

СИНТЕЗ И РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭФИРЫ ИТАКОНОВАЯ КИСЛОТА С АЦЕТИЛЕНОВОЙ ТРИТИЧНОЙ СПИРТ

Магистрант Ф.Турдикулова
Научной руководител Ш.Р.Шарипов

Аннотация. Метакрил кислотани метилпропилэтинил карбинолини эфирини суспенгатор метил целлюлоза иштирокида полимерланиш кенитикаси ўрганилди. Бунда массада, эритувчи мухитида полимерланиш реакциялари, инциаторнинг концентрациялари ўзгариши ва температурани тасирлашувидаги активланиш энергияларини кенитикаси аниқланди. Натижада полимерланиш жараёни гетиро фазада боришлиги аниқланиб реакция радикал механизмда боришлиги ва полимернинг физик-кимёвий хоссалари ўрганиш орқали полимер таркибида уч боғ сақланиб қолганлиги, полимерланиш реакцияси винил боғ ҳисобига боришлиги аниқланди.

Калит сўзлар: мономер, инитсирлаш, меткрил кислота хлорангидрити, термобарқарорлик, гел-эффект, метилпропилкарбинол, суспенгатор, метил целлюлоза, инциатор, активланиш энергия.

Аннотация. Изучена кинетика полимеризации метакриловой кислоты в присутствии суспензии метилпропилэтилкарбинолинового эфира метилцеллюлозы. Определена кинетика реакций полимеризации в массе, в среде растворителя, изменение концентрации инициатора и энергий активации под действием температуры. В результате было определено, что процесс полимеризации протекает в гетерозной фазе, реакция протекает по радикальному механизму, а изучение физико-химических свойств полимера показало, что в полимере сохраняются три связи, реакция полимеризации протекает место за счет винила.

Ключевые слова: мономер, инициирование, хлорангидрид метририловой кислоты, термоустойчивость, гел-эффект, метилпропилкарбинол, суспензия, метилцеллюлоза, Инициатор, Энергия активации.

Annotation. The polymerization kinetics of methacrylic acid in the presence of methylpropyletinyl carbinoline ester suspension methyl cellulose was studied. The kinetics of polymerization reactions in the mass, in the solvent medium, changes in the concentrations of the initiator and the activation energies under the influence of temperature were determined. As a result, it was determined that the polymerization process takes place in the heterose phase, the reaction proceeds in a radical mechanism, and the study of the physicochemical properties of the polymer showed that three bonds are preserved in the polymer, the polymerization reaction takes place at the expense of vinyl.

Key words: Monomer, initiation, metricryl acid chloranhydride, thermability, gel-effect, methylpropylcarbinol, suspension, methyl cellulose. initiator. activation energy.

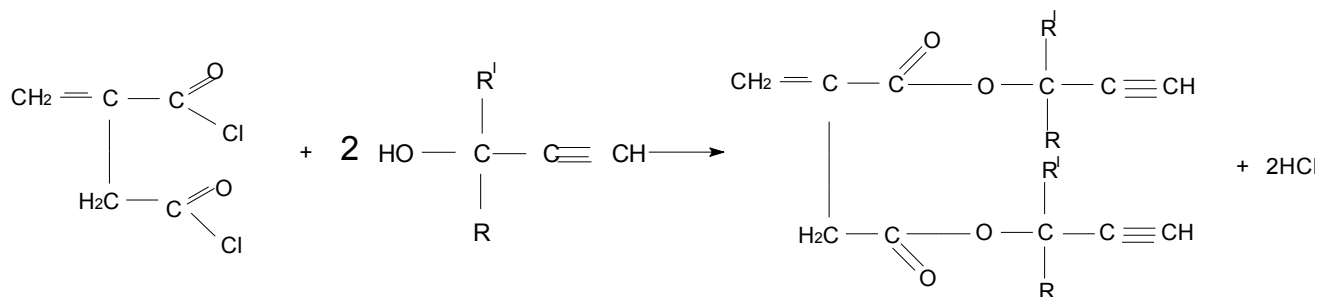
В последние годы весьма интенсивно исследуются различные аспекты полимеризации и сополимеризации ацетиленовых мономеров, содержащих в составе своих молекул одновременно двойную и тройную связи. Такое повышенное внимание к ним прежде всего обусловлено возможностью получения на их основе полисопряжённых полимерных продуктов с диэлектрическими и магнитными свойствами, повышенной термостойкостью и рядом других ценных физико-химических свойств[1].

Ацетиленовые мономеры также нашли определённое применение в качестве сшивающих агентов в процесса улучшения эксплуатационных свойств некоторых крупно тоннажных полимеров, при получении ионообменных материалов, комплексообразователей и катализаторов[2].

Полимеризацию и сополимеризацию ацетиленовых мономеров можно проводить различными методами, но наиболее распространённым является их химическое инициирование. Причём эти процессы и они осуществляются преимущественно по двойной связи мономеров, тогда как их тронная $-C\equiv C-$ связь, в основном, в реакции не участвует из-за ее известной устойчивости к радикальным воздействиям[2,3].

Методика синтеза итаконовых эфиров ацетиленовых спиртов и диола. Синтез подобного рода эфиров можно проводить двумя методами: с использованием самой ненасыщенной органической кислоты или же ее галоген ангидрида в частности хлор ангидрида. Проведение реакции итаконовой кислоты с АС и АД не дало ожидаемых результатов и выход сложного эфира не превышал 5-8%. Более эффективным оказалось использование хлор ангидрида итаконовой кислоты при его взаимодействии с АС в присутствии триэтиламина (5,4).

Реакция протекает по схема:



Где, $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}^I = -\text{CH}_3$ (I), $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}^I = -\text{C}_2\text{H}_5$ (II), $\text{R} + \text{R}^I = \text{C}_3\text{H}_7$,

$\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}^I = -\text{C}_3\text{H}_7$ (III), $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}^I = -\text{CH}_3$ (IV),

Общая методика: В трехгорловую колбу, снабжённую обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, вносили 2 моль АС и 1,67 моль триэтиламина в 200 мл абсолютного диэтилового эфира. Смесь нагревали до кипения, затем охлаждали до комнатной температуры и при перемешивании добавляли в течение 1 часа из капельной воронки 1,58 моль хлор ангидрида итаконовой кислоты. Эфирный слой отделили, а остаток экстрагировали 10% ним раствором серного эфира порциями по 50 мл до тех пор, пока вытяжки не переставали делаться мутными при подщелачивании 5% ним раствором сода и оставляли на ночь. Серный эфир отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме и получали соответствующий эфир итаконовой кислоты.[1]

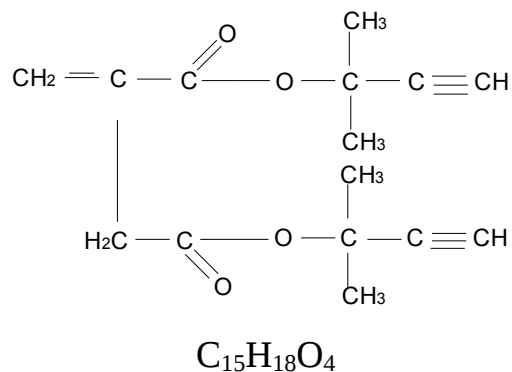
Выход 30 гр. (70% от теоритической) $T(\text{кип})=140-145^{\circ}/10 \text{ мм}$

Синтезирован мономер- жёлты, тяжелеяжидкость с запахом (грушевая эссенция) смешивается с этиловым спиртом диэтиловым эфиром хлороформом: нерастворим в воде.

Брутто формула, выход 70% $T(\text{кип})=145/10 \text{ мм}$, $n_D^{20}=1,4520$, $C_4^{20} = 0,9640$

Молекулярная рефракция: найд-47,16, выч - % -47,44

Общая формула синтезирование мономера представляется в этих вида



На ИК-спектре диацетклоповат эфира итаконовой кислоты обнаружена полоса поглощения характерная для валентных колсбажи $-\text{C} \equiv \text{C}-$ связи в области 2140 см^{-1} , полоса 3220 см^{-1} обусловлена валентным колебанием $\equiv \text{CH}$ связи а в областях 1645 и 1730 см^{-1} колебаниями $-\text{C}=\text{C}-$ и $-\text{C}(\text{O})-$ связи соответственно фругис колебаниях характерных связей не обнаружений.

1. Исследование процесса полимеризация синтезированных новых мономеров в массе в присутствии инциатора радиаци Co^{60} , проводили при

температура 343 К, различных концентрации инициатора, 30 р/сек, 70 р/сек и 120 р/сек проводили при температуре 343 К, и продолжительности реакции 1-4 часов. При этом во всех случаях образующиеся полимеры из-за их растворимости в своих мономеров представляют собой стекловидные продукты, т.е. полимеризация изученных эфиров протекают аналогично с таковой обычных акриловых мономеров.[1,2,3]

Кинетические кривые, построенные на основе результата имеют обычный вид, характерный для гомофазной радикальной полимеризации большинства виниловых мономеров. Логорифмические зависимости начальной скорости полимеризации ацетиленовая мономера от концентрации инициатора радиация во всех случаях имеют прямолинейный характер (рисунок-2). По их тангенсу угла наклона найдены значения и они равны соответственно 0,56, что указывает на протекание этих реакций по свободно-радикальному механизму в основном, с бимолекулярным обрывом растущих цепей. Наблюдаемая некоторая завышенность величин и от его теоретического значения (0,50), очевидно, обусловлена возрастанием вязкости системы по мере конверсии мономера и в следствии этого в некоторой степени затруднена скорость роста цепи.

Следует отметить, что с увеличением концентрации инициатора в реакционной системе во всех случаях скорость полимеризации инициирования. С возрастанием продолжительности полимеризации сначала, в основном, выход полимера увеличивается. Однако, в конце процесса наблюдается замедление образования полимеров за счет уменьшения концентрации мономера в реакционной системе.

Из полученных экспериментальных данных видно, что для всех изученных систем, не зависимо от типа мономера и растворителя, выход полимера и соответственно скорость процесса повышаются возрастанием радиация в исходной реакционной системе, что обусловлено увеличением выхода иницирующих радикалов. При этом кинетические кривые для полимеризации всех мономеров имеют обычный вид, характерный для протекания реакций в гомогенной фазе.

Таким образом выше установленные закономерности по влиянию концентрации растворителя и инициатора на скорость полимеризации ацетиленовых мономеров описываются следующими кинетическими уравнениями в каждом отдельном случае:

	Н-гептане	вп-диоксаниевЧХУ
1.	ИЭДМЭК	$w = K[J]^{0.58} \cdot [M]^{1.18} w = K[J]^{0.56} \cdot [M]^{1.35} w =$ $K[J]^{0.54} \cdot [M]^{1.43}$
2.	ИЭМЭЭК	$w = K[J]^{0.59} \cdot [M]^{1.20} w = K[J]^{1.58} \cdot [M]^{1.32} w =$ $K[J]^{0.56} \cdot [M]^{1.47}$
3.	ИЭМПЭК	$w = K[J]^{1.56} \cdot [M]^{1.21} w = K[J]^{1.59} \cdot [M]^{1.30} w =$ $K[J]^{0.58} \cdot [M]^{1.48}$
4.	ИЭЭЦГ	$w = K[J]^{1.60} \cdot [M]^{1.23} w = K[J]^{1.60} \cdot [M]^{1.22} w =$ $K[J]^{0.52} \cdot [M]^{1.40}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В.А, Зубов В.П «Комплексно радикальная полимеризация»М.
2. Платэ Н.А «Макромолекулярные реакции» М. химия 1999
3. Мацюян С.Г «Изучение радикальной полимеризации диметил-винил-этинилкарбинола III»выско сосед. 1994г т.6.-N34-с.945-951.