

Аналитическая химия органических перекисных соединений. – М., 1978. 7. Вольнов И.И. *Перекисные соединения щелочных и щелочно-земельных металлов.* – М., 1980. 8. Черонис Н.Д., Ма Т.С. *Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа.* – М., 1973.

УДК 547.538

О.С. Канищев, А.М. Когут, О.І. Гевусь, С.А. Воронов
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

СИНТЕЗ ПОЛІЕТИЛЕНОКСИДНИХ МАКРОМОНОМЕРІВ

© Канищев О.С., Когут А.М., Гевусь О.І., Воронов С.А., 2002

Синтезовано нові малеїнатні поверхнево-активні макромономери на основі поліетиленгліколю.

New maleic surface-active macromonomers based on poly(ethylene glycol) were synthesized.

Розширення напрямків використання та підвищення вимог до властивостей полімерних колоїдних систем і композиційних матеріалів на їх основі стимулювали інтенсивний розвиток досліджень у галузі поверхнево-активних мономерів (пармерів). Відомо, що використання пармерів у процесах емульсійної або дисперсійної полімеризації дає змогу одержувати полімерні колоїдні системи, стабільні в широкому діапазоні рН і температур, у яких ПАР прищеплена до поверхні латексної частинки [1, 2]. На основі таких латексів формуються полімерні плівки з покращеними адгезією, водостійкістю, антикорозійними властивостями. Також відомо, що малеїнатні пармери мають ряд переваг над іншими поверхнево-активними мономерами. Вони не гомополімеризуються [3], а це означає, що вони не утворюють водорозчинних полімерів (полімил) у водній фазі [4]. Естери малеїнової кислоти досить широко використовуються в емульсійній полімеризації [5] і мають високу реакційну здатність [6]. У зв'язку з цим актуальними є дослідження, спрямовані на розроблення методів синтезу нових малеїнатних поверхнево-активних мономерів з високою молекулярною масою (макромономерів), зокрема поліетиленоксидних.

Тому завданням цієї роботи є розроблення методів синтезу несиметричних малеїнатів, які містять алкільні та поліетиленоксидні замісники різної довжини, і вивчення їх поверхнево-активних властивостей. Ці сполуки привернули нашу увагу тому, що їх фізико-хімічні властивості, зокрема розчинність, поверхневу активність, можна варіювати у широких межах зміною довжини алкільного та поліетиленоксидного фрагментів.

Взаємодією малеїнового ангідриду з *n*-алканами C₄–C₁₆ отримували моноалкілмалеїнати (**1 а-с**), обробкою яких тіонілхлоридом синтезували хлорангідриди відповідних моноестерів малеїнової кислоти (**2 а-с**). Мольне співвідношення

Сполуки (**3 а-с**, **4 а-с**) проявляють поверхнево-активні властивості, знижуючи поверхневий натяг на межі водний розчин – повітря до 35 – 40 мН/м у точках, що відповідають критичним концентраціям міцелоутворення.

Макромонмери (**3 а-с**, **4 а-с**) здатні кополімеризуватись з іншими мономерами з утворенням олігомерів, які містять поліетиленоксидні фрагменти як бокові відгалуження основного ланцюга.

Експериментальна частина

Вихідні моноалкілмалеїнати (**1 а-с**) отримували при взаємодії еквімолярної кількості спирту і малеїнового ангідриду за відомими методиками [7, 8].

Хлорангідриди моноалкілмалеїнатів (2 а-с). До 0,12-0,15 моль тіонілхлориду краплями доливають при перемішуванні 0,10 моль моноалкілмалеїнату (**1 а-б**) або розчину моноалкілмалеїнату (**1 с**) у 400 мл сухого бензену. Реакційну суміш нагрівають на водяній бані (50 – 80°C) до припинення виділення HCl і SO₂, потім відганяють надлишок тіонілхлориду (і бензен) у вакуумі. Хлорангідриди моноалкілмалеїнатів використовували далі без додаткового очищення.

Макромонмери (3 а-с, 4 а-с). До суміші 0,08 моль поліетиленгліколю, бензену (об'ємне співвідношення ПЕГ: бензен 1 : 1) і 0,021 моль триетиламіну при перемішуванні і температурі 5°C краплями додають хлорангідрид моноалкілмалеїнату (**2 а-б**) або розчин хлорангідриду (**2 с**) у сухому бензені (масове співвідношення хлорангідрид : бензен 1 : 4). Після додавання всієї кількості хлорангідриду реакційну масу перемішують при температурі 5°C ще протягом 5 год і залишають при кімнатній температурі на 12 год. Відфільтровують триетиламонійгидрохлорид, що утворився. З фільтрату відганяють бензен. У скляний реактор з кожухом і краном нижнього спуску, оснащений механічною мішалкою і зворотним холодильником, завантажують 25 г кубового залишку, додають 50 мл води і при перемішуванні нагрівають до 80°C подачею гарячої води в кожух реактора. До суміші додають 25 мл бутанону і при енергійному перемішуванні її протягом 30 хв екстрагують макромонмер, після чого перемішування припиняють, відділяють органічну фазу від водної і з останньої екстрагують макромонмер бутаномом ще 4 рази по 25 мл. Органічні шари об'єднують, відганяють бутанон.

Методи аналізу

Кислотне число моноалкілмалеїнатів (**1 а-с**) визначали титруванням їх ацетонових розчинів 0,1 н. розчином КОН у присутності фенолфталеїну. Гідроксильне число макромонмерів (**3 а-с**, **4 а-с**) визначали методом ацетилювання оцтовим ангідридом у піридині, каталізованим перхлоратною кислотою [9]. ІЧ-спектри знімали в тонкій плівці речовини на спектрофотометрі "Specord M-80". ПМР-спектри знімали на спектрометрі "Brucker" з робочою частотою 300 МГц (внутрішній стандарт – гексаметилдисилоксан).

Характеристика макромономерів

Макромономер		Вихід, %	d_4^{20}	n_D^{20}	Знайдено			Обчислено		
Alk	n				С, %	Н, %	ГЧ	С, %	Н, %	ГЧ
C ₄ H ₉	6.4	88	1.1559	1.4682	54.05	8.42	115.0	55.01	8.35	123.5
C ₄ H ₉	13.2	87	1.1267	1.4691	54.67	8.75	62.2	54.82	8.67	74.4
C ₇ H ₁₅	6.4	73	1.1035	1.4658	57.22	8.83	94.6	57.61	8.86	113.0
C ₇ H ₁₅	13.2	82	1.1084	1.4672	55.80	8.87	59.6	56.45	8.97	70.5
C ₁₆ H ₃₃	6.4	65	-	-	62.84	9.96	80.9	63.29	9.98	90.1
C ₁₆ H ₃₃	13.2	80	-	-	60.82	9.80	52.7	60.44	9.71	60.8

Ця робота була частково підтримана Науково-технологічним центром в Україні, грант № 1447.

1. Guyot A., Tauer K. // *Adv. Polym. Sci.* – 1994, – 111, P. – 43 – 65. 2. Capek I. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2000. – 88. – P. 295 – 357. 3. Busfield W.K., Jenkins I.D., Heiland K. // *Eur. Polym. J.* – 1994. – 30. – (11). – P. 1259. 4. Guillaume J.L., Pichot C., Guillot J. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 1990. – 28. – P. – 137. 5. Guyot A., Goux A. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1997. – 65. P. 2289. 6. S.Schoonbrood H.A., M.Asua J. // *Macromolecules.* – 1997. – 30. – P. 6034. 7. Торопцева А.М., Белгородская К.Р., Бондаренко В.М. *Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.* – Л.: Химия, 1972. – 416 с. 8. Nataïde T., Zicmanis A., Monnet C., Guyot A. // *Polym. Bull.* – 1994. – 33. – P. 133. 9. Сигуа С., Ханна Дж.Г. *Количественный анализ по функциональным группам.* – М.: Химия, 1983. – 672 с.