

ВСТУП

Розширення області застосування полімерних матеріалів у різних галузях діяльності людини, а також підвищення вимог до експлуатаційних характеристик до виробів на їх основі диктують необхідність створення нових високомолекулярних сполук та покращання властивостей вже існуючих [1–4].

Структура більшості полімерних систем й композицій формується у присутності сполук, здатних, за певних температурних умов, слугувати джерелом вільних радикалів [5, 6]. До них, насамперед, варто зарахувати мономерні або олігомерні сполуки, які у своїй структурі містять пероксидні, гідрпероксидні або азодинітрильні групи. Причому присутність у молекулах таких сполук, окрім $—O—O—$ або $—N=N—$ зв'язків інших функціональних груп дає можливість керувати процесами одержання полімерів з метою створення матеріалів із заданими властивостями [6, 8].

Сьогодні синтезовано та досліджено численні моно- [9–12], оліго- [4, 6, 13] й полімерні пероксиди [14], більшість із яких знайшли практичне застосування або рекомендовані як ініціатори радикальної полімеризації [9, 10, 13], структуруючі агенти [9, 13], а також при отриманні блок- [15–17] та прищеплених кополімерів [18, 19].

Водночас для проведення різних процесів, які проходять за радикальним механізмом, окрім пероксидів, успішно використовують аліфатичні азодинітрильні сполуки [8, 20]. Такі сполуки особливо цінні при отриманні олігомерів і полімерів. Азодинітрильні ініціатори вперше отримали Й. Тіль й К. Хайзер [21] та надалі способи їхнього синтезу вдосконалювали багато авторів [22–42].

Із великої кількості відомих нині пероксидних сполук на особливу увагу заслуговують олігомерні пероксиди. Олігомери із $—O—O—$ зв'язками порівняно з низькомолекулярними пероксидами, є найбезпечнішими при використанні та менш токсичними сполуками [43, 44].

З іншого боку, відомо [9, 10], що присутність у молекулах пероксидів атомів азоту сприяє як збільшенню швидкості розкладу лабільної пероксидної групи, так і зменшенню температури утворення вільних радикалів на їх основі [11, 12].

Дослідження із створення олігомерних пероксидів, що містять атоми азоту та різні за природою функціональні групи, успішно проводили і проводять у Національному університеті “Львівська політехніка”. Вихідними сполуками для синтезу азотовмісних функціональних олігомерів слугують епоксидні й аміноформальдегідні смоли та азодинітрильні сполуки. Вибір епоксисполук для одержання функціональних олігомерів зумовлений тим, що, виходячи із структурних особливостей кільця, вони характеризуються великою реакційною здатністю відносно до речовин, які містять рухомий атом водню [45], і, тим самим, створюються передумови для введення до їхньої структури різних за природою функціональних груп.

Аміносполуки – дешеві та доступні продукти, і у випадку введення до їх молекул пероксидних груп можуть бути новими азотовмісними ініціаторами радикальної полімеризації олігомерного типу.

Аліфатичні азодинітрильні сполуки, що містять функціональні групи, використовують для одержання олігомерів і полімерів із кінцевими реакційноздатними групами, перетворювати які надалі можна як за конденсаційним, так і за радикальним механізмом [8].

Азосполуки з пероксидними групами, які, окрім $\text{—C}\equiv\text{N}$ і $\text{—N}=\text{N—}$ груп, містять додатково третинний атом азоту, проявляють особливі властивості, що впливають як на швидкість формування полімеру на їх основі, так і на характеристику отриманого виробу.

Відомості про синтез, властивості та застосування олігомерів на основі епоксидних, аміноформальдегідних й азодинітрильних сполук, які містять у своїй структурі третинний атом азоту, наведено нижче.

Список літератури

1. Гетьманчук Ю. П. Хімія та технологія полімерів / Ю. П. Гетьманчук, М. М. Братичак. – Львів: Бескід-Біт, 2006. – 495с.
2. Гетьманчук Ю. П. Хімія високомолекулярних сполук / Ю. П. Гетьманчук, М. М. Братичак. – Львів: Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2008. – 460 с.
3. Братичак М. М. Хімічна технологія синтезу високомолекулярних сполук / М. М. Братичак, Ю. П. Гетьманчук. – Львів: Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2009. – 416 с.

4. Oligomers with Functional Groups Based on Epoxy Resins. Synthesis, Properties and Application: Monograph / Michael Bratychak, Olena Shyshchak, Olena Astakhova, Ostar Ivashkiv. – Lviv: Publishing House of Lviv Polytechnic National University, 2019. – 218 p.
5. Братичак М. М. Основи синтезу і реакційної здатності високомолекулярних сполук / М. М. Братичак, Р. Т. Сікорський. – Львів: Львівська політехніка, 2003. – 340 с.
6. Братичак М. М. Пероксидні похідні епоксидних смол: монографія / М. М. Братичак, Мих. Мих. Братичак. – Львів: Львівська політехніка, 2003. – 236 с.
7. Гетьманчук Ю. П. Хімія і технологія олігомерів: навч. посіб. / Ю. П. Гетьманчук, М. М. Братичак. – К.: Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2008. – 311 с.
8. Братичак М. М. Аліфатичні азодинітрильні сполуки з функційними групами. Синтез, властивості, застосування: монографія / М. М. Братичак. – Львів: Львівська політехніка, 2016. – 124 с.
9. Рахимов А. И. Химия и технология органических перекисных соединений / А. И. Рахимов. – М.: Химия, 1976. – 392 с.
10. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы / В. Л. Антоновский. – М.: Химия, 1972. – 448 с.
11. Хавкинс Э. Дж. Э. Органические перекиси, их применение и реакции: пер. с англ. / Э. Дж. Э. Хавкинс. – М.-Л.: Химия, 1964. – 536 с.
12. Карножицкий В. Органические перекиси: пер. с англ. / В. Карножицкий. – М.: ИЛ, 1961. – 154 с.
13. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация / С. С. Иванчев. – Л.: Химия, 1985. – 280 с.
14. Baysal B. M. Synthesis and Characterization of Some New Polymeric Peroxycarbamates / B. M. Baysal, W. Y. Short, A. V. Tobolsky // J. Polym. Sci. – 1972. – Part A1, Vol. 10, No 3. – P. 909-919.
15. Жеребин Ю. Л. Получение блок-сополимеров с применением олигоперекисных инициаторов, содержащих различные по термоустойчивости перекисные группы / Ю. Л. Жеребин, С. С. Иванчев, Н. Н. Домарева // Высокомол. соед. – Серия А. – 1974. – Т. 16, № 4. – С. 893–901.
16. Иванова Н. Г. Влияние условий синтеза на состав и композиционную неоднородность поли-(стирол-блок-метилметакрилатов), получаемых радикальной полимеризацией, иницированной полифункциональными инициаторами / Н. Г. Иванова, С. С. Иванчев, Н. Н. Домарева // Высокомол. соед. – Серия А. – 1976. – Т. 18, № 12. – С. 2788–2792.
17. Толпыгина Т. А. Ступенчатая радикальная полимеризация и блок-сополимеризация под действием ди- и триперекисных соединений / Т. А. Толпыгина

- пыгина, В. И. Галибей, С. С. Иванчев // Высокомол. соед. – Серия А. – 1972. – Т. 14, № 5. – С. 1027–1035.
18. Исследование перекисных мономеров в качестве инициаторов привитой полимеризации и агентов вулканизации / Т. И. Юрженко, А. И. Кожарский, Л. С. Чуйко [и др.]. – Успехи химии органический перекисных соединений и аутоокисление. – М.: Химия, 1969. – С. 477–484.
 19. Синтез атмосферостойких АБС-пластиков / Т. В. Кудрявцева, С. С. Иванчев, В. И. Кириллова [и др.]. // Пласт. массы. – 1977. – № 9. – С. 45–47.
 20. Progress in the Field of Bi- and Poly-Functional Free-Radical Polymerization Initiators / Simionescu Cr. J., Comanita E., Pastravanu M. [et. al] // Prog. Polym. Sci. – 1986. – Vol. 12, No 1/2. – P. 1–109.
 21. Уолинг Ч. Свободные радикалы в растворе: пер. с англ. / Ч. Уолинг. – М.: ИЛ, 1960. – 531 с.
 22. Overberger G. G. Azo-bisnitriles. The preparation and Decomposition of Azonitriles. Steric Factors / G. G. Overberger, M. B. Berenbaum // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73, No 6. – P. 2618–2661.
 23. Walz R. Monomeric and Polymeric Azoinitiators / R. Walz, B. Bomer, W.Heintz // Macromol. Chem. – 1977. – Vol. 178, No 9. – P. 2527–2534.
 24. Братычак М. Н. Синтез эпоксидных олигомеров методом радикальной полимеризации / М. Н. Братычак, О. Р. Беднарская, В. А. Пучин // ДАН УССР. – 1988. – № 3. – С. 35–37.
 25. Структурирование эпоксидно-акрилатных композиций в присутствии азосоединений / М. В. Похмурская, Л. В. Кушнир, И. Н. Зинь [и др.]. – Укр. хим. журнал. – 1990. – Т. 56, № 3. – С. 310–313.
 26. Братичак М. М. 2,2'-азо-біс-[5-(3-трет-бутилперокси-2-гідроксипропокси)-(2-метилпентанонітрил)] – ініціатор радикальної полімеризації дієнових мономерів / М. М. Братичак, М. В. Похмурська // Доповіді АН УРСР. – 1991. – № 8. – С. 133–135.
 27. Братычак М. Н. Синтез олигодиенов с концевыми эпоксидными группами в присутствии 4,4'-азо-бис[2,3-эпоксипропил)-(4-цианпентаноата)] / М. Н. Братычак, Н. И. Березовская, М. В. Похмурська. – Укр. хим. журнал. – 1992. – Т. 58, № 8. – С. 694–698.
 28. Алифатические азодинитрильные соединения с эпоксидными группами на основе 4,4'-азо-бис(4-цианпентановой) кислоты / М. Н. Братычак, Н. И. Березовская, О. Р. Беднарская [и др.]. – Укр. хим. журнал. – 1992. – Т. 58, № 9. – С. 806–811.
 29. Братичак М.М. Аліфатичні азодинітрильні сполуки з уретанепоксидними групами / Братичак М.М., Березовська Н.І. // ДАН України. – 1993. – № 2. – С. 132–134.

30. Братичак М. М. Аліфатичні азодинітрильні сполуки з акрилатними групами / М. М. Братичак, Н. І. Березовська, З. Г. Піх // ДАН України. – 1993. – № 8. – С. 119–122.
31. Братичак М. М. Особливості структурування композицій на основі епоксидних олігомерів і ненасичених олігоєфірів у присутності 2,2'-азо-біс-[5-(2,3-епоксипропокси)-(2-метилпентанонітрилу)] / М. М. Братичак, Н. І. Березовська // ДАН України. – 1993. – № 10. – С. 145–147.
32. Bratychak M. Synteza oligomerow z nadtlennymi grupami koncowymi na podstawie nadtlenu di(tert-butyl-metylo-)-4,4'-azo-bis(4-cyjanopentanowego) / Michael Bratychak, Zbigniew Brzozowski // Polimery. – Vol. 39, No 5. – S. 302–307.
33. Братичак М.М. Аліфатичні азодинітрильні сполуки з епоксидними групами на основі 2,2'-азо-біс-(5-гідрокси-2-метилпентанонітрилу) та діізоціанатів / Братичак М.М., Березовська Н.І. // Укр. хім. журнал. – 1994. – Т. 60, № 2. – С. 207–211.
34. Братичак М. М. Синтез на основі 4,4'-азо-біс-(4-ціанпентанової) кислоти олігомерних ініціаторів з епоксидними групами / М. М. Братичак, Т. А. Дорохова // ДАН України. – 1996. – № 8. – С. 127–130.
35. Братичак М. М. Ініційована діепоксидними похідними 4,4'-азо-біс-(4-ціанпентанової) кислоти полімеризація фракцій C₈-C₉ піролізу вуглеводнів / М. М. Братичак, О. Б. Гринишин // Укр. хім. журнал. – 1997. – Т. 63, № 2. – С. 132–136.
36. Братичак М. Структурування композицій на основі діанової епоксидної смоли і ненасичених бромвмісних олігомерів у присутності 2,2'-азо-біс-[5-(2,3-епоксипропокси)-(2-метилпентанонітрилу)] / М. Братичак, З. Бжозовський, А. Шиманська // ДАН України. – 1997. – № 6. – С. 143–145.
37. Оринчак С. І. Вивчення реакції взаємодії діепоксидних похідних фенолів з 4,4'-азо-біс-(4-ціанпентановою) кислотою / С. І. Оринчак, М. М. Братичак // Вісник Держ. ун-ту “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 1997. – № 333. – С. 176–178.
38. Братичак М. М. Аліфатичні азодинітрильні сполуки з гідропероксипероксидними групами / М. М. Братичак, Л. І. Базиляк, Мих. Мих. Братичак // Доповіді НАН України. – 2001. – № 12. – С. 120–124.
39. Братичак М. М. Синтез аліфатичних азодинітрильних олігосполук з пероксидними групами / М. М. Братичак, Мих. Мих. Братичак // Укр. хім. журнал. – 2002. – Т. 68, № 9. – С. 51–54.
40. Oligomeric azodinitrile compounds with epoxy groups on the basis of 4,4'-azo-bis-(4-cyanopentanoic) acid / Bratychak Michael, Brostow Witold, Gagin Myroclava [et. al] // Mater. Res. Innovat. – 2003. – Vol. 7, No 1. – H. 47–50.

41. Регулювання поверхневих властивостей матеріалів іммобілізованими епоксидовмісними ініціаторами / О. С. Заїченко, М. М. Братичак, Н. Є. Мітіна [та ін.] // Доповіді НАН України. – 2003. – № 4. – С. 134–137.
42. Братичак М. М. Вивчення розкладу діепоксидних похідних алифатичних азодінітрильних сполук / М. М. Братичак, Мих. Мих. Братичак // Укр. хім. журнал. – 2003. – Т. 69, № 3. – С. 126–128.
43. Радикальная полимеризация винилацетата, инициированная полифункциональными олигоперекисями / А. Я. Сорокин, Т. Д. Корнева, В. А. Кузнецова [и др.] // Пласт. массы. – 1976. – № 1. – С. 17–19.
44. Полимеризация стирола и метилметакрилата, инициированная олигомерными перэфирами / С. С. Иванчев, В. А. Семенова, М. С. Матвеевцева [и др.] // Высокомол. соед. – Серия А. – 1989. – Т. 31, № 9. – С. 1853–1857.
45. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы: пер. с нем. – Л.: Госхимиздат, 1962. – 964 с.