

1-(3-БУТЕН-1-ИНИЛ)-ЦИКЛОГЕКСАН-1-ОЛДЫҢ ПРОПИЛМЕТАКРИЛАТПЕН РАДИКАЛДЫҚ ҚОСПОЛИМЕРЛЕНУ РЕАКЦИЯСЫ

Б.А.Урмашев, Н.У.Алиев, К.К.Сырманова, Г.Ф.Сагитова
М.Әуезов ат. ОҚМУ, Шымкент қ.,
Қ.Сәтбаев атындағы ҚазҰТУ, Алматы қ.

Өнеркәсіпте қолданылатын әртүрлі материалдар арасында сополимерлердің алатын орны ерекше. Полимерлер мен олардан тұратын материалдар өндіруге қажетті шикізат базасын кеңейту жоғары молекулалық қосылыстардың химиясы мен технологиясының қарқынды дамуына ықпал ететін маңызды мәселелердің бірі болып табылады. Әсіресе, ерекше қасиет көрсететін, атап айтқанда, беттік белсенді, кешен түзгіш, ион алмастырғыш және биологиялық және басқа да полимерлерді синтездеу саласындағы жұмыстарды мономерлермен қамтамасыз ету мәселесі осы уақытқа дейін де өзектілігін жоғалтқан жоқ [1-3].

Қазіргі уақытта полимерлердің қалдықтарының қоршаған ортаға тигізер әсерін, нарықтық экономиканың қатаң талаптарын, алынған өнімнің бәсекелестік қабілетін ескерер болсақ, онда қолданысқа ие болмақ полимерлік материалдарға қойылатын талаптардың күшейгенін байқау қиын емес. Сондықтан да, полимерлерді алу үшін қажет басты мономерлік заттарды таңдау барысында осы шарттар, әсіресе шикізаттардың тапшы болмауы, мүмкіндігінше ескеріледі. Атап айтар болсақ, бутенилциклогексан-1-олдың бірінші шикізаты ретінде қолданылатын винилацетилден диметилвинилэтинилкарбинолдың ыдырау өнімі, екіншісі циклогексанон - сыр, бояу өндірісінде кеңінен қолданылатын арзан еріткіштердің бірі болып табылады. Осы екі заттан негізгі мономерді алу барысында қолданылатын катализатор техникалық калидің гидроксиді тазалаудан өткізу тиімсіз болғандықтан металлургиялық зауыттардың қоймаларында сақталуда.

Осы тұрғыдан молекуласын реакцияға қабілетті бірнеше топ құрайтын, қабысқан енин жүйесі бар карбоцикланолдар аса маңызды болып табылады. Аталған мономерлер тобы академик И.Н.Назаров мектебінің еңбектері нәтижесінде оңай қол жеткізуге болатын өнімдерге айналды. 1-(3-бутен-1-инил)-циклогексан-1-олдың (БЦГ) әртүрлі винильдік мономерлермен радикалдық қосполимерлену реакциясын зерттеу "құрылым-қасиет" байланысын анықтау үшін теориялық маңызды, сонымен қатар, ерімтал, функционалдық белсенді, жоғарыда аталған талаптарға сай полимерлік материалдар қатарын көбейтуге мүмкіндік береді.

Берілген жұмыста БЦГ-ның пропиленакрилатпен (ПМА) ерітіндідегі радикалдық қосполимерлену реакциясы зерттелді.

Қосмономер ретінде ПМА-ның таңдалу себебіне келсек, онда бұл мономер жеткілікті деңгейде зерттелінген және полимері залалсыз. Сонымен қатар, ПМА әртүрлі композициялық материалдар құрамында кең қолданыс тапқан.

БЦГ-ды синтездеу біздің бұдан бұрынғы жұмысымызда көрсетілгендей [4] төмен температурадағы тәсілмен, ал ПМА, еріткіштерді және азобисизомай қышқылының динитрилін (АҚД) тазалау стандартты әдістемелерге сәйкес жүргізілді. Диметилсульфоксид (ДМСО) сілті ерітіндісімен өңделгеннен кейін толуол қатысында айырылып алынды.

БЦГ-ның ПМА-мен қосполимерленуі мономерлердің әртүрлі қатынасында қоспа массасының 0,2 % АҚД қатысуымен ДМСО-те 333 К температурада жүзеге асырылды.

Үрдістің кинетикасы төмен айналу дәрежесінде дилатометрия әдісімен зерттелді [5]. Реакциялық қоспа қалдық қысым сынап бағанасы бойынша есептегенде 10^{-3} мм жеткенге дейін қатарынан 3 рет сұйық азотта тоңазытылып, вакуумды қондырғыда ауаның құрамындағы оттегіден тазартылды.

Синтезделген сополимерлер еріткіштердің – диэтильдік эфир мен су (1:1 көлем) қоспасында өңделді және екі мәрте қайта тұндырылған соң 313 К-де вакуум астында тұрақты массаға дейін кептірілді.

Қосполимер құрамы элементтік талдау бойынша анықталды. r_1 және r_2 константалары Майо және Льюистің қиылыстыру әдісі бойынша дифференциалдық теңдеу арқылы алынған қосполимерлер құрамы негізінде анықталды.

Қосполимерлердің сұйылтылған ерітінділерінің тұтқырлығы Уббелодде вискозиметрінде 298 К температурада өлшенілді. Еріткіш ретінде ДМСО қолданылды.

ИҚ-спектрлер «UR-20» спектрофотометрінде КВг–ды таблеткаларда жазылды. БЦГ-ның ПМА-пен қосполимерленуінің эксперименттік және есептеу мәндері 1-кестеде келтірілген.

Салыстырмалық белсенділік мәндеріне сәйкес БЦГ-дың молекуласымен аяқталған макрорадикал өзінің мономерімен реакцияласуға қарағанда өзгенің, яғни ПМА-ның молекуласымен жылдамырақ әрекеттесетіндігі анықталды. Мұндай заңдылықты ПМА-ның молекуласымен аяқталған макрорадикалға қатысты айтуға толық дәлел бар. Алайда, мұндай радикал өзінің мономерімен жылдамырақ әрекеттеседі. Нәтижесінде сополимердің құрамында ПМА буындары көптеп кездеседі.

БЦГ макрорадикалдарының сополимерленуінде байқалған айырмашылықты, шамасы оның молекуласының құрылымының кеңістіктік ерекшеліктерімен, атап айтқанда, алты мүшел орындық тәрізді циклге қатысты экваториалды орналасқан бутенинилдік топ өзінің мономеріне (бутенинилдік тобы бір жағынан циклмен экрандалатын) жақындағанда белгілі бір кеңістіктің кедергіге тап болуымен түсіндіруге болады.

1 кесте - БЦГ-ның (M_1) ПМА-мен (M_2) ДМСО-да қосполимерленуі. $[M_1]+[M_2]=2$ кмоль/м³,
[АҚД] = 0,2 % (мас.) T=333 К

| $[M_1]:[M_2]$, мол. % | | Қосполимердегі көміртегінің үлесі, масс. % | $[m_1]:[m_2]$, мол. % | | Конверсия, % | $[\eta]$, м ³ /кг |
|------------------------|-------|--|------------------------|-------|--------------|-------------------------------|
| M_1 | M_2 | | m_1 | m_2 | | |
| 10 | 90 | 67,8 | 16,2 | 83,8 | 7,3 | 4,4 |
| 25 | 75 | 69,8 | 28,3 | 71,7 | 7,0 | 3,6 |
| 50 | 50 | 71,7 | 40,5 | 59,5 | 6,7 | 3,1 |
| 75 | 25 | 74,5 | 57,2 | 42,8 | 6,2 | 2,7 |
| 90 | 10 | 75,5 | 70,4 | 29,6 | 6,1 | 2,5 |

Үрдістің кинетикасын зерттеу нәтижелері көрсеткендей мономерлердің бастапқы қоспасында БЦГ-ның үлесі артқанда реакцияның салыстырмалық жылдамдығының аздап төмендегендігін 2-кестеден байқауға болады. Бұл, шамасы, қосполимерленудің жалпы жылдамдығы басқа жағдайлардағы БЦГ-ның метакрилаттармен (МетА) ДМСО-дағы реакцияларындағы тәрізді мономердің емес, көбіне радикалдың белсенділігімен анықталатын болғандықтан, ПМА радикалдарының жоғары белсенділігіне байланысты /6/.

1-кестеге сәйкес қосмономерлердің бастапқы қоспасының құрамында қосполимерлер ерітінділерінің сипаттамалық тұтқырлығы да тәуелді. Бастапқы қоспа құрамында ПМА үлесі көбейгенде қосполимер ерітінділерінің сипаттамалық тұтқырлығы артады. Қосполимерлердің ерігіштігі олардың құрамына тәуелді, ең жақсы еріткіш ДМСО болып табылды.

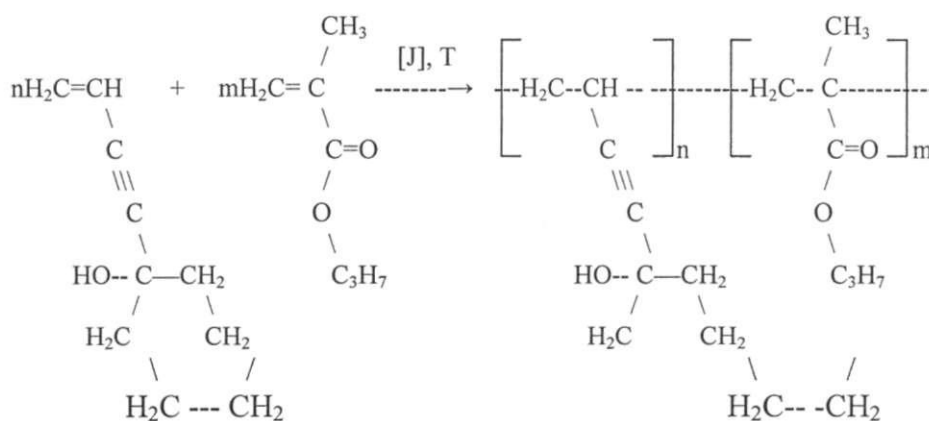
2 кесте - БЦГ-дың (M_1) МетА-мен (M_2) қосмономерлер массанынан 0,2 % АҚД қатысында ДМСО-да қосполимерленуі. T=333 К

| M_2 | Салыстырмалық жылдамдық $M_1:M_2$, мол. % | | | |
|-------|--|-------|-------|-------|
| | 75:25 | 50:50 | 25:75 | 10:90 |
| ММА | 9,23 | 10,06 | 11,16 | 12,62 |
| ЭМА | 8,97 | 9,84 | 11,02 | 12,67 |
| ПМА | 8,87 | 9,71 | 10,81 | 12,29 |

Қосполимерлердің ИҚ-спектрлерінде бос немесе үштік байланыспен қабысқан винильдік топқа тән жұтылу жолақтары мүлде болмайды, дегенмен 2240-2320 см⁻¹ аймағында

үштік байланыстың сақталғанын, сонымен бірге сақиналы гидроксильдік топты көрсететін 3400-3450 см⁻¹ аймағындағы жұтылу жолақтары кездеседі.

Сополимерлердегі көміртегінің сандық мөлшерінің элементтік анализі, вискозиметрия және спектрометрия әдістерінің мәліметтері бойынша жоғарыда келтірілген жағдайда мономерлер арасындағы қосполимерлену реакциясы төменде келтірілген сызбаға сәйкес тек қос байланыс арқылы жүретіндігі және үштік байланыстың сақталып қалатындығы туралы біржақты қорытынды жасауға болады.



Әдебиет

- 1 Aliev N.U., Kurmanaliev O.Sh., Shaikhutdinov E.M. et al. Reactivity of individual stereoisomers of 1,2,5-trimethyl-4-vinylethynylpiperidol-4 in Radical co- and polymerization // Makromol. Chem., Rapid Commun.- 1992.- V. 193. -P. 1557.
- 2 Курманалиев О.Ш., Алиев Н.У., Шайхутдинов Е.М. Радикальная сополимеризация индивидуальных стереоизомеров 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидола-4 со стиролом // Высокомолек. соед.- 1989.- Т. 31, № 7. -С. 519-522.
- 3 Алиев Н.У., Курманалиев О.Ш., Шайхутдинов Е.М. Кинетика и механизм полимеризации геометрических изомеров 1, 2, 5-триметил-4-винилэтинилпиперидола-4 // Высокомолек. соед.- 1992.- Т.34, №9. - С. 41-44.
- 4 А.С. СССР №1498754. Способ получения винилэтинилкарбинолов / Шайхутдинов Е.М., Алиев Н.У., Курманалиев О.Ш. и др.; опубл. 08.04. 1989.
- 5 Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. - Л.: Химия, 1972.- 402 с.
- 6 Урмашев Б.А., Алиев Н.У., Сырманова К.К. Радикальная сополимеризация 1-(3-бутен-1-инил)-циклогексан-1-ола с этилметакрилатом // Наука и образование Южного Казахстана.- № 2(51).- 2006. - С. 114-117.

Резюме

Изучена радикальная сополимеризация 1-(3-бутен-1-инил)-циклогексан-1-ола с пропилметакрилатом. Впервые определены относительные реакционные активности для данных сомономеров при малых степенях превращения.

Summary

Abstract. Radical copolymerization of 1-(3-buten-1-inil)-cyclogexan-1-ol with propylmethacrylate was studied. Reactivity ratios were determined and it was that radicals of first show more activities.