

УДК 541.64+678

**РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-(3-БУТЕН-1-ИНИЛ)-  
ЦИКЛОГЕКСАН-1-ОЛА С ЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

Б.А. Урмашев, Н.У.Алиев, К.К. Сырманова  
ЮКГУ им. М.Ауезова, г.Шымкент,  
КазНТУ им. К.И. Сатпаева, г.Алматы

При рассмотрении вопроса о расширении сырьевой базы для получения полимеров и материалов на их основе особенно остро стоит проблема обеспечения мономерами разработок в области синтеза полимеров со специфическими свойствами. К применяемым мономерам предъявляются следующие требования: высокая реакционная способность, низкая стоимость как самого мономера, так и растворителей, необходимых для синтеза мономера и реакционной среды, малостадийность синтеза и очистки и так далее.

Изучение реакции радикальной сополимеризации карбоцикланолов с сопряженной ениновой системой, в том числе 1-(3-бутен-1-инил)-циклогексан-1-ола (БЦГ) с различными виниловыми мономерами, в этом плане, во-первых, представляет теоретический интерес – для установления взаимосвязи “строение-свойства”, а во-вторых, может привести к расширению перечня растворимых функционально-активных полимерных материалов, обладающих

поверхностно-активными, комплексообразующими, ионообменными, биологическими и другими свойствами [1,2].

В настоящей работе изучена реакция радикальной сополимеризации БЦГ с этилметакрилатом (ЭМА) в растворе. Выбор в качестве сомономера ЭМА обусловлен тем, что как мономер он достаточно хорошо изучен, его полимер нетоксичен, широко применяется в составе различных композиционных материалов. Синтез БЦГ осуществляли по ранее описанному низкотемпературному способу [3], а очистку БЦГ, ЭМА, растворителей и динитрила азобисизомаасляной кислоты (ДАК) осуществляли согласно стандартным методикам. Диметилсульфоксид (ДМСО) после обработки раствором щелочи перегоняли с толуолом. Сополимеризацию БЦГ с ЭМА проводили в диметилсульфоксиде при различных исходных соотношениях мономеров в присутствии 0,2% ДАК от массы мономеров при 333 К.

Кинетику процесса изучали dilatометрическим методом при степенях превращения не превышающих 8% [4]. Реакционную смесь дегазировали на вакуумной установке при трехкратном замораживании в жидком азоте до остаточного давления 0,136 Па. Синтезированные сополимеры осаждали диэтиловым эфиром с последующим двукратным переосаждением, после чего сушили до постоянной массы под небольшим вакуумом при 313 К. Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа. Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  находили на основании данных состава сополимеров "методом пересечения" Майо-Льюиса по дифференциальному уравнению [4]. Вязкость разбавленных растворов сополимеров измеряли с помощью вискозиметра Уббеллоде при 298 К. В качестве растворителя использовали ДМСО.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре "UR"-20 в таблетках с калия бромидом.

Экспериментальные и расчетные данные сополимеризации БЦГ с ЭМА представлены в таблице 1. Данные показывают, что с увеличением концентрации в исходной мономерной смеси БЦГ и ЭМА синхронно увеличивается их содержание в составе сополимеров. При этом синтезированные сополимеры обогащены звеньями метакрилата, содержание звеньев БЦГ и ЭМА составляют 63,5% и 86,4%, соответственно.

Согласно данным таблицы 2 по относительным активностям ( $1/r_1=6,67$ ) и ( $1/r_2=1,65$ ) радикал ЭМА легко взаимодействует как со своим, так и с чужим мономером, в то время как радикал БЦГ предпочтительно реагирует с молекулами ЭМА.

Таблица 1 - Сополимеризация БЦГ ( $M_1$ ) с ЭМА ( $M_2$ ) в ДМСО  $[M_1]+[M_2]=2$  кмоль/ $m^3$ , ДАК = 0,2 % (мас.),  $T=333$  К

$[M_1]:[M_2]$ , мол. %		Содержание углерода в сополимере, мас. %	$[m_1]:[m_2]$ , мол. %		Конверсия %	$[\eta]$ $m^3/kg$
$M_1$	$M_2$		$m_1$	$m_2$		
90	10	74,85	63,6	36,4	6,3	2,3
75	25	73,51	55,1	44,9	6,0	2,5
50	50	70,50	37,2	62,8	5,7	2,9
25	75	68,68	27,2	72,8	5,2	3,3
10	90	66,01	13,6	86,4	5,1	4,1

Таблица 2 - Константы сополимеризации БЦГ ( $M_1$ ) и этилметакрилатом ( $M_2$ )

$M_2$	1	2	$r_1*r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
ЭМА	0,15	0,80	0,09	6,67	1,65

В данных условиях, а именно при использовании в качестве среды ДМСО, несмотря на то, что БЦГ является более реакционно-способным мономером, например, в реакции сополимеризации со стиролом, в массе, при повышении содержания БЦГ в исходной смеси вязкость системы уменьшается примерно в 2 раза.

Обнаруженную разницу в полимеризационном поведении радикалов БЦГ, по-видимому, следует объяснить пространственными особенностями его молекулы, а именно тем, что бутенильная группа, занимая экваториальное положение по отношению к шестичленному креслообразному циклу, при подходе к своему мономеру (у которого бутенильная группа с одной стороны экранируется циклом) испытывает определенные пространственные затруднения.

Нельзя не учесть также влияние комплексного фактора между БЦГ и растворителем. Комплекс, как показали данные спектроскопических методов исследования, в свою очередь образуется между ними благодаря водородной связи за счет гидроксила циклического спирта и кислорода ДМСО в соответствии с рисунком 1.

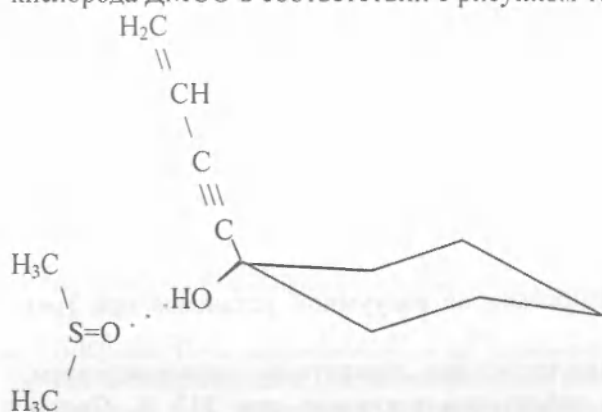


Рисунок 1 - Схема образования комплекса между молекулой БЦГ и растворителем

Изучение кинетики сополимеризации согласно данным таблицы 3 показало уменьшение относительной скорости реакции с повышением доли БЦГ в исходной смеси мономеров. Это, вероятно, связано с большей активностью радикалов ЭМА, так как общая скорость сополимеризации в основном определяется активностью радикала, а не мономера.

Характеристическая вязкость растворов сополимеров возрастает с увеличением в составе исходной смеси содержания БЦГ. Растворимость сополимеров зависит от их состава, причем лучшим растворителем является ДМСО.

Таблица 3 - Зависимость относительной скорости сополимеризации (dV/V) БЦГ с метакрилатами от состава исходной смеси при [ДАК]=0,2%, T=333 К

M <sub>2</sub>	M <sub>1</sub> :M <sub>2</sub> , мол. %			
	75:25	50:50	25:75	10:90
	dV/V			
ММА	9,23	10,06	11,16	12,62
ЭМА	8,97	9,84	11,02	12,67
ППА	8,87	9,71	10,81	12,29
БМА	8,41	9,23	10,24	11,57

В ИК-спектрах сополимеров в соответствии с рисунком 2 полностью отсутствуют полосы поглощения соответствующие винильной группе, но имеются полосы поглощения в области 2240-2320 см<sup>-1</sup>, свидетельствующие о сохранении тройной связи [5].

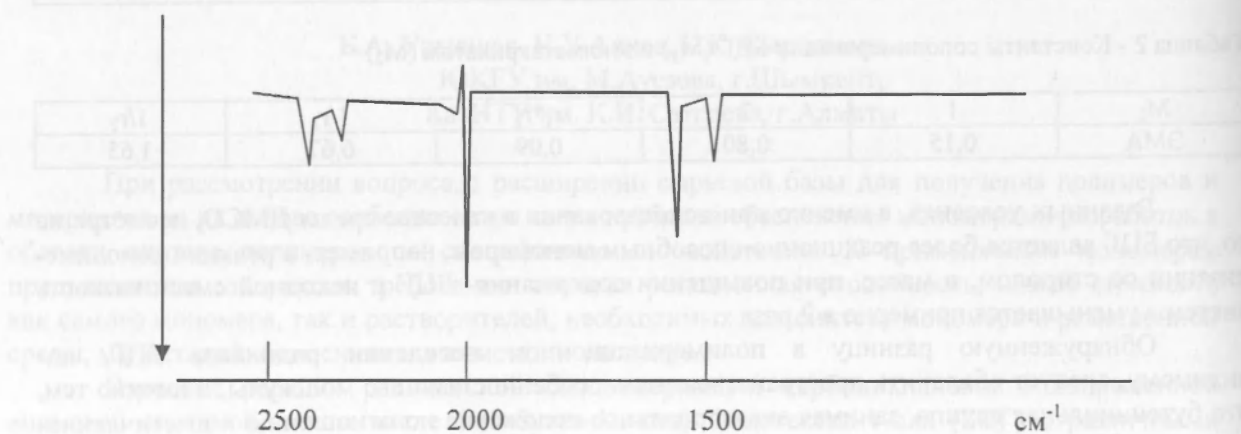


Рисунок 2 - ИК-спектр сополимера БЦГ:ЭМА=36:64, мол. %

На основании данных элементного анализа, спектроскопических и вискозиметрических измерений можно сделать однозначное заключение о том, что реакция сополимеризации при вышеприведенных условиях протекает только по двойной связи. Уменьшение активности БЦГ по сравнению с ЭМА является, главным образом, следствием влияния комплекса, образующегося между первым мономером и растворителем за счет водородных связей [6]. Образующиеся растворимые сополимеры линейной структуры представляют определенный интерес в связи с наличием в боковых фрагментах нескольких функционально активных групп в каждом элементарном звене.

#### Литература

- 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. // *Высокомолек. соед., Б.*, 1989.-Т.31.-№ 7.- С.519-522.
- 3 А.С. 1498754 СССР. Способ получения винилэтинилкарбинолов / Шайхутдинов Е.М., Алиев Н.У., Курманалиев О.Ш. и др.; 08.04. 1989.
- 4 Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. -Л.: Химия, 1972.- 402 с.
- 5 Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностран. лит., 1963. –590 с.
- 6 Алиев Н.У., Курманалиев О.Ш., Шайхутдинов Е.М. // *Высокомолек. соед., Б.* 1992. -Т. 34.- № 9.- С.41-44.

#### Қорытынды

1-(3-бутен-1-инил)-циклогексан-1-олдың этилметакрилатпен радикалдык сополимерлену реакциясы зерттелген. Алғаш рет аталмыш мономерлердің салыстырмалы түрдегі реакциялық белсенділіктері анықталған. 1-(3-бутен-1-инил)-циклогексан-1-олдың белсенділігінің төмендеуі негізгі мономер мен еріткіштің арасындағы комплекстің әсеріне байланыстылығы көрсетілген.

#### Summary

Radical copolymerization of 1-(3-buten-1-inil)-cyclogexan-1-ol with ethylmethacrylate was studied. Reactivity rations were determined and it was that radicals of the first had shown more activities. 1-(3-buten-1-inil)-cyclogexan-1-ols activity decreases between basis monomer and solution influence connection is shown.