

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА
ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

КОЖАРСЬКА
ІЛОНА МИХАЙЛІВНА

УДК 541.64.057+678.744.3

**СИНТЕЗ ОЛІГОМЕРНИХ ПЕРОКСИДІВ НА ОСНОВІ СТИРОМАЛО
ТА ВИВЧЕННЯ ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ**

Спеціальність: 02.00.03 - Органічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеню
кандидата хімічних наук

Львів - 1996



00739408 (V)

рукопис.

Робота виконана на кафедрі органічної хімії Державного університету "Львівська політехніка"

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Федорова Владілена Олександрівна

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Ягчин Йосип Йосипович

кандидат хімічних наук, доцент
Каспрук Богдан Іванович

Провідна організація: Державний університет ім. І.Франко (м.Львів)

Захист відбудеться "30" вересня 1996 р. о 15⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 04.06.09 у Державному університеті "Львівська політехніка" за адресою:

290646, Львів-13, пл. Св. Юра 3/4, ауд. 339

З дисертацією можна ознайомитись в науково-технічній бібліотеці Державного університету "Львівська політехніка"

(вул.Професорська, 1)

Автореферат розіслано "15" серпня 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 04.06.09
доктор хімічних наук, професор

Л.С. Чуйко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. За останні роки зростає інтерес до ідеї хімічного перетворення на реакційноздатних полімерах, яка знайшла розвиток та застосування в органічній та біологічній хімії. Перевага цього підходу полягає у відкритті можливості вводити у виробляемі промисловістю реакційноздатні полімери різні групи шляхом хімічного перетворення для надання полімерам цільової функціональності. Цим методом можливо вводити хромофорні та біошідні фрагменти, групи, здатні до ініціювання радикальних процесів. Хімічною модифікацією вихідних полімерних матеріалів можливим є одержання полімерів з заданими властивостями без синтезу поліфункціональних мономерів та подальшою їх переробкою шляхом полімеризації, співполімеризації та співполіконденсації.

Завдяки комплексу цінних властивостей, одним з головних місць в групі дешевих та технологічно простих у виробництві полімерних матеріалів з забезпеченою сировинною базою займають полімери та співполімери стиролу. Широка перспектива відкривається при використанні як полімерної матриці з реакційноздатними групами для регулярного співполімеру стиролу з малеїновим ангідридом-стиромалю.

Стиромаль є зручним для модифікації тим, що в його складі є ангідридні ланки, які дають можливість переводити їх в кислотні, підвищуючи тим самим його розчинність у воді. Крім того, є можливість пришеплювати різні функціональні фрагменти, в тому числі пероксидні, з наданням стиромалю властивостей ініціатора радикального типу, здатного до розвитку співполімеризації мономерів. Передбачається, що пероксидований стиромаль при терморозкладі лабільних пероксидних зв'язків може дати багатоцентрові радикали. Такого типу розгалужені макромолекули, які містять одну чи більшу кількість бокових ланок, можуть бути використані як пероксидовані поверхнево-активні речовини в процесах полімеризації та у якості модифікаторів поверхні.

Проте, в літературних джерелах міститься обмежена кількість інформації про нові методи одержання полімерних поліфункціональних пероксидів, про їх фізико-хімічні властивості та реакційну здатність.

Таким чином, дослідження синтезу та реакційної здатності полімерних поліфункціональних пероксидів являє собою актуальну проблему.

Наукова новизна полягає в розробці наукових основ синтезу олігомерних пероксидів різної будови, розробці методів синтезу модифікованого стиромалю з вмістом різних функціональних груп: алкоксиг-

руп, пероксидних, пероксифірних, біологічно-активних та металів. Вперше одержані полімерні надкислоти з низькоконцентрованою пероксиду водню в безводному середовищі. Наведені дослідження представляють перспективний напрям у хімії синтезу олігомерних сполук, що дозволяє одержувати полімерні та композиційні матеріали з заданим комплексом властивостей.

Практична цінність роботи. Розроблені методи хімічної модифікації полімерів введенням функціональних груп різної природи - пероксидних, алкокси-груп, лужноземельних металів, біологічно-активних фрагментів та ін. - для надання полімерам певних властивостей.

На основі співполімеру стиролу з малеїновим ангідридом одержані поліфункціональні поліпероксида з високою поверхневою активністю, які мають перспективу широкого застосування як емульгаторів-модифікаторів емульсійної полімеризації, створюючи міцний адсорбційний шар та забезпечуючи стійкість емульсії у відсутності додаткових стабілізаторів, а також як ініціаторів суспензійної полімеризації стиролу з високим ступенем перетворення мономеру.

Стиромали, які містять пероксидні та алкокси-групи, можуть бути застосовані як модифікатори клієвних композицій та як в'язучі у деревообробній промисловості.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідалися на науково-технічних конференціях Державного університету "Львівська політехніка" (1991-1995 рр), міжнародній конференції "Полімери на межі фаз" (Львів, 1994), регіональній конференції в органічній хімії у ДУ ім. І. Франко (Львів, 1994).

Публікації. Основний зміст роботи викладений у 3 наукових статтях та 4 тезах Міжнародної та Республіканських конференцій.

Автор захищає:

- наукові основи методів одержання полімерних пероксидів на основі співполімеру стиролу з малеїновим ангідридом шляхом хімічних перетворень на полімерній матриці;
- метод одержання полімерних надкислот на основі співполімеру стиролу з малеїновим ангідридом-стиромало;
- експериментальні дані по синтезу поліпероксидів на основі співполімеру стиролу з малеїновим ангідридом з трет.-бутилперокси-фрагментами та їх властивостями в залежності від умов проведення синтезу;
- експериментальні дані по синтезу поліпероксидів на основі стиromало з трет.-бутилпероксиметильними групами та дані їх поглибленої модифікації;
- експериментальні дані по хімічній модифікації карбоксильних груп

пероксидвмісного стиромалу і одержанню солей з лужноземельними металами Ca, Mg:

- експериментальні дані по випробовуванню синтезованих поліпероксидів як поверхнево-активних ініціаторів в процесах полімеризації сти-ролу.

Об'єм та структура дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, восьми розділів та висновків. Дисертація викладається на 130 сторінках друкованого тексту, містить 9 таблиць та 20 рисунків. Список цитованої літератури складає 127 найменувань.

Внесок автора у розробку наукових результатів, що виносяться на захист, є основним.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Розділ 1. Огляд літератури.

Розглянуті методи синтезу макромалекулярних поліфункціональних пероксидів шляхом полімераналогічних перетворень функціональних груп на полімерних та олігомерних матрицях різної природи.

Обґрунтований вибір методу синтезу поліпероксидів на основі реакційновдатних полімерів, який послужив підставою для проведення досліджень.

Розділ 2. Синтези олігомерних пероксидів на основі сти-ромале.

Наведено експериментальний матеріал по розробці методів модифікації полімерної матриці пероксидами різного типу.

Як полімерний носій, який містить реакційновдатні групи, був обраний регулярний співполімер стиролу з малеїновим ангідридом - стиромаль (СТМ). Використані в реакціях пероксидні реагенти: трет.-бутилгідропероксид ТБГП ((CH₃)₃COOH), трет.-бутилпероксидметанол ТБПМ ((CH₃)₃COOCH₂OH) та пероксид водню різної концентрації.

З метою зміни фізико-хімічних властивостей пероксидних полімерів було проведено більш глибоке їх перетворення ацилюванням вищих спиртів C_nH_{2n+1}OH, де n=1 - 12. Введені також інші функціональні фрагменти та вивчено взаємовплив їх на стійкість пероксидних груп.

Показано, що реакційна здатність СТМ в наведених реакціях залежить від концентрації ангідридних та карбоксильних груп.

Для розробки методик ацилювання стиромалем пероксидів різного типу як модельні були вибрані методики ацилювання пероксидів малеїновим ангідридом.

Досліджено вплив каталізаторів (триетиламіну (TEA), триметилцетиламонійброміду, неорганічної кислоти) на конверсію малеїнового

тосування TEA дало, небажаний ефект - одержання неоднорідного за складом полімеру, частина якого зв'язується з TEA з утворенням солі і стає нерозчинною в умовах проведення синтезу. Сіль була виділена та ідентифікована. Таким чином, в даних умовах TEA відіграє роль модифікатора полімеру, зрушує гомогенність системи та утруднює подальше проведення реакції.

В зв'язку з вищенаведеним, була проведена реакція пероксидів з СТМ без використання каталізатору, оскільки раніше було досліджено, що ацилювання ТБП малеїновим ангідридом є автокаталітичним процесом. Відмова від каталізатору викликала незначне зменшення вмісту активного кисню в кінцевих продуктах. У цих умовах реакція прискорюється як під впливом фрагментів "кислих" пероксидів, так і специфічною дією сусідніх карбоксильних груп, які можуть при взаємодії з ангідридними групами утворювати проміжні нестійкі комплекси, полегшуючи розрив ангідридного циклу.

Одержані сполуки ідентифіковані по кислотному числу (КЧ), вмісту активного кисню та ІЧ- спектрам (таб.1).

Таблиця 1
Характеристика одержаних продуктів

№	Сполука	Кислотне число	Вміст активного кисню, $[O]_{\text{акт.}}$, %мас.	Вихід, % по $[O]_{\text{акт}}$	Частота, cm^{-1}				
					$\nu\text{C=O}$	$\nu\text{C=O}$	$\nu\text{C=O}$	$\nu\text{C=O}$	$\nu\text{-OO-}$
					-O-	-OO-	-O-R	-OH	-C-O-
1	СТМ-ТБП	487	0,96	56	1856 1780	1750	-	1736	872
2	СТМ-ТЕПМ	476	0,99	66	1856 1780	-	1780	1690	920

Одержані стиромалі з пероксидними та пероксидфінними фрагментами - тверді, нерозчинні в неполярних та малополярних розчинниках, що, в свою чергу, є перешкодою для подальшого їх використання. Така зміна розчинності модифікованого пероксидами стиромалу (МСТМ) порівняно з вихідним СТМ, виникає внаслідок збільшення міжмолекулярних контактів між окремими ділянками полімерного ланцюга, а саме за рахунок збільшення кількості карбоксильних груп. Для зміни гідрофільно-ліпофільного балансу, що може вплинути на природу міжмолекулярних взаємодій модифікованої макромолекули, проведена більш поглиблена хімічна модифікація стиромалу введнням вищих спиртів (ВС) загальної формули $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, де $n=1-12$.

Ацилювання вищих спиртів проводилося за схемою (1).

Реакція проходила в безводному діоксані при співвідношенні реагентів СТМ:ВС- 1 (в перерахунку на ангідридні групи):0,5 моль від-

повідно при 323 К на протязі $1,8 \cdot 10^4$ с. Спостерігалось залежність зміни перетворення стиромало від структури спиртів. Так, зі збільшенням молекулярної маси спиртів та при введенні вторинних спиртів перетворення СТМ падає, можливо, внаслідок просторових утруднень.

Підвищення температури ацилювання спирту до 353 К приводить до утворення зшитої структури полімеру, про що свідчить різке погіршення розчинності кінцевого продукту та збільшення характеристичної в'язкості в 4- 6 раз порівняно з модифікацією при меншій температурі.

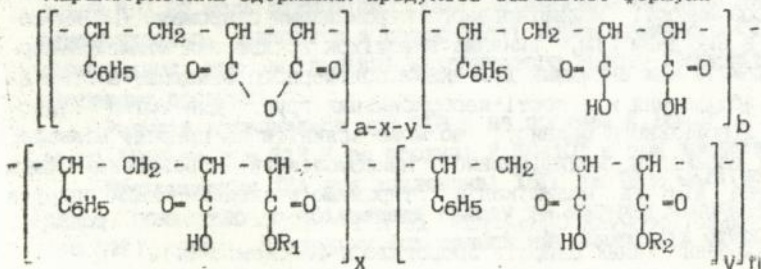
Проведено послідовне ацилювання ВС та пероксидів при співвідношенні реагентів СТМ:ВС:П- 1 (в перерахунку на ангідридні групи):0,5:0,5 моль відповідно в умовах, описаних для ацилювання ТВПІ, ТВІМ та ВС. Показано вплив послідовності ацилювання на вихід кінцевих продуктів. Найбільший вихід спостерігався при введенні спочатку алкокси- груп. При зміні цієї послідовності вміст активного кисню в кінцевих продуктах падає внаслідок алкоголізу пероксидефірних груп.

Показана можливість зміни співвідношення ВС:Пероксид в реакції ацилювання, чим досягалася аміна фізико- хімічних властивостей кінцевого продукту. Підбором співвідношень реагентів одержані модифіковані пероксидвмісні стиромали (МСТМ) з різною розчинністю в малополярних розчинниках. При співвідношенні ВС:П- 1:1 одержаний МСТМ має таку ж розчинність в малополярних розчинниках як і вихідний СТМ. При співвідношенні реагентів ВС:П- 2:1 або 1:2 відповідно розчинність МСТМ значно зменшується.

Довжина вуглеводневого ланцюга спиртів, які введені в макромолекулу стиромало поряд з пероксидами при співвідношенні ВС:П- 1:1, майже не впливає на фізико- хімічні властивості кінцевих продуктів. Проте, більший вихід кінцевих продуктів спостерігався при введенні спиртів С₆- С₇.

Одержані сполуки ідентифіковані по КЧ, вмісту ативного кисню та ІЧ- спектрам (таб. 2,3).

Таблиця 2.
Характеристика одержаних продуктів загальної формули



№	R ₁	R ₂	Кислотне число	Еміст активного кисню, [O] _{акт} , %мас	Вихід, % по [O] _{акт}	Характеристична в'язкість η _в , м ² /кг
10 11 12 13 14 15 16 17	Вихідний стиромаль		549,9	-	-	1.81
	(CH ₃) ₃ COO	-	527,7	0,70	47	2.18
	(CH ₃) ₃ COO	C ₆ H ₁₃	458,3	1,20	80	2.86
	(CH ₃) ₃ COO	C ₇ H ₁₅	458,8	1,26	84	2.88
	(CH ₃) ₃ COO	C ₈ H ₁₇	461,4	1,01	67	4.30
	(CH ₃) ₃ COO	C ₉ H ₁₉	458,8	1,28	85	3.62
	(CH ₃) ₃ COO	C ₁₀ H ₂₁	470,5	1,07	71	4.44
	(CH ₃) ₃ COO	C ₁₁ H ₂₃	464,8	0,95	63	3.60
	(CH ₃) ₃ COO	C ₁₂ H ₂₅	495,2	0,90	60	3.66
	(CH ₃) ₃ COOCH ₂	-	516,3	0,99	66	3.00
	(CH ₃) ₃ COOCH ₂	C ₆ H ₁₃	458,3	1,01	67	3.32
	(CH ₃) ₃ COOCH ₂	C ₇ H ₁₅	441,1	1,20	80	3.69
	(CH ₃) ₃ COOCH ₂	C ₈ H ₁₇	451,6	0,95	63	3.33
	(CH ₃) ₃ COOCH ₂	C ₉ H ₁₉	470,0	0,92	61	2.87
	(CH ₃) ₃ COOCH ₂	C ₁₀ H ₂₁	463,7	0,91	61	2.92
	(CH ₃) ₃ COOCH ₂	C ₁₁ H ₂₃	470,6	0,85	57	2.92
	(CH ₃) ₃ COOCH ₂	C ₁₂ H ₂₅	472,8	0,88	59	2.96

Таблиця 3

№	R ₁	R ₂	Частота, см ⁻¹				
			vC=O	vC=O	vC=O	vC=O	v-OO-
			-O-	-OO-	-O-R	-OH	-C-O-
1	-	C _n H _{2n+1}	1856 1780	-	1730	1695	-
2	OC(CH ₃) ₃	C _n H _{2n+1}	1856 1780	1750	1730	1695	872
3	CH ₂ OOC(CH ₃) ₃	C _n H _{2n+1}	1856 1780	-	1730 1735	1695	920

Вивчена реакція ацилювання пероксиду водню стиромалем з одержанням полігідропероксиацилів (полінадкислот). Розроблений метод одержання полінадкислот за використанням в реакції концентрованого (78%) пероксиду водню. Синтез проводили в гетерогеній фазі в присутності бензолу при співвідношенні реагентів СТМ:Н₂О₂:Н₂SO₄=1:0,6:0,03. Реакція каталізується концентрованими мінеральними кислотами Н₂SO₄ або Н₃PO₄. При цьому за 1,8·10⁴ с при 293 К одержаний стиромаль з вмістом надкислотних груп (СТМНК) 1,5% мас.

Реакція ацилювання Н₂О₂ описується схемою (1).

Встановлено, що на вихід кінцевого продукту впливає ступінь розведення реакційної суміші розчинником, природа розчинника, а також вміст ангідридних груп у вихідному стиромалі. Так, при розведенні бензолом реакційної суміші або при заміні бензолу на діоксан вихід продукту значно знижується (таб.4). Крім того, збільшення

вмісту карбоксильних груп з 13% до 33% значно зменшує реакційну здатність стирмалою в реакції з H_2O_2 за рахунок зменшення імовірності доступу пероксиду водню до більш реакційноздатних ангідридних груп.

Вивчено вплив концентрації пероксиду водню на вихід СТМНК. Встановлено, що використання в синтезі 25% водного розчину H_2O_2 знижує вихід СТМНК, що пояснюється розвитком інших напрямів реакції, а саме взаємодію H_2O як нуклеофільного реагенту з ангідридними фрагментами.

Подальші синтези полінакислот проводилися у безводному середовищі в низькоконцентрованим пероксидом водню. Розроблений метод подан на патентування.

Встановлено, що поряд з надкислотними фрагментами при взаємодії H_2O_2 з СТМ не утворюються пероксіяцильні групи.

Одержані СТМНК ідентифіковано по КЧ, по вмісту активного кисню та ІЧ- спектрами (таб.5).

Таблиця 5.

Характеристика стирмалою пероксишованого H_2O_2 (СТМ-НК)

	Кислотне число	Вміст активного кисню, [O]акт, %мас по надкислотним групам	Вихід, % по [O]акт	Частота, cm^{-1}			
				$\nu C=O$	$\nu C=O$	$\nu C=O$	$\nu -OO-$
				-O-	-OO-	-OH	
1 в бензолі	480,1	1,49	74,5				
2 в діоксані	493,2	0,60	30,0	1780	1725	1710	860
3 H_2O_2 в орг. розч.	484,7	0,94	47,0	1856			

Можливість надання СТМ певних властивостей показана також введенням біологічно-активного фрагменту поряд з пероксидними в одержаннім слігомеру, який може бути прищепленим до будь-якого полімеру. Біологічно-активною складовою був обрани 2-п-амінобензолсульфамідотіазол (АВСТ), який описаний в літературі як ефективний сульфаніламідний препарат антимікробної дії. АВСТ має у своєму складі реакційноздатну первинну аміну групу, яка реагує з ангідридними циклами СТМ за схемою (1).

Імовірно, що в першу чергу утворюється перехідний комплекс АВСТ за участю двох карбоксильних груп і ангідридного циклу, судячи за даними потенціометричного титрування.

Розроблена методика послідовного ацилювання АВСТ та пероксидів при співвідношенні реагентів СТМ: АВСТ: П- 1:0,9:0,9 моль відповідно при температурі ацилювання АВСТ 323 К на протязі $1,8 \cdot 10^4$ с та при вищевказаних умовах ацилювання пероксидів ТБП та

ТВПМ.

Показано, що вихід кінцевого продукту є значно більшим при ацилюванні в першу чергу АВСТ, що пояснюється, на наш погляд, каталітичною дією одержаного продукту або АВСТ.

Одержані продукти ідентифіковані по КЧ, вмісту активного кисню та ІЧ-спектрам (таб.6).

Таблиця 6
Характеристика одержаних продуктів

№	Сполука	Кис-лотне число	Вміст активного кисню, [O] _{акт.} %мас.	Вихід, % по [O] _{акт.}	Частота, см ⁻¹				
					νC-O	νC-O	νC-O	νC-O	ν-OO-
					-O-	-OO-	-O-R	-OH	-C-O-
1	СТМ- - АВСТ	498	-	-	1856 1780	-	1640 1524	1740	-
2	СТМ-ТВП - АВСТ	450	2,3	76,7	1856 1780	1750	1640 1528	1695	872
3	СТМ-ТВПМ - АВСТ	476	2,9	96,7	1856 1780	-	1640 1524 1730	1700	920

Відомо, що карбоксильні групи є менш реакційноздатними в реакціях ацилювання, ніж ангідридні. Тому, всі наведені реакції СТМ проходять з розкриттям ангідридних циклів, введенням, таким чином, нових фрагментів та збільшенням кількості карбоксильних груп.

Реакції карбоксильних груп пероксидвмісного СТМ з карбонатами та гідроксидами лужноземельних металів вивчалися в безводному середовищі. Встановлено, що в наведених умовах СТМ з пероксидними фрагментами не реагує з CaCO₃ та MgCO₃. Реакція проходить в водно-органічних сумішах в співвідношенні компонентів 1:10 відповідно з утворенням хімічного зв'язку на поверхні карбонатів.

Реакції пероксидвмісного СТМ з Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Al(OH)₃ проводили в діоксані або ДМФА в співвідношенні реагентів МСТМ:М(OH)₂-1 (в перерахунку на карбоксильні групи):1 при 293 - 313 К та протяві 600 с з утворенням проворого гелю, який являє собою сіть СТМ, де дві карбоксильні групи зв'язані з іоном металу.

Умови модифікації карбоксильних груп не залежать від природи пероксидних фрагментів, введених в СТМ.

Встановлено, що МСТМ не реагує з Al(OH)₃ як у безводних, так і водно-органічних середовищах.

Одержані солі ідентифіковані по зміні кількості вільних карбоксильних груп, по вмісту активного кисню та по вмісту іонів металів Ca²⁺ та Mg²⁺ реакціями з оксалатом амонію та п-нітробензолазорворцином.

Розділ 3. ІЧ- характеристика синтезованих сполук.

Синтезовані поліпероксиди з різною будовою пероксидної групи ідентифіковані по характеристичним смугам карбонільного поглинання в ІЧ- спектрах методом співставлення спектральних характеристик вихідного та модифікованого стиромалу.

Модифікований ТБП стиромаль (СТМ- ТБП) ідентифікований по характеристичному дублету карбонільного поглинання $1750, 1736 \text{ см}^{-1}$. Смуга 1750 см^{-1} віднесена до валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ в пероксифірній групі, що відповідає даним по дослідженню монотрет.- бутилпероксималеїнату. Смуга 1736 см^{-1} віднесена до коливань $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильній групі.

Для стиромалу, який модифікований ТБМ, виділена смуга 1736 см^{-1} карбонільного поглинання, яка відповідає коливанню $\text{C}=\text{O}$ у складноєфірному фрагменті, оскільки пероксидна група у цьому випадку безпосередньо не зв'язана з $\text{C}=\text{O}$ - групою. Додаткова характеристика наявності пероксидного фрагменту в наведених поліпероксидах проводилася по смугам поглинання трет.- бутоксигрупи в межах 920 см^{-1} , а також по малоінтенсивній смузі поглинання пероксидним зв'язком в межах 820 см^{-1} .

При модифікації СТМ вищими спиртами спостерігається розщеплення смуги карбонільного поглинання $1730, 1695 \text{ см}^{-1}$, що відповідає моноаміченим кислотним фрагментам з вмістом складноєфірних угруповувань. Смуга з частотою 1730 см^{-1} віднесена до коливань $\text{C}=\text{O}$ у фрагменті - $\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}$.

Для стиромалу з вмістом надкислотних груп характеристичний дублет виділений в межах $1725, 1710 \text{ см}^{-1}$. Смуга 1725 см^{-1} віднесена до коливань $\text{C}=\text{O}$ у фрагменті - $\text{C}(\text{O})-\text{OON}$, що відповідає аналогічному поглинанню у монопероксибурштиновій кислоті 1724 см^{-1} . Пероксидний зв'язок може бути охарактеризований смугою 860 см^{-1} .

Ідентифікація амідного зв'язку у стиромалі з вмістом пероксидних та АВСТ- фрагментів проводилася дублетом смуг $1640, 1524 \text{ см}^{-1}$, поряд з яким виділені смуги, що характеризують наявність ТБМ, ТБП- фрагментів 1730 см^{-1} та 1750 см^{-1} відповідно.

Таким чином, для ідентифікації складних моноєфірів модифікованого стиромалу можна запропонувати дублет характеристичних смуг валентних коливань карбонільної групи в межах $1750 - 1690 \text{ см}^{-1}$.

Розділ 3. Характеристика термічної стійкості синтезованих сполук.

Наведена характеристика термічної стійкості монотрет.-бутилпероксиметилового ефіру малеїнової кислоти (МТБПМемК) і полімерних

пероксидів на основі стиромале- СТМ- ТБПМ, СТМ- ТБПМ-Гелт.сп., СТМТБПМ- п- АВСТ- що містять, аналогічно МТБПМемК, пероксидні ТБПМ-групи. Як показали результати досліджень, термічна стабільність вказаних груп як в складі мономеру МТБПМемК, так і на полімерній матриці (СТМ-ТБПМ) є однаковою. Крім того, спостерігалось, що при введенні в пероксидвмісний СТМ 1% мас інших функціональних фрагментів (алюокси-, біологічно-активних) стійкість -ОО- груп також не змінюється.

Таблиця 7

Результати математичної обробки кривих термічного аналізу

Сполука	T, K	K*10 ⁻³ , C	Ea, кДж/моль
1. МТБПМемК	329	0,005	105,1
	340	0,020	
	346	0,031	
	352	0,044	
	407	0,28	
2. СТМ- ТБПМ	427	1,77	115,3
	437	2,64	
	447	6,45	
	421	0,73	
	431	1,31	
3. СТМ-ТБПМ-BC	441	1,98	113,4
	461	6,72	
	421	0,66	
	431	1,29	
	441	1,96	
4. СТМ-ТБПМ- -п-АВСТ	461	8,63	113,7
	421	0,66	
	431	1,29	
	441	1,96	
	461	8,63	

Розділ 4. Ідентифікація одержаних сполук методом потенціометричного титрування.

Розроблена методика ідентифікації модифікованого стиромале, а також його мономерного аналога- бурштинової кислоти та її похідних (солей з лужноземельними металами та монопероксибурштинової кислоти), методом потенціометричного титрування в середовищі змішаного розчинника. Показана можливість роздільного титрування перших, других карбоксильних та ангідридних груп СТМ та МСТМ в середовищі водного ДМФА в співвідношенні ДМФА:Н₂O- 10:1 відповідно. Знайдені межі титрування функціональних груп: перших карбоксильних при рН- 7,5-10,5; других карбоксильних при рН- 10,7- 11,7; ангідридних при рН- 12,0- 17,0.

Наведена формула розрахунку співвідношення ланок стиролу (СТ) та малеїнового ангідриду (МА) в вихідному СТМ, виходячи з результатів потенціометричного визначення кислотного числа (КЧ_с) по точці нейтралізації ангідридних груп:

$$MA/CT = KЧ_с * 0,000928 / (1 - KЧ_с / 1144,4).$$

Розділ 6. Характеристика поверхневого натягу та характеристичної в'язкості розчинів модифікованого стиромалею.

Досліджена характеристична в'язкість 1%-их розчинів МСТМ в ДМФА. Спостерігалось зміна значень $\eta_{\text{хар}}$ по мірі модифікації стиромалею, що відбувається як внаслідок збільшення молекулярної маси, так і виникнення нових міжмолекулярних контактів (таб.2).

Досліджена поверхнева активність 1%-их розчинів синтезованих поліпероксидів в ДМФА. Спостерігалось, що по відношенню до чистого ДМФА МСТМ є поверхнево інактивними. Імовірно, це пояснюється наявністю сильних міжмолекулярних зв'язків як між молекулами олігомеру, так і між молекулами олігомеру та самого розчинника.

Визначена поверхнева активність МСТМ на межі вода-повітря з допомогою ваги Ленгмюра-Блонджета. Низькі значення площі, яку займає молекула СТМ на межі розділу фаз (5Å^2) свідчить про те, що молекула МСТМ утворює щільний адсорбційний шар з високою міцністю. Є можливим вважати, що міцність цього адсорбційного шару на межі розділу фаз буде забезпечувати стійкість емульсій та суспензій, які можуть бути одержані в їх присутності.

Розділ 7. Характеристика ініціючої здатності модифікованих стиромалею.

Ініціююча активність модифікованих пероксидами стиромалею вивчалася при полімеризації стиролу в гетерогеній системі. Концентрація МСТМ складала 1% мас з розрахунку на мономер.

Показано, що в їх присутності полімеризація мономерів проходить до високих ступенів перетворення. Кінетичні криві конверсії мономеру мають типовий вид для гетерофазної полімеризації. Швидкість полімеризації відповідає значенням, які характерні для суспензійної полімеризації, а розмір частинок суспензії, який становить 0,1-0,2 мкм, та молекулярна маса полімерів ($>2 \times 10^6$) більш характерні емульсійному типу полімеризації.

Показано, що на відміну від інших ініціаторів, які використовуються з ПАР для надання частинкам суспензії стійкості, модифікований СТМ забезпечує необхідну стійкість у відсутності додаткових стабілізаторів.

Найкращі результати з всієї серії вивчених модифікованих пероксидами та спиртами C_6-C_8 стиромалею дала модифікація гептиловим спиртом та ТЕГП. В цьому випадку відмічено утворення стійкої суспензії, висока ступінь перетворення стиролу (100%), висока молекулярна маса полімеру (2,4 млн). З збільшенням довжини вуглеводневого радикалу спиртів, які вводилися в СТМ, ступінь конверсії мономеру

падає, що пов'язано, імовірно, з зміною конформаційного стану макромолекул та виникненням просторових утруднень.

Показано, що при використанні СТМ з пероксидними групами ТБПМ одержуються менш стійкі суспензії з мікрокоагулятом та молекулярна маса одержаного полістиролу падає до 1,4 млн. Цікаво відмітити, що при використанні СТМ, модифікованого ТБПМ з ТГА, ступінь конверсії стирулу досягає 100%, а полімер, одержаний в цих умовах, має найбільшу молекулярну масу 2,9 млн.

Відмічено, що розподіл частинок по розмірах є достатньо широким, проте, середній діаметр частинок суспензії складає 0,2 мкм. Такий невеликий розмір частинок говорить про те, що пероксидовані стиромали добре знижують міжфазний натяг, що приводить до інтенсивного подрібнення крапель мономеру. Механізм ініціювання є більш подібним на емульсійний.

Таким чином, одержані модифіковані пероксидами та іншими функціональними групами стиромали можливо віднести до поверхнево-активних ініціаторів.

ВИСНОВКИ

1. Розроблена методика ацилювання стиромалем пероксидів різного типу. Визначено оптимальну кількість пероксидного фрагменту, нанесеного на полімерну матрицю. Показано доцільність проведення синтезу без каталізатора.

2. Здійснена поглиблена модифікація пероксидвмісного стиромалу вищими спиртами загальної формули $C_nH_{2n+1}OH$, де $n = 6-12$. Показано вплив алкоксильних груп, що вводилися в систему, на фізико-хімічні властивості кінцевого продукту. Показано вплив співвідношення модифікаторів та послідовність їх введення на вихід кінцевого продукту.

3. Розроблена методика одержання полімерної надкислоти на основі стиромалу в безводних умовах з використанням низькоконцентрованих розчинів пероксиду водню. Доведено, що в цих умовах переважно утворюються гідропероксиацільні фрагменти.

4. Розроблена методика ацилювання стиромалем ароматичних амінів на прикладі 2-*p*-амінобензолсульфамідотіазолу. Показано, що реакція проходить через утворення проміжних комплексів складної структури. Проведено сумісне ацилювання 2-*p*-амінобензолсульфамідотіазолу з трет.-бутилгідропероксидом та трет.-бутилпероксиметанолом. Показано каталітичний вплив ацильованого аміну в реакції пероксидів з стиромалем.

5. Розроблена методика одержання кальцієвих та магнієвих солей пероксидвмісного стиромалу в умовах безводного та водно-органічного середовищ. Показано, що наявність в молекулі пероксидвмісного

стиромало іонів лужноземельних металів не впливає на стійкість пероксидних фрагментів. Проведена ідентифікація одержаних продуктів.

6. Розроблена методика ідентифікації модифікованого стиромало методом потенціометричного титрування в водно-органічному середовищі.

Наведена характеристика термічної стійкості окремих полімерних пероксидів дериватографічним методом. Показано, що термічна стабільність пероксидних груп однієї природи є однаковою як в складі мономеру, так і на полімерній матриці.

8. Досліджена ініціююча здатність модифікованого стиромало в процесі суспензійної полімеризації стиrolу. Суспензії, які одержані в присутності модифікованого стиромало, характеризуються високим ступенем конверсії стиrolу, високою молекулярною масою та малим діаметром частинок. Показано, що модифікований стиромаль забезпечує необхідну стійкість полімерних суспензій при відсутності додаткових стабілізаторів.

Основний зміст дисертації викладено в наступних публікаціях:

1. Федорова В.О., Селіванова І.М. Синтез моноетер.-бутилпероксиметилового ефіру малеїнової кислоти // Вісник ДУ ЛП. Хімія, технологія речовин та їх застосування.-Львів: ДУ ЛП, 1994.- №276.- с.41-43.

2. Федорова В.О., Селіванова І.М. Синтези поліфункціональних пероксидів // ДАН України.- 1995.- № 10.- с.113-116.

3. Phedorova V., Selivanova I. The peroxyinitiators synthesis of copolymer styrene with maleic anhydride for surface modification. Полімери на поверхні розділу фаз.: Тез. допов. наук. конф.- Львів, 1994.- с. 90.

4. Phedorova V.O., Gritskova I., Selivanova I., Darlian K. Modified copolymers of styrene and maleic anhydride- surface active initiators, emulgators and modifiers. Полімери на поверхні розділу фаз.: Тез. допов. наук. конф.- Львів, 1994.- с. 87.

5. Федорова В.О., Селіванова І.М., Ткачук В.О. Синтез поліфункціональних олігомерних пероксидів. Проблеми органічного синтезу.: Тез. допов. наук. конф.- Львів, 1994.- с. 11- 12.

6. Ткачук В., Федорова В., Чуйко Л., Селіванова І. Синтез біологічно-активних полімерів. Перспективи розвитку промисловості пластмас в Україні.: Тез. допов. наук. конф.- Львів, 1995.- с. 80.

7. Федорова В.О., Селіванова І.М. Хімічні перетворення на полімерній матриці//ДАН України.-1996.-№ 11.-с. (в друці).

SUMMARY

Kozharska I.M. Oligomeric peroxides synthesis on the basis of the copolymer styrene with maleic anhydride and the stading of their properties.

Dissertation for scientific degree of Candidate of Chemical Sciences on speciality 02.00.03 - Organic Chemistry, - State University "Lviv Polytechnic", Lviv, 1996.

7 scientific works containing the results of investigation of the polyfunctional polyperoxides synthesis on the basis of the copolymer styrene with maleic anhydride by the polymeranalogous transformation. Possibility of the functional groups introduction of different nature in initial polymeric matrix was shown. Advisability of the synthesis carrying out without using of catalisator was shown. Influence of introdused groups on the physical- chemical properties of final products was shown. Effective method of production of polyperacids on the basis of copolymer styrene with maleic anhydride with using of low concentrated peroxide of hydrogen was proposed. The routes of application synthesised compounds were shown.

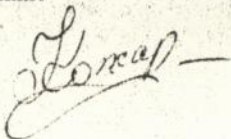
АННОТАЦИЯ

Кожарская И.М. Синтез олигомерных пероксидов на основе стиромалея и изучение их физико- химических свойств.

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия, Государственный университет "Львовская политехника", Львов, 1996.

Защищает 7 работ, которые содержат результаты исследований по синтезу полифункциональных полипероксидов на основе сополимера стирола с малеиновым ангидридом (стиромалея) путем полимераналогичных превращений. Показано возможность введения функциональных групп разной природы в исходную полимерную матрицу. Показано целесообразность проведения синтезов без использования катализатора. Показано влияние введенных групп на физико- химические свойства конечных продуктов. Предложен эффективный метод получения полимерной надкислоты на основе стиромалея с использованием низкопроцентного пероксида водорода. Приведены пути практического использования синтезированных соединений.

Ключові слова: стиромаль, поліфункціональні пероксиди, полімераналогічні перетворення.



Підп. до друку 05.07.96 Формат 60 x 84 1/16 Папір 84гс Друк офсетний
Умовн. друк. арк. Обл. вид. арк. Зам. № 270 Тираж 100

Віддруковано у виробничо-поліграфічному відділі Льв ЦНТЕ!

438179

AB 35.417