных композиционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамедова Э.С., Мамедалиев Г.А.. Получение ПУ на основе стиролсодержащих сополимеров // *Вопр. химии и хим. Технологии.* — 2010. — № 4. — С.45-49.
2. Акриловые олигомеры и материалы на их основе / А.А. Берлин, Г.В. Королев, Т.Я. Кефели, Ю.М. Сивергин Ю.М. — М.: Химия, 1983. — 371 с.
3. Мамедова Э.С., Мамедалиев Г.А. Синтез и исследование некоторых свойств отвержденных стиролсодержащих сополимеров. // *Вопр. химии и хим. Технологии.* — 2010. — № 4. — С.49-54.
4. Мамедова Э.С., Бабаев М.И., Зейналов Н.А. Синтез и структура ПУ покрытий на основе сополимеров моноакрилатолигооксипропиленгликолей со стиролом, в сб. научных трудов: «Ароматические и олефиновые углеводороды и синтезы на их основе // М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1992. — С.99.
5. Penczek F.F., Kubisa Pr., Srmanski P. Activated monomer propagation in cationic polymerization // *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* — 1986. — Vol.3. — P.203-222.
6. Пенчек С.Т., Казанский К.С. Ионная полимеризация гетероциклов // *Высокомолек. соед.* — 1983. — Т.25. — № 7. — С.1347-1369.
7. Белами Л. Инфракрасные спектры молекул: пер. с англ. Ред. Д.Н. Шигорина. — Москва, 1957.
8. Збиндер Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. — М.: Мир, 1966 — 355 с.

Поступила в редакцию 6.10.2011