

3. Певзнер М.С., Кулибабина Т.Н., Малинина Л.А. // ХГС. – 1979. – № 4. – С. 555 – 557.
4. Шафеев М.А., Мещеряков В.И., Альмухамедов А.А., Гареев Г.А. // ЖОрХ. – 1994. – Т. 30, вып. 6. – С. 915-917.
5. Terrier F. // VCH, Weinheim. – 1991.
6. Bunnett J. F., Zahler R. E. // Chem. Rev. – 1951. – № 49. – P. 273.
7. Miller J. // Elsevier, Amsterdam. – 1968.
8. De Boer T. J., Dirks I. P. // Interscience, New York. – Ch. 8. – 1969.
9. Таблицы констант скоростей и равновесий гетероциклических органических реакций / Под ред. Пальма. – Издательство ВИНТИ, Москва. – 1977. – Т. 4 (II).
10. Суханов Г.Т., Суханова А.Г., Филиппова Ю.В., Босов К.К., Мерзликина И.А. // Ползуновский Вестник. – 2013. – № 1. – С. 24-26.
11. Кофман Т.П. // ЖОрХ. – 2001. – Т. 37, вып. 8. – С. 1217-1227.

12. Maury G., Fkih-tetouani S., Arriau J., Sauviatre H. // J. Heterocyclic. Chem. – 1977. – № 14. – P. 1311 – 1315.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-31696.

Суханов Геннадий Тимофеевич, ИПХЭТ СО РАН, д.х.н., доцент, (3854)301845, admin@ipcet.ru.

Суханова Анна Геннадьевна, ИПХЭТ СО РАН, к.х.н., (3854)301976, nika7_anna@mail.ru.

Филиппова Юлия Вадимовна, ИПХЭТ СО РАН, к.х.н., (3854)301976, filippova-yulia@mail.ru.

Босов Константин Константинович, ИПХЭТ СО РАН, (3854)301976, kosmos070@gmail.com.

Мерзликина Ирина Александровна, ИПХЭТ СО РАН, (3854)301976, Coshca07@mail.ru.

УДК 547.422.22:541.64

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭПИХЛОРГИДРИН-ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ НА ХАРАКТЕР ИЗМЕНЕНИЯ ИХ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ

Г.Т. Суханов, К.К. Босов, А.Г. Суханова, Ю.В. Филиппова

Проведено исследование влияния химической структуры блок-сополимеров полиэпихлоргидрин-полиэтиленгликолей на их динамическую вязкость. При постоянной длине блока ПЭХГ изменением эффективной длины блока ПЭГ достигается два различных характера зависимости динамической вязкости сополимеров от соотношения блоков ПЭХГ-ПЭГ. При малой длине блока ПЭГ кривая зависимость имеет резкий характер. С увеличением длины блока ПЭГ зависимость «динамическая вязкость-структура» выходит на плато.

Ключевые слова: блок-сополимеры; полиэпихлоргидрин-полиэтиленгликоль; динамическая вязкость.

ВВЕДЕНИЕ

Свойства полимеров определяются химическим строением. Информация о надмолекулярной организации полимерных соединений, о физических, технологических и эксплуатационных свойствах заложена в полимерной цепи. Эта информация задается в процессе создания полимера атомным составом, взаимным расположением атомов, атомных групп, повторяющихся звеньев, молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением.

Важно, что количество параметров химического строения относительно невелико по сравнению с количеством физических, и тем более, со спектром технологических свойств. Однако, именно химическим строением полимера определяются и регулируются все технологические характеристики изделия. В связи с

этим, важной задачей является установление связи между химическим строением, физическими свойствами и структурой полимера для целенаправленного управления технологическими характеристиками связующего, в том числе динамической вязкостью.

Данное сообщение представляет собой этап исследования взаимосвязи: структура – свойства эпихлоргидриновых блок-сополимеров. Оксирановые полимеры, в том числе на основе эпихлоргидрина, находят широкое применение в процессах повышения нефтеотдачи, демееталлизации нефтей, в производстве селективных сорбентов для извлечения ценных и токсичных металлов из пластовых вод нефтяных месторождений [1], в процессах получения азотистых связующих. Цель данной работы заключалась в установ-

лении влияния химического строения эпихлоргидриновых блок-сополимеров на характер изменения их динамической вязкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования выступали блок-сополимеры полиэпихлоргидрин-полиэтиленгликоли (ПЭХГ-ПЭГ), представляющие собой линейные блок-сополимеры типа А-В-А, в которых блок А – полиэпихлоргидрин (ПЭХГ), блок В – полиэтиленгликоль (ПЭГ). Длина блока А, в исследуемых сополимерах, неизменна, длина блока В задавалась многократно повторяющимися звеньями этиленоксида (ЭО) различного количества.

В целом полиэпихлоргидрин-полиэтиленгликоли отличались между собой соотношением мольных долей звеньев этиленоксида к мольным долям звеньев эпихлоргидрина.

Для изучения реологических свойств ПЭХГ-ПЭГ использовали программируемый вискозиметр Брукфилда модели LV-DV-II+PRO с измерительной системой конус/плита, коническим шпинделем CPE-52, программным обеспечением RHEOCALC32 фирмы «Brookfield Engineering».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Важнейшей характеристикой при переработке композиций является зависимость динамической вязкости полимера от соотношения структурных элементов. Структурными элементами для управления динамической вязкостью исследуемых в данной работе блок-сополимеров являлись модифицирующие звенья полиола – блок полиэтиленгликоля, отличающиеся различным количеством элементарных звеньев этиленоксида, составляющих длину данного блока. Критерием оценки влияния структуры блок-сополимеров на характер изменения их динамической вязкости выступало соотношение мольной доли звеньев этиленоксида к мольной доле звеньев эпихлоргидрина (ЭО/ЭХГ или коэффициент К).

Найдено соотношение ЭО/ЭХГ, позволяющее выделить три участка на графической зависимости «динамическая вязкость – структура блок-сополимеров», имеющих различный характер изменения указанной зависимости. Значение коэффициента К для ПЭХГ-ПЭГ изменялось в диапазоне 0,1÷3,5.

С помощью вискозиметра Брукфилда исследована зависимость динамической вязкости

от структуры полиэпихлоргидрин-полиэтиленгликолей при температуре 25°C. Полученная зависимость представлена на рисунке 1.

Установлено, что увеличение доли звеньев этиленоксида по отношению к доли звеньев эпихлоргидрина, в структуре исследуемых блок-сополимеров, приводит к снижению динамической вязкости поли-эпихлоргидрин-полиэтиленгликолей, по сравнению с вязкостью гомополимера эпихлоргидрина.

Так при изменении доли звеньев этиленоксида, составляющих блок полиэтиленгликоля, в диапазоне от 10 мол. % до 350 мол. % динамическая вязкость блок-сополимеров изменяется от 8119 сПз до 285 сПз.

Зависимость динамической вязкости блок-сополимеров от величины коэффициента К имеет различный характер, что отражается на представленном графике в виде 3 участков, имеющих отличный друг от друга наклон кривой.

Поскольку мольная доля звеньев эпихлоргидрина блока ЭХГ в структуре блок-сополимеров является величиной постоянной, следовательно, характер изменения динамической вязкости напрямую зависит от содержания доли звеньев этиленоксида блока ПЭГ. На I-ом участке графика ($K \leq 0,25$) зависимость имеет «крутой» характер: незначительное изменение доли звеньев этиленоксида в структуре блок-сополимеров приводит к существенному, резкому изменению динамической вязкости полиэпихлоргидрин-полиэтиленгликолей.

При значениях соотношения структурных элементов блок-сополимеров в диапазоне II-го участка ($K = 0,5 \pm 0,25$) зависимость постепенно сглаживается.

При коэффициенте $K \geq 0,75$ (III-ий участок) зависимость «динамическая вязкость – соотношение мольных долей звеньев ЭО/ПЭХГ» выходит на плато и стремится к постоянному значению. Увеличение доли звеньев ЭО в структуре блок-сополимеров на указанном участке не приводит к существенному изменению динамической вязкости блок-сополимеров.

Таким образом, соотношением звеньев этиленоксида к звеньям эпихлоргидрина, составляющих структуру блок-сополимеров, достигается целенаправленное регулирование характера изменения динамической вязкости полиэпихлоргидрин-полиэтиленгликолей.

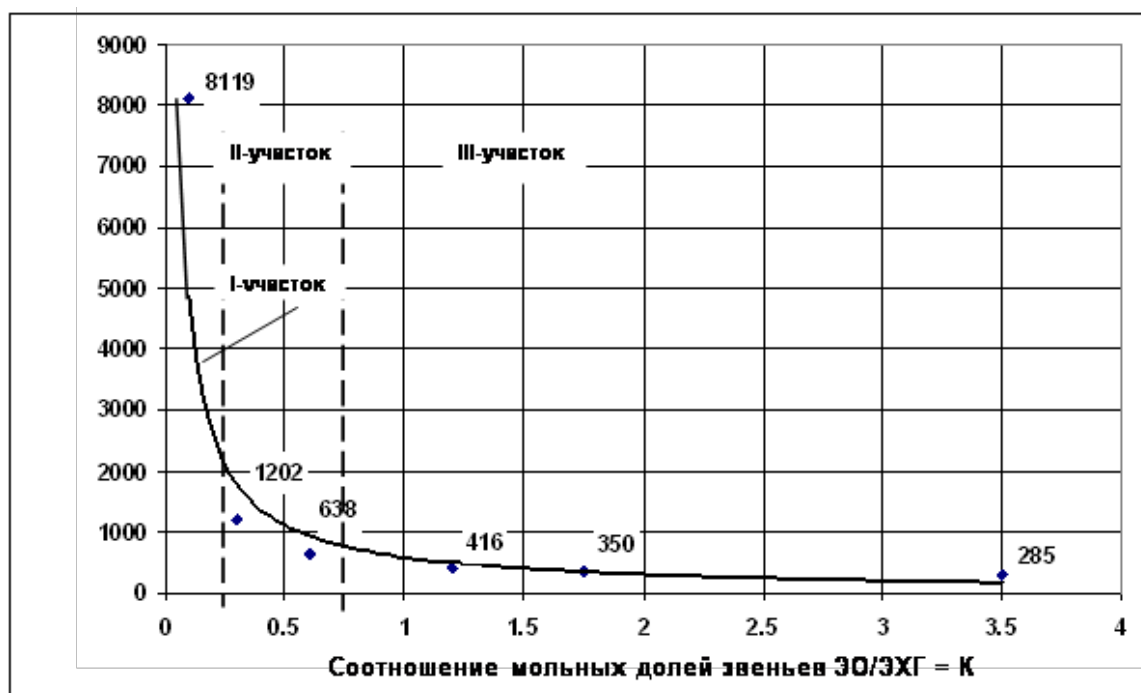


Рисунок 1 – Зависимость динамической вязкости полиэпихлоргидрин-полиэтиленгликолей от соотношения мольных долей звеньев ЭО/ЭХГ в структуре блок-сополимеров

Известно, что динамическая вязкость полимеров зависит от их молекулярной массы. Внутри единой полимерной структуры эта зависимость имеет прямо-пропорциональный характер. Высокомолекулярные соединения имеют высокие значения динамической вязкости по сравнению с их низкомолекулярными структурными аналогами: ПЭГ-10000 имеет динамическую вязкость на уровне $550 \div 1000$ сПз [2]; ПЭГ-200 – $58 \div 85$ сПз [3].

Структурные изменения в исследуемых блок-сополимерах показали иной характер зависимости динамической вязкости от молекулярной массы. Установлено, что увеличение эффективной длины блока В в полиэпихлоргидрин-полиэтиленгликолях за счет повышения молекулярной массы ПЭГ не приводит к возможному увеличению динамической вязкости блок-сополимеров, а наоборот, способствует ее снижению (таблица 1).

Образцы блок-сополимеров, представленные в таблице 1, имеют близкий уровень молекулярной массы (M_n). Однако уровень их динамической вязкости существенно отличается и зависит от эффективной длины блока полиэтиленгликоля, т.е. от количества звеньев ЭО. Образцы полиэпихлоргидрин-полиэтиленгликолей с большей длиной блока ПЭГ имеют наименьший уровень динамической вязкости чем образцы, состоящие из более коротких блоков ПЭГ (таблица 1).

Таблица 1 – Значения динамической вязкости и молекулярной массы блок-сополимеров в зависимости от длины блока В

№ обр.	Длина блока ПЭГ, моль ЭО	Динамическая вязкость ПЭХГ-ПЭГ, сПз	M_n^1 (расч.)	M_n^2 (ОН)
1	1	8119	990	966
2	12	416	1252	1104
3	35	285	1955	1206

Примечание: 1 – молекулярная масса, рассчитанная по формуле, представленной в работе [4]; 2 – молекулярная масса, определенная по гидроксильным группам.

Образец 1 фактически представляет собой гомополимер эпихлоргидрина, состоящий преимущественно из повторяющихся блоков А, поскольку содержит незначительное количество звеньев ПЭГ, которое вводилось при полимеризации эпихлоргидрина лишь для подавления образования побочных продуктов реакции. Сравнивая значения динамической вязкости гомополимера ЭХГ, принимая его за блок А (образец 1), с индивидуальным полиэтиленгликолем, который в исследуемых образцах выступает как блок В, видно, что уровень их вязкости существенно отличается: 8119 сПз – образец 1 (таблица 1), $550 \div 1000$ сПз – ПЭГ-

10000 [2]. Следовательно, в полиэпихлоргидрин-полиэтиленгликолях блок А выступает как высоковязкое звено, а блок В – низковязкое. Поэтому введение в структуру гомополимера ЭХГ низковязких блоков ПЭГ приводит к закономерному понижению динамической вязкости целевого блок-сополимера.

Снижение динамической вязкости исследуемых полиэпихлоргидрин-полиэтиленгликолей, представляющих собой блок-сополимеры линейной структуры типа А–В–А, по-видимому, связано с ослаблением диполь-дипольного взаимодействия хлор-метильных групп полярного блока А за счет введения в структуру блок-сополимеров менее полярных блоков В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получена зависимость динамической вязкости полиэпихлоргидрин-полиэтиленгликолей линейной структуры типа А–В–А от эффективной длины блока В. Зависимость имеет три области, в которых изменение динамической вязкости блок-сополимеров имеет различный характер: при $K \leq 0,25$ «резкая» зависимость; при $K = 0,5 \pm 0,25$ зависимость сглаживается и при $K \geq 0,75$ – область малой зависимости.

УДК 547.791.1 (083.744)

К ВОПРОСУ СЕЛЕКТИВНОСТИ СИНТЕЗА БИЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-НИТРО-5R-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, Ю.В. Филиппова, В.А. Истошина

Алкилирование 3-нитро-1,2,4-триазола бифункциональными производными тетраэтиленгликоля с концевыми азотсодержащими нуклеофугами в присутствии щелочи протекает с образованием смеси продуктов, замещенных по атомам азота N_1 и N_2 гетероцикла, состоящей из трех продуктов реакции: N_1, N_1' -, N_1, N_2' - и N_2, N_2' -изомерных производных нитротриазолов. Соотношение $N_1, N_1' : N_1, N_2' : N_2, N_2'$ -изомерных продуктов реакции составляет 80,8 : 15,9 : 3,3.

Ключевые слова: 3-нитро-5R-1,2,4-триазолы, алкилирование, селективность.

Ранее показано, что взаимодействие 3-нитро-5R-1,2,4-триазолов с производными диэтиленгликоля [1] или дибромалканами [2] протекает с образованием продуктов, замещенных по атомам азота N_1 и N_2 гетероцикла, состоящей из трех продуктов реакции: N_1, N_1' -, N_1, N_2' - и N_2, N_2' -изомерных производных нитротриазолов с линкерами различной структуры, содержащими два звена окиси этилена или одну, две или три метиленовые группы [1, 2].

Вероятной причиной снижения динамической вязкости блок-сополимеров является ослабление межмолекулярных связей, образованных диполь-дипольным взаимодействием хлорметильных групп полярного блока А при введении в структуру менее полярных блоков В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гриневич Т.В., Коровина Г.В., Соловьев А.А. // Рос. хим. журн. – 1995. – № 5. – С. 117-123.
2. Паспорт безопасности на продукцию № 821881 по каталогу, представленному на веб-сайте www.merck-chemicals.com.
3. Паспорт безопасности на продукцию № 807483 по каталогу, представленному на веб-сайте www.merck-chemicals.com.
4. Guanaes D., Bittencourt E., Eberlin M.N., Sabino A.A. // Eur. Polym. J. – 2007. – № 43. – P. 2141-2148.

Суханов Геннадий Тимофеевич, ИПХЭТ СО РАН, д.х.н., доцент, (3854)301845, admin@ipcet.ru.

Суханова Анна Геннадьевна, ИПХЭТ СО РАН, к.х.н., (3854)301976, nika7_anna@mail.ru.

Филиппова Юлия Вадимовна, ИПХЭТ СО РАН, к.х.н., (3854)301976, filippova-yulia@mail.ru.

Босов Константин Константинович, ИПХЭТ СО РАН, (3854)301976, kosmos070@gmail.com.

На селективность алкилирования нитротриазолов бифункциональными алкилирующими реагентами оказывает влияние структура линкера. Наибольшую селективность процесса обеспечивает применение дибромметана – доля N_1, N_1' -изомерного нитротриазола с линкером, равным одной метиленовой группе, составляет $71,9 \div 90,0$ %, соотношение N_1, N_1' -, N_1, N_2' - и N_2, N_2' -изомеров $71,9 \div 90,0 : 6,5 \div 17,4 : 3,5$. Существенное снижение избирательности