

иса, образует с  $\beta$ -дикетонатами прочные внутрисферные или внешнесферные комплексы. Причем комплексообразование идет в основном не за счет двойной связи, а за счет функциональных групп, содержащих гетероатом с неподеленной электронной парой. Поэтому первой стадией является образование комплекса между хелатом и мономером. При этом весь хелат перейдет в комплекс. Далее в закомплексованном хелате, при наличии сильноакцепторной группы  $\text{CF}_3$  проходит гетеролиз связи  $\text{Fe}-\text{O}$  и образуется биполярный ион [9]. Затем MMA из-за высокой электроакцепторной способности присоединяется к аниону по ионному механизму, а вторая молекула MMA входит в состав комплекса. Одноэлектронный перенос приводит к образованию радикала. Далее этот  $nV$ -комплекс образует тройной комплекс с ПБ типа  $nVл$  [17], где донором является ПБ. При разложении тройного комплекса образуются конечные продукты: смешаннолигандный комплекс  $\text{Fe}$  (III), растущий радикал и радикал ПБ, которые могут инициировать полимеризацию. Аддитивное инициирующее действие хелата и ПБ в смесях при такой схеме не реализуется. В отличие от стирола в процессе полимеризации акцепторные радикалы роста MMA не будут комплексоваться с хелатом, усложняя кинетическую картину процесса.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено кінетичні параметри полімеризації вінілових мономерів, ініційованої системами фторовані  $\beta$ -дикетонати міді (II), марганцю (III), заліза (III) — бензоїлпероксид. Показано суттєву залежність усіх кінетичних характеристик полімеризації від природи хелату та мономеру. Визначено концентрацію фрагментів ініціюючої системи у полімерах, вивчено мікротактичність полімерів. Запропоновано механізми ініціювання полімеризації, в основі яких лежить утворення комплексів хелату з бензоїлпероксидом та мономером.

**SUMMARY.** Kinetic parameters of polymerization of vinyl monomers, initiated by systems fluorinated  $\beta$ -diketonates of copper

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Поступила 28.09.98

УДК 532.135;541.182.644;678.664

А. В. Мищенко, Н. И. Костыря, Т. А. Антоненко

## СТРУКТУРА И МЕХАНИЗМ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ГЕЛЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ЗАСТУДНЕВАНИИ

Исследованы одноуровневая и двухуровневая модели структуры загусток, получаемых на основе полиуретанового загустителя, синтезированного на базе этандиолпропандиол-1,2-блоксополимера. Показано, что одноуровневая модель более адекватна действительности. На базе одноуровневой модели структуры гелей предложена модель реологического поведения. С теоретической точки зрения показана возможность влияния на форму реологических кривых путем ослабления силы донорно-акцепторного взаимодействия между уретановыми группами.

Главной проблемой на пути изучения изменений свойств гелей, получаемых при застудневании

(II), manganese (III), iron (III) — benzoylperoxide are studied. Considerable dependence of all the kinetic characteristics of polymerization on the nature of chelate and monomer is shown. Concentration of fragments of the initiating system in polymers is determined, microtacticity of polymers is studied. Mechanisms of initiation of polymerization, formation of complexes of chelate with benzoylperoxide and monomer being its basis, are suggested.

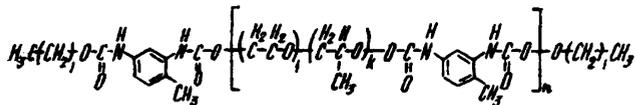
1. Низельский Ю. Н. Каталитические свойства  $\beta$ -дикетонатов металлов. - Киев: Наука, 1983.
2. Коршак В. В., Бевза Т. И., Долгопосок В. А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1969. -11, № 11. -С. 794—796.
3. Kyoji K. // Makromol. Chem. -1971. -150. -P. 188—193.
4. Bamford C. H., Ferrar A. N. // Proc. Roy. Soc. Lond. -1971. -321A, № 1547. -P. 425—443.
5. Волошановский И. С., Мазуренко Г. А., Краснова Е. А. // Журн. общей химии. -1989. -59, вып. 4. -С. 755—758.
6. Voloshanovsky I. S., Saeid A. M. // Ukrainian polymer J. -1994. -3, № 1-4. -P. 55—65.
7. Волошановский И. С., Мазуренко Г. А., Рюхин Ю. А., Краснова Е. А. // Укр. хим. журн. -1989. -55, № 1. -С. 92—95.
8. Волошановский И. С., Абдалла Мохамед Саид, Ревенко Л. В. и др. // Металлоорганич. химия. -1991. -№ 4. -С. 916—919.
9. Бемфорд К. // Сб.: Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. -М.: Мир, 1977. -С. 67—135.
10. Пашкевич К. И., Солоутин В. И., Постовский И. П. // Успехи химии. -1981. -50, № 2. -С. 325—354.
11. Анисимов Ю. Н., Галибей В. И., Иванченко П. А. и др. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования. -Киев: Высш. шк., 1987.
12. Bamford C. H., Lind D. J. // Chem. a. Ind. -1965. -№ 38. -P. 1627—1629.
13. Николаев А. Ф., Белгородская К. В., Дувакина Н. И., Андреева Е. Д. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1969. -11, № 11. -С. 844—846.
14. Henrici-Olive, Olive S. // Makromol. Chem. -1963. -Bd. 68. -S. 219—222.
15. Henrici-Olive, Olive S. // Ztschr. Phys. Chem. -1966. -Bd. 48, № 1. -S. 35—50.
16. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. -М.: Химия, 1987.
17. Гарновский А. Д., Батыр Д. Г., Осипов О. А. и др. // Координационная химия. -1976. -2, вып. 5. -С. 614—621.

растворов полимеров путем использования различных систем растворителей, является необходимость

© А. В. Мищенко, Н. И. Костыря, Т. А. Антоненко, 2000

индивидуального подхода к каждому конкретному загустителю, поскольку регулирование ведется на структурном уровне.

В настоящей работе рассматривается уретановый загуститель, получаемый на основе этандиол-пропандиол-1.2-блоксополимера, далее упомянутый как лапрол ДЗ [1] и имеющий следующие строение:



Загустки на основе лапрола ДЗ получают методом ухудшения селективной растворимости полимера [1], а именно, добавлением воды к полимеру, растворенному в системе органических растворителей.

Относительно взаиморасположения макромолекул полимера в растворе существуют два мнения. Первое: взаиморасположение частично наследует надмолекулярную структуру. Молекулу лапрола ДЗ можно условно разбить на две составляющие — жесткую и гибкую. К жесткой относят уретановые и ароматические группы, к гибкой — эфирные и алифатические. Жесткая составляющая формирует плотные высокоупорядоченные области, гибкая — аморфные. Частичное наследование надмолекулярной структуры заключается в том, что при получении концентрированных растворов некоторые сегменты жесткой составляющей остаются связанными друг с другом водородными связями, что и приводит при застудневании к двухуровневой структуре загустки. Второе: растворы, применяемые для создания загусток, не содержат достаточного количества связанных между собой уретановых групп по донорно-акцепторному взаимодействию, чтобы говорить о двухуровневой модели структуры загустки.

Цель данной работы — выяснить, какая из двух приведенных выше моделей структуры загустки более адекватна.

Для осуществления этого используется факторный анализ [3, 4]. Применение его в данной ситуации базируется на том, что различные системы растворителей воздействуют на конкретные участки макромолекул полимера, в соответствии с чем определяют разное влияние гибкой и жесткой составляющих, а также предполагаемых структурных уровней на реологические характеристики гелей. В качестве исходных данных используется информация, представленная в табл. 1, в которой приведены значения логарифмов вязкости для трех загусток, приготовленных на основе ДЗ-НК (лапрол ДЗ, растворенный в смеси диоксановых спиртов 2:5); ДЗ-ПГ (лапрол ДЗ, пропиленгликоль, изопропиловый спирт, вода в соотношении 2:3:1:1); ДЗ-ЭГ (лапрол ДЗ, этиленгликоль, изопропиловый спирт, вода в соотношении 2:3:1:1). Эти загустки представ-

Т а б л и ц а 1

Реологические характеристики

Логарифм скорости сдвига	Логарифм вязкости		
	ДЗ-ДС	ДЗ-ПГ	ДЗ-ЭГ
1.384	2.21	0.84	-0.41
1.686	2.15	0.83	-0.42
2.197	2.04	0.81	-0.46
2.785	1.92	0.79	-0.47
3.296	1.74	0.78	-0.47
3.884	1.38	0.59	-0.48
4.394	1.07	0.27	-0.62
4.982	0.68	-0.14	-0.88
5.493	0.29	-0.55	-1.27
6.081	-0.18	-1.03	-1.65
6.592	-0.62	-1.46	-2.03
7.000	-1.00	-1.81	-2.39

ляют собой гели с массовой долей полимера 2.85 %, молекулярная масса которого по данным эбуллиоскопии около 10 тыс. г/моль. Реологические характеристики снимались на ротационном вискозиметре "Rheotest 2" при температуре 25 °С в диапазоне скоростей сдвига 3 — 1312 с<sup>-1</sup>.

Матрица, состоящая из значений логарифмов вязкости, была центрирована, и на ее основе была получена матрица дисперсий-ковариаций:

1.169	1.000	0.701
1.000	0.875	0.622
0.701	0.622	0.451

Диагонализация этой ковариационной матрицы позволила получить три фактора, ранжированные по убыванию соответствующих собственных значений (табл. 2). Ясно, что два собственных значения незначительно отличаются от нуля. Таким образом, число основных факторов равно одному, что указывает на наличие лишь одной компоненты. Этот вывод можно интерпретировать двумя способами: 1) в системе есть лишь один структурный уровень; 2) есть два структурных уровня, но исходные данные не позволили их распознать.

В данной ситуации второй случай может иметь место, когда исходные данные плохо отображают различия между якобы существующими структурными уровнями: растворители по своему влиянию на составляющие, структурные уровни и реологические характеристики близки друг к другу. Однако из табл. 1 видно, какие разные значения вязкости имеют загустки, приготовленные на основе разных систем растворителей, что говорит о различии растворителей между собой и о корректности исходных данных для этого исследования.

Показатель	Фактор		
	1	2	3
Собственные значения	2.4681	0.0250	0.0019
Доля информации	98.92	1.00	0.08
Суммарная информация, %	98.92	99.92	100.00
Элементы собственного вектора	0.68493	0.66270	0.30278
	0.59444	-0.26790	-0.75881
	0.42133	-0.69933	0.57748

Следовательно, выводом, сделанным на основе факторного анализа, следует считать утверждение о том, что в системе есть лишь один структурный уровень.

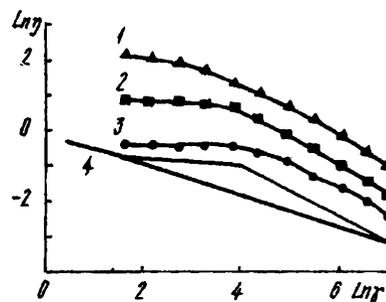
Если информацию табл. 1 представить в графическом виде (рисунок), мы обнаружим перегиб реологической кривой, разделяющий ее на два участка — малых и больших скоростей сдвига. Такую форму кривой связывают с тем, что при малых скоростях сдвига к загусткам на основе лапрола ДЗ применимо уравнение Гресли [5], выведенное для полимерных систем, вязкое течение которых определяется пространственной сеткой узлов, образованных флукуационными зацеплениями гибких цепей макромолекул, при больших — теория Кросса [5], основанная на динамическом равновесии процессов разрушения и восстановления связей между структурными элементами макромолекул. Другими словами, загустка, созданная на основе лапрола ДЗ, сочетает в себе свойства загусток, приготовленных из гибких полимеров, и загусток, полученных на основе жестких высокомолекулярных соединений.

Перегиб функции образуется из-за того, что при малых скоростях сдвига связи между жесткими сегментами не нарушаются, а происходит частичное разрушение структуры за счет разрушения подвижной флукуационной сетки и ориентация ассоциатов. Разрушение флукуационной сетки и дополнительная ориентация частично уже ориентированных в силу особенностей строения полимера систем не приводит к значительному падению вязкости при невысоких значениях сдвиговых напряжений.

Как видим, объяснение перегиба зависимости вязкости от скорости сдвига с точки зрения двухуровневой модели структуры изящно и просто, чего нельзя сказать о классической одноуровневой системе [5], которая вообще не допускает резких изменений производной вязкости от скорости сдвига.

На основании изложенного выше создается впечатление, что результаты факторного анализа прямо противоречат теориям вязкого течения. Но, как будет показано далее, это не так.

Рассмотрим подробнее строение лапрола ДЗ. Составные части этого полимера можно условно разбить на три вида: простые эфирные группы, уретановые, алифатические и ароматические группы. Сила взаимодействия с полярными растворителями самая высокая у уретановой группы, а самая низкая — у алифатических и ароматических групп [6].



Реологические кривые: 1 — лапрол ДЗ-ДС; 2 — лапрол ДЗ-ПГ; 3 — лапрол ДЗ-ЭГ; 4 — предложенная модель.

Следовательно, когда к лапролу ДЗ, растворенному в системе органических растворителей, добавляют воду, то есть получают загустку из раствора, изменяя природу растворителя, группами, потерявшими растворимость, являются ароматические. Участки цепи макромолекул полимера, содержащие эти группы, будучи вытесненными из раствора, ассоциируют друг с другом. Непосредственное расположение уретановых групп рядом с ароматическими приводит к высокой возможности образования связей между первыми по донорно-акцепторному механизму. Поэтому в данной загустке зацепления макромолекул полимера между собой могут быть реализованы либо только за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий ароматических групп, либо за счет диполь-дипольных взаимодействий ароматических групп и водородных связей уретановых групп. Упрощенно, в свете существования двух типов зацеплений макромолекул, зависимость вязкости от скорости сдвига может выглядеть так, как показано на рисунке. Кривую можно условно разбить на четыре области: 1) значения скоростей сдвига столь малы, следовательно, столь мала и сообщаемая системе энергия, что система под воздействием извне способна реорганизовать согласно принципу минимума диссипации энергии [7] свою структуру лишь за счет вовлечения в процесс зацеплений, созданных диполь-дипольными связями между алифатическими и ароматическими группами, которые расположены возле уретановых, не имеющих водородных связей друг с другом; 2) система под действием внешней силы достигла состояния, когда ее дальнейшее развитие невозможно без задействования зацеплений макромолекул, усиленных водородными связями уретановых групп, но сообщаемой

енергии для разрыва этих зацеплений еще не достаточно, поэтому система отклоняется от первоначального пути развития, показанного на рисунке пунктирной линией — происходит накопление “нереализованных возможностей”; 3) сообщаемая системе энергия увеличилась до степени, достаточной для массового разрыва зацеплений, усиленных водородными связями, — происходит постепенный возврат к первоначальному пути развития, реализация созданных на втором этапе “нереализованных возможностей”; 4) система вошла в русло развития, которое было бы, если бы водородных связей между уретановыми группами не существовало.

Существование всех четырех областей подтверждается реологическими кривыми загусток, полученных при различных значениях концентрации лапрола ДЗ.

Приведенная авторами гипотеза о структуре загустки и о влиянии ее на реологические характеристики говорит о существовании теоретической возможности значительного уменьшения степени или полного устранения перегиба реологической кривой путем ослабления силы донорно-акцепторного взаимодействия между уретановыми группами.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено однорівневу та дворівневу моделі структури гелів, що одержуються на основі поліуретанового загущувача. На базі однорівневої моделі структури гелів запропоновано модель реологічної поведінки останніх. З теоретичної точки зору показано можливість впливу на характер реологічних кривих за рахунок послаблення сили донорно-акцепторної взаємодії між уретановими групами.

**SUMMARY.** The one-level and two-level structure models of gels obtaining on the basis of polyurethane thichener are explored. It is shown that the one-level model is more equivalent to really. The reological model is proposed on the basis of the one-level structure model of the gels. Possibility to influence on the form of the reological curves is shown by means of weakening power of the donor-acceptor interaction between the urethane groups.

1. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. -М.: Химия, 1991.
2. Антощенко Т. А. // Информ. листок № 116-93. -Сер. Р.61.65.09. -Владимир: ЦНТИ, 1993.
3. Иберла К. Факторный анализ / Пер. с нем. В. М. Ивановой. -М.: Статистика, 1980.
4. Шараф М. А., Иллман Д. Л., Ковальски Б. Р. Хемометрика. -Л.: Химия, 1989.
5. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. -М.: Химия, 1977.
6. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. В 2 кн. -М.: Химия, 1974.
7. Николс Г., Пригожин И. Познание сложного. -М: Мир, 1990.

Херсонский государственный технический университет

Поступила 12.02.98

УДК 541.128-39:547.257.7

М. В. Никипанчук, І. Ю. Пиріг, Ю. Б. Трач, Г. В. Романюк

## ЕПОКСИДУВАННЯ ОКТЕНУ-1 ГІДРОПЕРОКСИДОМ ТРЕТБУТИЛУ В ПРИСУТНОСТІ ЗМІШАНОГО МОЛІБДЕНБОРНОГО КАТАЛІЗАТОРА

Проведено дослідження реакції епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу за наявності молібденмісних сполук (гексакарбонілу молібдену, ацетилацетонату молібдену, оксиду молібдену (VI)), бормісних сполук (оксиду бору, борної кислоти, бури) та суміші цих сполук. Встановлено, що в реакційній суміші утворюється сполука, яка включає молібден та бор, активність якої вища, ніж індивідуальних молібденових і борних каталізаторів.

Одним із ефективних методів синтезу епоксидів — сполук, які мають широке практичне застосування, є каталітичне епоксидування олефінів гідропероксидами [1].

Висока активність бориду молібдену спостерігається як для гетерогенної фази, так і для гомогенної, одержаної при розчиненні  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  в реакційній суміші [2]. Важливим є питання, чи висока активність цього каталізатора пов'язана з його індивідуальною властивістю, чи, можливо, активність молібденового каталізатора буде підвищуватись при введенні в систему молібдену і бору у вигляді окремих сполук.

Реакцію епоксидування октену-1 проводили за методикою, описаною в [2], в інтервалі температур 70—100 °С. Як молібденскладову змішаного ка-

талізатора використовували відомий гомогенний каталізатор епоксидування олефінів гексакарбоніл молібдену  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . В реакціях епоксидування олефінів за наявності гексакарбонілу молібдену спостерігається індукційний період, для усунення якого необхідно активувати каталізатор шляхом термічної обробки в середовищі олефіну при 60—80 °С впродовж 5—30 хв [3]. Встановлено [4], що протягом індукційного періоду відбувається поетапне і рівноважне відщеплення  $\text{CO}$  і заміна молекулами олефіну, внаслідок чого вихідний каталізатор перетворюється в активну форму.

При епоксидуванні октену-1 гідропероксидом третинного бутілу за наявності гексакарбонілу молібдену також спостерігається індукційний період, який усувається введенням в систему

© М. В. Никипанчук, І. Ю. Пиріг, Ю. Б. Трач, Г. В. Романюк, 2000