



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 56799

(13) A

(51) 7 C08F2/06, C08F2/38, C07C409/16,
C08F4/04МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ТЕЛЕХЕЛАТНИХ ПОЛІМЕРІВ З РІЗНИМИ КІНЦЕВИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ

1

2

(21) 2002097504

(22) 17 09 2002

(24) 15 05 2003

(46) 15 05 2003, Бюл. №5, 2003 р.

(72) Братичак Михайло Миколайович, Самарик Володимир Ярославович, Варваренко Сергій Миколайович, Ройтер Юрій Володимирович, Носова Наталя Геріанівна, Заіченко Олександр Сергійович, Бростов Вгольд, US

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

(57) Спосіб отримання телехелатних полімерів з різними кінцевими функціональними групами, що включає полімеризацію мономера в органічному розчиннику з використанням ініціатора полімеризації та агента обриву ланцюга, який відрізняється тим, що як мономер використовують сполуку вінілового ряду, наприклад вінілацетат, як ініціатор полімеризації - епоксидовмісну сполуку, наприклад (2,3-епоксипропоксид)[4,4'-азо-біс(4-ціанпентаноат)], як органічний розчинник та агент обриву ланцюга - пероксидовмісну сполуку, наприклад монопероксин

Винахід належить до галузі органічних високомолекулярних сполук, які одержуються реакціями за участю тільки ненасичених зв'язків вуглець-вуглець, а саме, до синтезу полімерів в органічному розчиннику - пероксидному агенті обриву ланцюга при ініціюванні азо-сполукою, які містять в своєму складі гетерофункціональні кінцеві пероксидну та епоксидну групи та які можуть бути використані для отримання полімерів з різними кінцевими групами, однією з яких буде пероксидна, отримання блок-кополімерів, модифікації поверхонь, структурування та для створення клейових композицій

Відомий спосіб отримання телехелатних полімерів з різними кінцевими функціональними групами полімеризацією мономера в органічному розчиннику з використанням ініціатора полімеризації та агента обриву ланцюга [Патент США 5,483,008, 1996]. Як ініціатор використовують біс(триметилсиліл)амід калію, як агент обриву ланцюга - електрофільний носій другої функціональної групи, наприклад, галогеновмісної, а в якості мономера - етиленоксид

Однак такий спосіб обмежується набором мономерів, які здатні полімеризуватися за іонним механізмом, передбачає проведення процесу при низьких температурах (-80°C) при забезпеченні високої чистоти реагентів та герметичності обладнання

В основу винаходу поставлено завдання ство-

рення способу отримання телехелатних полімерів з різними кінцевими функціональними групами, у якому використання нового ініціатора та агента обриву ланцюга забезпечило б здійснення процесу полімеризації за вільнорадикальним механізмом та дозволило б проводити його при технологічно легко досяжних температурах, наприклад 70°C, та використанні реагентів технічної чистоти

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі отримання телехелатних полімерів з різними кінцевими функціональними групами полімеризацією мономера в органічному розчиннику з використанням ініціатора полімеризації та агента обриву ланцюга, згідно з винаходом, як мономер використовують сполуку вінілового ряду, наприклад, вінілацетат, як ініціатор полімеризації - епоксидовмісну сполуку, наприклад, (2,3-епоксипропоксид)[4,4'-азо-біс(4-ціанпентаноат)] (ДЕПАЗП), як органічний розчинник та агент обриву ланцюга - пероксидовмісну сполуку, наприклад, монопероксин (МП)

Використання як мономера сполук вінілового ряду, наприклад, вінілацетату, який має здатність полімеризуватися за радикальним механізмом, а утворені за їх участю макрорадикали є активними в реакціях передачі ланцюга та рекомбінації, дозволяє вводити низькомолекулярні радикали в якості кінцевих фрагментів та отримувати полімерні матеріали, макромолекули яких мають дві різні

(13) A

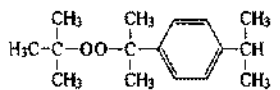
(11) 56799

(19) UA

кінцеві функціональні групи - епоксидну та пероксидну

Використання епоксидовмісних ініціаторів типу ДЕПАЗП, в склад яких одночасно входять діазо- та епоксид- групи, дозволяє ініціювати процес вільнорадикальної полімеризації та забезпечувати включення до складу отримуваних полімерів фрагмента ініціатора, як першої кінцевої функціональної (епоксидної) групи, що забезпечує можливість перетворення останніх на інші функціональні групи проведення хімічних реакцій

Використання в якості агента обриву ланцюга та розчинника пероксидовмісних сполук, наприклад, МП структурної формули



які завдяки наявності одного активного центра передачі кінетичного ланцюга (ізопропільний СН) здатні входити в структуру макромолекул полімерів у результаті реакцій передачі та обриву кінетичного ланцюга, дозволяє отримувати полімери з різними кінцевими функціональними групами, однією з яких є пероксидна група

Використання пероксидних сполук і, зокрема, технологічно безпечного МП в якості органічного розчинника дозволяє усунути конкурентний вплив молекул інших органічних розчинників в реакціях передачі ланцюга та рекомбінації, що може спричинити включення в макромолекули в якості кінцевих фрагментів залишків молекул цих розчинників і знизити ефективність входження залишків МП. МП є технологічно безпечним пероксидом, оскільки період його напіврозпаду складає 20 хв при 180°C

Отримання телехелатних полімерів з різними кінцевими функціональними групами згідно винаходу є технологічним, оскільки може проводитися при легко досяжних температурах, наприклад, при 70°C, та використанні реагентів технічної чистоти

Отримані згідно способу винаходу телехелатні полімери з різними кінцевими функціональними групами можуть, наприклад, бути використані для отримання полімерів з однією пероксидною та другою іншою функціональною групою за рахунок здатності кінцевої епоксидної групи вступати в хімічні реакції, а також для синтезу блок-кополімерів, поверхневої модифікації, структурування та створення клейових композицій

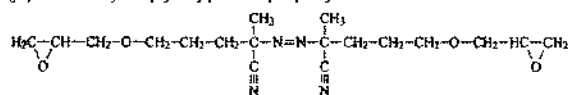
Для отримання зразків телехелатних полімерів з різними кінцевими функціональними групами використовували

1) монопероксин (МП) ТУ 5-08-85 (вміст основної речовини 96% (мас)),

2) вінілацетат (ВА) ТУ 6-09-5512-68, очищений ректифікацією,

3) епоксидовмісний ініціатор (2,3-

епоксипропоксид)[4,4'-азо-біс(4-ціанпентаноат)] (ДЕПАЗП) структурної формули



синтез якого представлено в літературі [Братычак М. Н., Березовская Н. //, Мокрый Е. Н. Особенности синтеза диэпоксидных соединений на основе 4,4'-азо-біс(4-ціанпентановой) кислоти // Докл. Акад. Наук УССР - 1990 -Серия Б -№8 -С 33-35]

Конверсію вінілацетату встановлювали за вмістом залишкового мономера в реакційній суміші газорідною хроматографією. Молекулярну масу полімерів визначали вискозиметрично та переводили в середньочисельну за раніше встановленим за гел'є-хроматографічним методом відношенням середньочисельної молекулярної маси до середньов'язкісної

Приклад 1 В двогорлий реактор з кожухом, обладнаний зворотнім холодильником з введенням через нього капіляром для продувки інертним газом, термометром та магнітною мішалкою завантажують ВА (27 12г), МП (54 38г) та ДЕПАЗП (1 30г). Реакційну суміш продувають інертним газом (аргоном) протягом 15 хв при включеному перемішуванні та кімнатній температурі, після чого в кожух реактора подають теплоносію - воду, - термостатовану при 70°C. Полімеризацію ведуть при продовженні перемішування та продувки інертним газом протягом 7 год. Вміст реактора вивантажують в 300мл гексану. Надсадкову рідину декантують, а полімер розчиняють в 7мл ацетону та висаджують 30мл гексану. Процедуру переосадження повторюють двічі. Характеристики отриманого телехелатного полімеру - полівінілацетату з різними функціональними кінцевими групами наведені в таблиці

Приклад 2 Полімеризацію проводять як в прикладі 1, але в реактор завантажують ВА (25 83г), МП (82 84г) та ДЕПАЗП (1 73г). Характеристики отриманого телехелатного полімеру наведені в таблиці

Таблиця

Характеристики отриманих зразків полівінілацетату з різними кінцевими функціональними групами

Номер прикладу	Конверсія ВА, %	Середньочисельна молекулярна маса, в о	Вміст пероксидних груп, моль/кг	Вміст епоксидних груп, моль/кг
1	0 196	25000	0 14	0 12
2	0 081	7800	0 25	0 18