

Синтез и исследование модифицирующих свойств некоторых высоконепредельных спиртов и их эфиров

М.И. ШАТИРОВА, Н.Я. ИШЕНКО, З.Н. ГУСЕЙНОВА

Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, г. Сумгайыт, Азербайджан
mshattirova@mail.ru

Дегидратацией моно- и диацетиленовых гликолей при действии бисульфата калия синтезированы соответствующие спирты. Показано, что синтезированные спирты вступают в реакцию с эпихлоргидрином образуя глицидиловые эфиры, на основе которых получены непредельные кремний- и аминодержащие эфиры с высокими выходами. Приведены данные ИК- и ПМР-спектров полученных соединений и выявлены их модифицирующие свойства по отношению к полиэтилену и эпоксидированной смоле ЭД-20.

Ключевые слова: диацетиленовый спирт, эпоксидная смола, аминоспирт, ениновый оксазолидин, модификатор, полиэтилен.

By dehydration of mono- and diacetylene glycols in action of potassium bisulphite the corresponding alcohols have been synthesized. It has been shown that the synthesized alcohols undergo the reaction with epichlorohydrin forming glycidyl ethers, on the basis of which the unsaturated silicon- and amino-containing ethers with high yields have been prepared. The data of IR- and PMR-spectra of the prepared compounds have been presented and their modifying properties in relation to polyethylene and epoxy diane resin ED-20 have been established.

Keywords: diacetylene ether, epoxide resin, aminoalcohol, enyne oxazolidine, modifier, polyethylene.

Высоконепредельные соединения, имеющие в молекуле тройную и двойную связи, являются структурными блоками для конструирования молекулы аналогов многих природных биологически и физиологически активных веществ. Производные диена, выделенные из микроорганизмов и растений обладают сильным антимикробным, фунгицидным [1–8]. А также применяются в качестве модификаторов для различных полимерных материалов [9–13].

Продолжая наши ранние исследования в этом направлении [14–16], в настоящей работе исследован синтез новых высоконепредельных гликолей енинового и ендиинового рядов. Синтезированные соединения использованы в качестве модификаторов полиэтилена и смолы ЭД-20, выявлено, что при этом повышаются термические характеристики композиций, полученные на их основе.

Результаты исследований показали, что дегидратация моно- и диацетиленовых гликолей при взаимодействии с бисульфатом калия (KHSO_4), осуществленная нагреванием смеси реагентов в среде толуола при $70\text{--}80^\circ\text{C}$ в течение 6 часов, приводит к образованию соответствующих моно- и диацетиленовых спиртов (I, II) с выходами 64,3 и 70,1%. Реакция проходит по схеме 1.

Выявлено, что синтезированные спирты (I, II) являются весьма реакционноспособными соединениями. В частности,

показано, что они вступают в реакцию с эпихлоридрином в присутствии эфирата трехфтористого бора, где в качестве основного продукта образуется хлоргидрин, который в дальнейшем без его выделения дегидрохлорируется (при 0–15°C) в присутствии едкого калия с образованием соответствующихmono- и диацетиленовых эпоксидов (III, IV) с выходами 72,3 и 75,6 % (Схема 2).

Синтезированный глицидиловый эфир енинового ряда (III) благодаря активным реакционноспособным центрам вступает в различные химические реакции, образуя новые производные. В частности, показано, что эпоксид (III) вступает в реакции гидросилирования в присутствии платинохлористоводородной кислоты с метилдиэтилсиланом по тройной СС связи с образованием кремнийсодержащего глицидилового эфира диенового ряда (V). Реакция эфира (III) с бутиламином протекает по оксирановому циклу. При этом следует отметить, что расщепление оксиранового цикла в ходе реакции протекает по правилу Красусского с образованием соответствующего енинового аминоспирта (VI). При его дальнейшей реакции с ацетоном происходит циклизация, в результате чего образуется ениновый оксазолидин (VII) с выходом 73,2% (Схема 3).

Физико-химические характеристики синтезированных соединений (Ia, IIa, I-VII) приведены в табл. 1. Состав и струк-

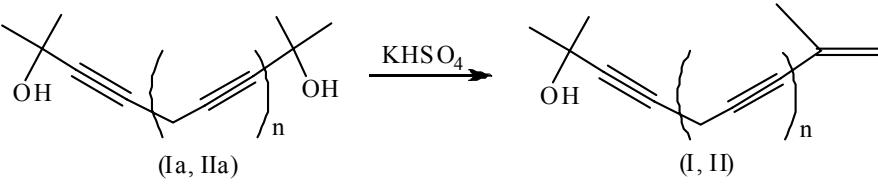


Схема 1.

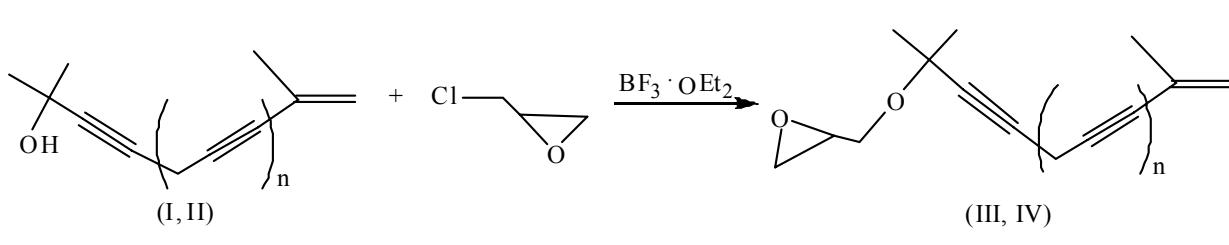


Схема 2.

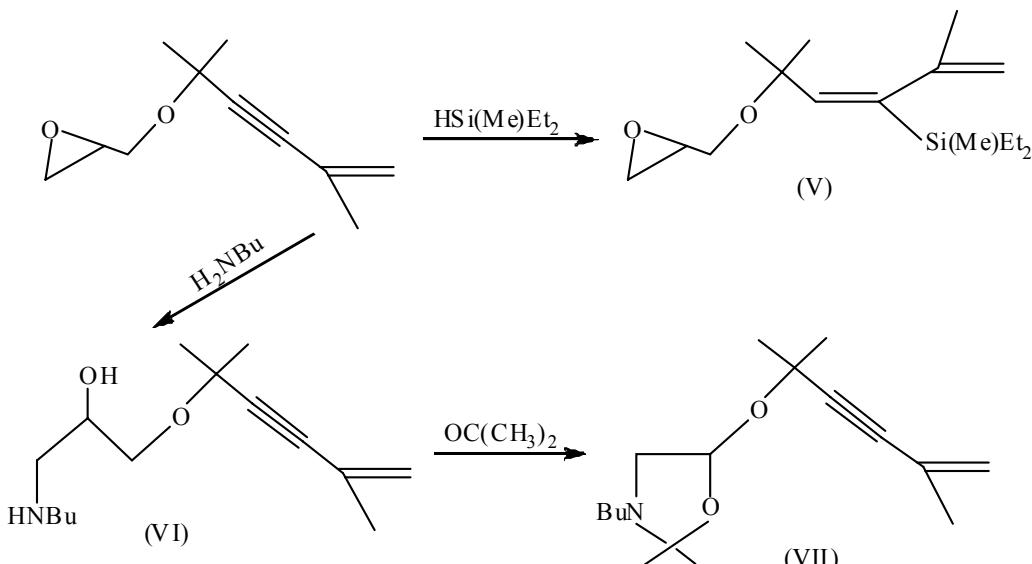


Схема 3.

теруа полученных продуктов (Ia, IIa, I-VII) подтверждены методами ГЖХ и ТСХ анализов, ИК и ПМР спектральными данными (табл. 2) [17].

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений снимали на ИК-Фурье спектрофотометре ALPHA FT-IR (фирма BRUKER Германия) на кристалле ZnSe в диапазоне волновых чисел 600–4000 cm^{-1} . Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре "Bruker AFR-300" (300,13 МГц). В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан, растворитель – CCl_4 . Индивидуальность синтезированных соединений контролировалась методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в различных системах растворителей.

Термостойкость эпоксидных композиций изучена методами термического анализа на дериватографе Q-1500 Д системы "Паулик-Паулик-Эрдей" фирмы МОМ. Все испытания проведены в токе воздуха, навески исследуемого образца 200 мг, чувствительность каналов ДТА-250 μV , DTG-1mv, скорость подъема температуры 5°/мин.

Исходные ацетиленовые гликоли (Ia, IIa) получены известным методом – путем конденсации 2-метилбут-3-ин-2-ола и гекса-2,5-диин-1-ола с ацетоном в присутствии порошкообразного едкого калия [18].

2,5-Диметилгекс-5-ен-3-ин-2-ол (I). В трехгорлую колбу помещали 1.4 г (0.01 моль) 2,5-диметилгекс-3-ин-2,5-диола (Ia), 2 г (0.015 моль) KHSO_4 и 10 мл толуола. Реакционную смесь нагревали при интенсивном перемешивании до 80–85°C в течение 6 часов. Смесь экстрагировали эфиrom и сушили хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток разгоняли в вакууме и получено вещество (I).

Аналогично из соединения (IIa) синтезировано вещество (II).

2-Глицидилокси-2,5-диметилгекс-5-ен-3-ин (III). 20.3 г (0.15

моль) соединения (I), содержащего 0.2 мл эфирата трехфтористого бора при перемешивании и охлаждении (0–5°C) добавляли 6 г (0.065 моль) эпихлоргидрина. Реакционную смесь перемешивали 5 ч при 22–25°C. Затем из реакционной смеси удаляли легкокипящие вещества и остаток по каплям вводили в колбу, содержащую раствор диэтилового эфира и 25 г тонкоизмельченного едкого калия. После этого реакционную смесь перемешивали еще 5 ч при 13–15°C. Затем удаляли растворитель и перегонкой в вакууме выделили глицидиловый эфир (III).

Аналогично из соединения (II) синтезировано вещества (IV). **2-Глицидилокси-2,5-диметил-4-метилдиметилсилгекса-2,5-диен (V).** Реакционную смесь, состоящую из 9.0 г (0.05 моль) енинового эпоксида (III) и 5.1 г (0.05 моль) метилдиметилсилана, кипятили 16 часов в присутствии 0.1 мл 0.1 н платинохлористо-водородной кислоты в изопропиловом спирте в среде 30 мл бензола. После отгонки растворителя перегонкой в вакууме выделили соединение (V).

1-Бутиламино-5,5,8-триметил-4-оксанон-8-ен-6-ин-2-ол (VI). Смесь, состоящую из 3.6 г (0.02 моль) глицидилового эфира 2,5-диметилгекс-5-ен-3-ин-2-ола (I), 4.4 г (0.06 моль) бутиламина и 5 мл воды, перемешивали до прекращения разогревания и оставляли на ночь. Затем экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния и перегонкой в вакууме получены аминоспирт (VI).

2-(2,5-Диметилгекс-5-ен-3-ин)пропил-1,3-оксазолидин (VII). Смесь 12.7 г (0.05 моль) непредельного аминоспирта (VI), 3.5 г (0.06 моль) ацетона и 50 мл бензола кипятили с ловушкой Дина-Старка до полного прекращения выделения воды. Перегонкой реакционной смеси выделяли соединение (VII).

Синтезированные продукты (Ia, IIa, I, III, V) изучались в качестве модификаторов гранулированного полиэтилена низ-

Таблица 1. Физико-химические характеристики синтезированных соединений (Ia, IIa, I-VII).

№ соединения	Выход, %	$T_{\text{кип. (пл)}}^{\circ}\text{C}$ (P, мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
					C	H	N(Si)		C	H	N(Si)
Ia	76.3	93-94	-	-	67.65	9.82	-	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	67.57	9.92	-
IIa	79.8	106-107	-	-	73.23	8.85	-	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$	73.30	8.95	-
I	64.3	58-59(8)	1.4720	0.8830	81.43	8.61	-	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}$	81.33	8.70	-
II	70.1	92-93(2)	1.5140	0.9240	81.34	8.60	-	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$	81.44	8.70	-
III	72.3	64-65(1)	1.5180	0.9865	73.21	8.79	-	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$	73.30	8.95	-
IV	75.6	126-127(1)	1.5601	1.0275	77.64	8.23	-	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$	77.75	8.39	-
V	78.6	99-100(2)	1.5295	0.9655	68.13	10.60	9.83	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}$	68.03	10.71	9.94
VI	73.8	108-109(1.5)	1.5470	1.0135	71.01	10.87	5.60	$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}_2$	71.10	10.74	5.53
VII	74.2	106-107(2)	1.5642	1.0758	73.56	10.77	4.86	$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{NO}_2$	73.67	10.65	4.77

Таблица 2. ЯМР ^1H и ИК спектры синтезированных соединений (Ia, IIa, I-VII).

№ соединения	ЯМР ^1H , δ, м.д.	ИК спектры, ν, см $^{-1}$
Ia	1.35с, 1.45с [12H, 2(CH ₃) ₂], 3.85, 3.90с (2H, 2OH)	3455, 2240
IIa	1.40с, 1.53 с [12H, 2(CH ₃) ₂], 3.80с, 3.90с (2H, 2OH), 3.05с (2H, C≡CCH ₂)	3460, 2235
I	1.40с [6H, (CH ₃) ₂], 3.86с (1H, OH), 1.85с (3H, CH ₃), 3.10с (2H, C≡CCH ₂), 4.80с, 5.10с (2H, CH ₂ =C)	3450, 2245, 1655
II	1.50с [6H, (CH ₃) ₂], 3.78с (1H, OH), 3.15с (2H, C≡CCH ₂), 1.80с (3H, CH ₃), 4.95с, 5.15с (2H, C=CCH ₂)	3465, 2235, 1650
III	2.16-2.45м (2H, CH ₂ O глиц.), 2.70-3.00м (1H, CHO), 3.45-3.65м (2H, OCH ₂), 1.43с [6H, (CH ₃) ₂], 1.78с (3H, CH ₃), 4.98с, 5.20с (2H, C=CH ₂)	3450, 2240, 1655, 1150, 910, 835
IV	2.18-2.50м (2H, CH ₂ O глиц.), 2.90-3.10м (1H, CHO), 3.65-3.85м (2H, OCH ₂), 1.30с [6H, (CH ₃) ₂], 2.80с (2H, C≡CCH ₂), 1.75с (3H, CH ₃), 4.85с, 5.15с (2H, C=CH ₂)	2245, 1655, 1250, 1145, 915, 836
V	2.20-2.53м (2H, CH ₂ O глиц.), 2.88-3.05м (1H, CHO), 3.62-3.80м (2H, OCH ₂), 1.43с [6H, (CH ₃) ₂], 5.45-5.95 м (1H, C=CH), 0.25-1.00м [Si(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃], 1.80с (3H, CH ₃), 4.75с, 5.10с (2H, C=CH ₂)	3465, 2235, 1650, 1273, 1255, 1150, 910, 835
VI	3.10-3.75м (4H, OCH ₂ CH ₂), 2.25 уш.с, 5.45с (2H, NH, OH), 3.60-3.80м (1H, CHO), 1.39м (4H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 0.95т (3H, CH ₂ CH ₃), 1.50с [6H, (CH ₃) ₂], 1.90с (3H, CH ₃), 4.75с, 5.05с (2H, C=CH ₂)	3430-3230, 2240, 1650, 1610, 1250, 1150,
VII	0.95т (3H, CH ₃), 1.40м (4H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 2.64-3.01 м (4H, CHCH ₂ NCH ₂ CH ₂), 1.46с [6H, (CH ₃) ₂], 1.91с (3H, CH ₃), 4.86с, 5.15с (2H, C=CH ₂)	3095, 2235, 1654, 1190, 1108, 1060

Таблица 3. Физико-механические показатели модифицированного полиэтилена.

№ соединения	Состав композиций масс. ч.	Предел прочности при растяжении (σ), МПа	Относительное удлинение, (ε), %	ИТР, г/10 мин
Ia	ПЭ – 100, ПТБ – 1.5, Мономер – 3	129	580	7.4
IIa	ПЭ – 100, ПТБ – 1.5, Мономер – 3	134	852	6.1
I	ПЭ – 100, ПТБ – 1.5, Мономер – 3	126	620	5,9
III	ПЭ – 100, ПТБ – 1.5, Мономер – 3	137	635	6,8
V	ПЭ – 100, ПТБ – 1.5, Мономер – 3	132	615	8,0
Исходный ПЭ		114	600	4.5

кой плотности (ПЭ н.п.), а соединения (Ia, IIa, I-VII) изучены в качестве модификаторов эпоксидированной смолы ЭД-20.

С целью исследования влияния синтезированных соединений (Ia, IIa, I, III, V) на физико-механические свойства полиэтилена были приготовлены композиции на основе промышленного гранулированного полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 15803-020 производства Сумгайского п/о "Оргсинтез". Модификация осуществлялась в процессе переработки смешением компонентов (на 100 масс. ч. полиэтилена 3 масс. ч. мономера) на вальцах в интервале температур 120–150°C (время смешения 10–15 минут), а затем прессованием на гидравлическом прессе при температуре 170°C с использованием в качестве инициатора перекиси третичного бутила (ПТБ). На полученных пленках толщиной 1 мм изучены физико-механические свойства и индекс текучести расплава (ИТР) разработанных композиций. Так как одним из основных показателей процесса переработки полиэтилена является ИТР, в этой связи нами проведено исследование ИТР полученных композиций в зависимости от количества взятых мономеров. В результате проведенных исследований установлено, что полное смешение компонентов на вальцах происходит при 130°C в течение 10–15 мин. Увеличение температуры и времени смешения приводит к частичной деструкции полимера.

Результаты, полученные при модификации ПЭ соединениями (Ia, IIa, I, III, V) приведены в табл. 3.

Как видно из данных таблицы 3, наилучшие показатели наблюдаются при использовании 3 масс. ч. мономера. Увеличение количества мономера ухудшает предел прочности (σ) при разрыве и относительное удлинение (ϵ). Это объясняется тем, что избыток молекулы мономера расслабляет межмолекулярные связи полимера. Также видно, что соединение (IIa) обладает наиболее высокими модифицирующими свойства-

ми, повышает физико-механические показатели и улучшает перерабатываемость (ИТР) ПЭ-композиции.

В работе также предпринята попытка, наряду с изучением модифицирующих свойств, установить корреляцию между строением соединений (Ia, IIa, I-VII) и их модифицирующим действием на эпоксидную композицию. Для этого были приготовлены композиции на основе смолы ЭД-20 отвердителя полиэтиленполиамина, взятом в стехиометрическом соотношении, и модифицирующих добавок (Ia, IIa, I-VII). Количество модификатора варьировалось в пределах 10–30 масс. ч. ЭД-20. Влияние модификатора на термические свойства отверженных компаундов рассчитывались по полученным термограммам. Анализ влияния содержания модификатора в составе эпоксидной композиции на их термические показатели проведен при содержании модификатора 20 масс. ч. на 100 масс. ч. смолы (таблица 4), так как это количество модификатора согласно термограммам является оптимальным.

Таблица 4. Термические показатели композиций на основе ЭД-20, модифицированной соединениями ацетиленового ряда (Ia, IIa, I-VII).

№ соединения	E _{распада} , кДж/моль	Период полураспада, $\tau_{1/2}$, мин	Термогравиметрический индекс, (ТГИ), °C
Ia	203.5	61.2	121
IIa	206	62.4	126
I	198.7	58.9	120
II	203.1	60.4	125
III	200	59.2	120
IV	194.9	62	119
V	237	64	133
VI	202.7	57.2	121
VII	199.3	58.4	118
ЭД-20+ПЭПА	190.5	59.8	120

Из данных табл.4 хорошо прослеживается влияние структуры модификатора на термостойкость отверженных эпоксидных композиций.

Замена одно из гидроксильных групп (Ia, IIa) еновым фрагментом (I, II) уменьшает термические свойства эпоксидной композиции. Наиболее высокие термические показатели достигаются при использовании соединения (V). Нахождение метилдиэтилсилильного фрагмента в молекуле соединения (V) значительно влияет на термостабильность эпоксидного компаунда.

Следует также отметить, что структура модификатора не влияет на режим отверждения эпоксидной композиции и реакция отверждения во всех случаях протекает в области 70–120°C, о чем свидетельствуют экзопики отверждения, проявляемые на кривой ДТА.

Выводы

1. Разработан метод получения высоконепредельных спиртов с высокими выходами на основе реакции дегидратацииmono- и диацетиленовых гликолов с бисульфатом калия. Установлено, что синтезированные спирты вступают в реакцию с эпихлоргидрином образуя соответствующие глицидиловые эфиры, которые в дальнейшем реакцией с метилдиэтилсиланом и бутиламином приводят к получению кремний- и аминодержащих непредельных эфиров енинового и диенового ряда.

2. Синтезированные mono- и диацетиленовые спирты и их эфиры испытаны в качестве модификаторов полиэтилена и эпоксидной смолы (ЭД-20) и выявлено, что они повышают физико-механические показатели и улучшают переработываемость ПЭ-композиций.

Литература

- Кучеров В.Ф., Мавров М.В., Держинский А.Р. Природные полиацетиленовые соединения. М.: Наука, 1972. 392 с.
- Matsuo H., Okada Sh., Nakanishi H. et al. // Polym. J. (Tokyo). 2002. V. 34. N 11. P. 825-834.
- Parisa Azerang, Ali Hossein Rezayan, Soroush Sardari et al. // DARU Journal of Pharmaceutical Sciences. 2012. V. 20. N1. P. 90-116.
- Шостаковский М.Ф., Богданова А.Б. Химия диацетиленов. М.: Наука, 1971. 524 с.
- Маретина И.А. // Журн. орган. хим. 2005. Т.41. № 1. С. 9-32.
- Dembitsky V.M. // Lipids. 2006. V. 41. N 4. P. 883-924.
- Маретина И.А., Трофимов Б.А. // Усп. хим. 2006. Т. 75. № 9. С. 913-935.
- Siddiq A., Dembitsky V. // Anticancer Agents Med Chem. 2008. V. 8. N 2. P. 132-170.
- Чернин И.З., Смехов Ф.Л., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 230 с.
- Соколова Ю.А., Готлиб Е.М. Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве. М.: Стройиздат, 1990. 276 с.
- Кардашов Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи. М.: Химия, 1983. 256 с.
- Мисин В.М., Черкашин М.И. // Усп. хим. 1985. Т. 54. № 6. С. 956-1008.
- Виноградов Г.А. // Усп. хим. 1984. Т. 53. № 1. С. 135-175.
- Велиев М.Г., Шатирова М.И., Ищенко Н.Я., Чалабиева А.З. // Пластические массы. 2007. № 6. С. 23-24.
- Велиев М.Г., Ищенко Н.Я., Шатирова М.И. и др. // Журн. приклад. хим. 2008. Т. 81. № 6. С. 976-980.
- Velyiyev M.G., Salmanov M.A., Shatirova M.I. et al. // International Journal of Organic Chemistry. 2013. N 3. P. 8-14.
- Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Г. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 590 с.
- Назаров И.Н. Избранные труды. М.: Изд. АН СССР. ОХН, 1945. № 1. С. 91-101.

УДК 537.226

Поляризация и рекомбинация в электрически активных центрах захвата носителей заряда в кабельных полимерных диэлектриках и слюде

Г.К. НОВИКОВ, В.В. ФЕДЧИШИН

Иркутский национальный исследовательский технический университет
otep100@mail.ru

Исследование электрически активных центров захвата ЭАЦЗ в полярных и неполярных диэлектриках и слюде проводилось методом электретной поляриметрии в электрическом газовом коронном разряде ЭГКР и методом токов термостимулированной деполяризации ТСД. Показано, что нескомпенсированные перманентные диполи связей C-H, C-F в окончаниях неполярных молекул ПЭ, ПТФЭ и C-H, C=O на концах и внутри полярных молекул ПЭТФ и ПК являются ЭАЦЗ в полярных и неполярных полимерных кабельных и конденсаторных диэлектриках. Показано, что ЭАЦЗ в кристаллах слюды являются радиационные вакансии дефекты K+OH ионной кристаллической подрешетки слюды.

Ключевые слова: электрически активные центры захвата носителей заряда, центры рекомбинации, ловушки, рентгеновское излучение, полярные и неполярные полимеры, концевые и боковые полярные связи, газовый разряд, слюда, термостимулированные токи ТСД, электреты, электропроводность, энергия активации.

The study of electrically active centers EATSZ capture in polar and non-polar dielectric and mica was studied by polarimetry electret in an electric gas corona EGKR and method of thermally stimulated depolarization current TSD. It is shown that uncompensated permanent dipoles C-H bonds, CF endings in non-polar molecules, PE, PTFE, and C-H, C = O at the ends and within the polar molecules of PET and PC are EATSZ polar and non-polar polymeric cable and capacitor dielectrics. It is shown that EATSZ mica crystals are radiative vacancy defects OH K + ion crystal sublattice slyud.

Keywords: electrically active centers charge trapping, recombination centers, traps, X-rays, polar and nonpolar polymers, terminal and lateral polar bonds, gas discharge, mica, thermally stimulated currents TSD, electrets, conductivity, activation energy.

Методы измерения спектров токов термостимулированной деполяризации ТСД и высоковольтной электретной поляриметрии $U_3(j_{\text{ЭГКР}})$ целесообразно использовать для изучения физической природы электрически активных центров захва-

та электронов и дырок ЭАЦЗ в неполярных и полярных полимерных кабельных диэлектриках и кристаллах слюды [1–3], для измерения подвижности электронов и дырок $\mu_{e,p}$ в полимерах и слюде [4–6].