

UOT 541 (64+24):543

HEPTEN-1 (OKTEN-1)- MALEİN ANHİDRİDİ-STİROL ÜÇLÜ BİRGƏ POLİMERLƏRİN ALLİL EFİRLƏRİNİN STRUKTURLAŞMASI

O.H.Əkbərov, R.E.Məmmədova, H.Ə.Qədimova, E.O.Əkbərov

Bakı Dövlət Universiteti

AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: info@bsu.az

Məqalədə C₇-C₈ normal quruluşlu α-olefinlərin malein anhidridi və stirolla üçlü birgə polimerlərinin monoallil efirlərinin alınması və metilmetakrilatla strukturlaşmasına aid nəticələr verilmişdir. Allil efirləri bu birgə polimerlərin allil spirti ilə katalizator olmadan qarşılıqlı təsir reaksiyası yolu ilə alınmışdır. Birgə polimerin allil efirlərinin metilmetakrilatla strukturlaşması isə həlledici olmadan azobisizobutironitril iştirakı ilə aparılmışdır. Hər iki reaksiyanın gedişinə müxtəlif amillərin təsiri öyrənilmiş, birgə polimerin yüksək çevrilmə dərəcəsini təmin edən şərait müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: malein anhidridi, α-olefin, allil spirti, metilmetakrilat, strukturlaşma

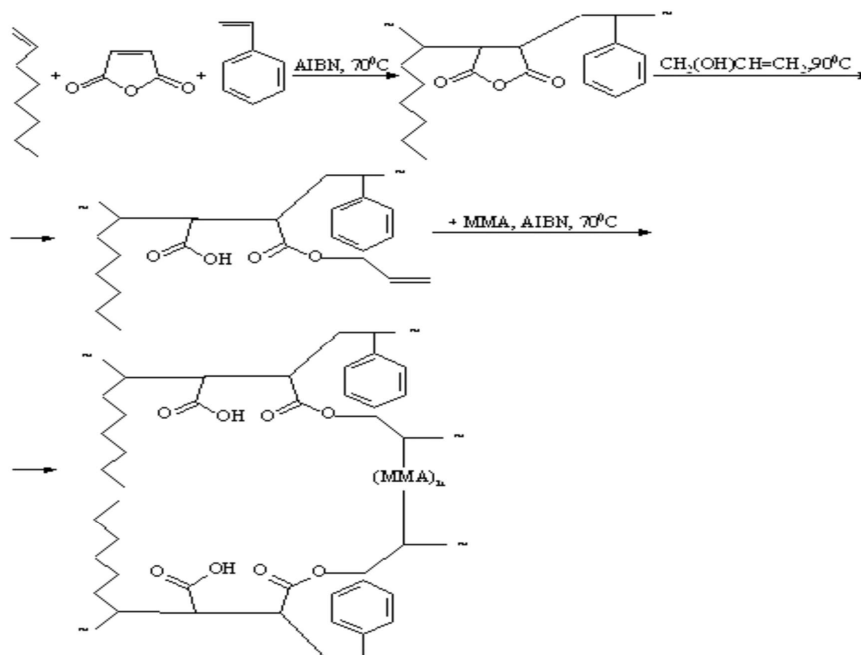
Makromolekul zəncirində doymamış rabitə saxlayan polimerlər termiki, foto-kimyəvi işlənmə zamanı, eləcə də radikal inisatorları iştirakilə asanlıqla tor quruluşlu polimerlərə çevrilirlər. Bu yolla alınmış fəza quruluşlu polimerlər yapışqan kompozisiyaları, mikroelektronika sənayesi üçün rezistlər, doldurucu kompaundlar, şüalanmaya həssas materiallar, lak-boya materialları, plastiklər üçün bağlayıcılar və s. kimi istifadə oluna bilərlər [1,2]. Malein anhidridi birgə polimerlərinin doymamış törəmələrinin alınmasının ən əlverişli üsullarından biri makromolekul zəncirindəki anhidrid həlqələrinin doymamış spirtlərlə, məsələn, allil spirti ilə efirləşməsidir. Yan zəncirində ikiqat rabitə saxlayan polimerlərin isə termiki və inisator iştirakilə torvari polimerə çevrilməsi üsullarından biri metilmetakrilatla strukturlaşma reaksiyasıdır.

Bu məqsədlə hepten-1 (HP) və okten-1-in (OK) malein anhidridi (MA) və stirolla (St) üçlü birgə polimerinin allil spirti (ASP) ilə efirləşmə və metilmetakrilatla (MMA) strukturlaşma şəraitinin öyrənilməsinə aid nəticələr şərh olunur.

HP və OK-in MA və St ilə üçlü birgə polimerləri məlum metodika [3-4] üzrə alınmışdır. Üçlü birgə polimerin ASP ilə efirləşməsi əks soyuducu, qarışdırıcı və termometrə təchiz olunmuş reaksiya kolbasında aparılmışdır. 100 ml həlledicidə (tsikloheksanon) 0.05 mol birgə polimer həll

edilərək üzərinə hesablanmış miqdar ASP əlavə edilir və qarışıq lazım olan temperatura qədər qızdırılır. Sonra müəyyən zaman müddətlərində qarışıqdan 5 ml nümunə götürülərək içərisində 20 ml heksan və ya heptan olan stəkana keçirilir. Çökmüş birgə polimer çökdürücü ilə bir neçə dəfə yuyulduqdan sonra vakuum-quruducu şkafda qurudulur və məlum metodika [5] ilə onda olan sərbəst karboksil qruplarının miqdarı (turşu ədədi) təyin olunur.

Üçlü birgə polimerlərin allil efirlərinin MMA-la strukturlaşması həlledici olmadan benzoil peroksid və ya AİBN iştirakı ilə aparılmışdır. Ampulda 0.01 mol allil efirinün üzərinə hesablanmış miqdar MMA və reaksiya qarışığının 2%-i miqdarında inisator əlavə edilərək ampulun ağzı əridilərək bağlanır və folqaya bükülərək temperaturu tənzimlənən termostata qoyulur. Müəyyən müddətdən sonra ampul termostatdan çıxarılır, soyudulur və ağzı sındırılaraq MMA-ın homopolimerini həll etmək üçün qarışığın üzərinə 20 ml xloroform əlavə edilir və 24 saat müddətində saxlanılır. Həll olmayan tikilmə məhsulları bir neçə dəfə xloroformla yuyulduqdan sonra vakuum-quruducu şkafda qurudulur və çəkilərək çıxım hesablanır. Üçlü birgə polimerin alınması, allil spirti ilə efirləşməsi və allil efirlərinin metilmetakrilatla strukturlaşması reaksiyalarının sxemi aşağıdakı kimi verilə bilər:



Scheme 1

Anhidrid həlqələrinin çevrilmə dərəcəsi olduğuna görə efirləşmənin gedişinə bu birgə polimerlə ASP-nin mol nisbətindən, amillərin təsiri öyrənilmişdir. Nəticələr temperaturdan və reaksiya müddətindən asılı cədvəldə verilmişdir.

MA-St-HP və MA-St-OK üçlü birgə polimerlərin ASP ilə efirləşmə şəraiti

Birgə polimer	Polimerlə ASP-in mol nisbəti	Temp., °C	Reaksiya müddəti, dəq.	Turşu ədədi *), mq KOH	Çevrilmə dərəcəsi, %
MA-St-HP	1:2	80	150	81.7	37.7
	1:3	80	150	142.1	65.1
	1:4	80	150	159.6	73.1
	1:4	80	150	162.2	74.3
	1:5	70	150	123.1	55.1
	1:4	90	150	180.3	82.3
	1:4	80	90	92.3	42.3
	1:4	80	120	109.8	50.3
	1:4	80	180	168.3	77.1
MA-St-OK	1:2	80	150	83.5	39.3
	1:3	80	150	141.7	66.7
	1:4	80	150	160.6	75.6
	1:4	80	150	162.4	76.4
	1:5	70	150	115.2	54.2
	1:4	90	150	173.8	81.8
	1:4	80	90	96.7	45.5
	1:4	80	120	113.1	53.2
	1:4	80	180	161.7	76.1

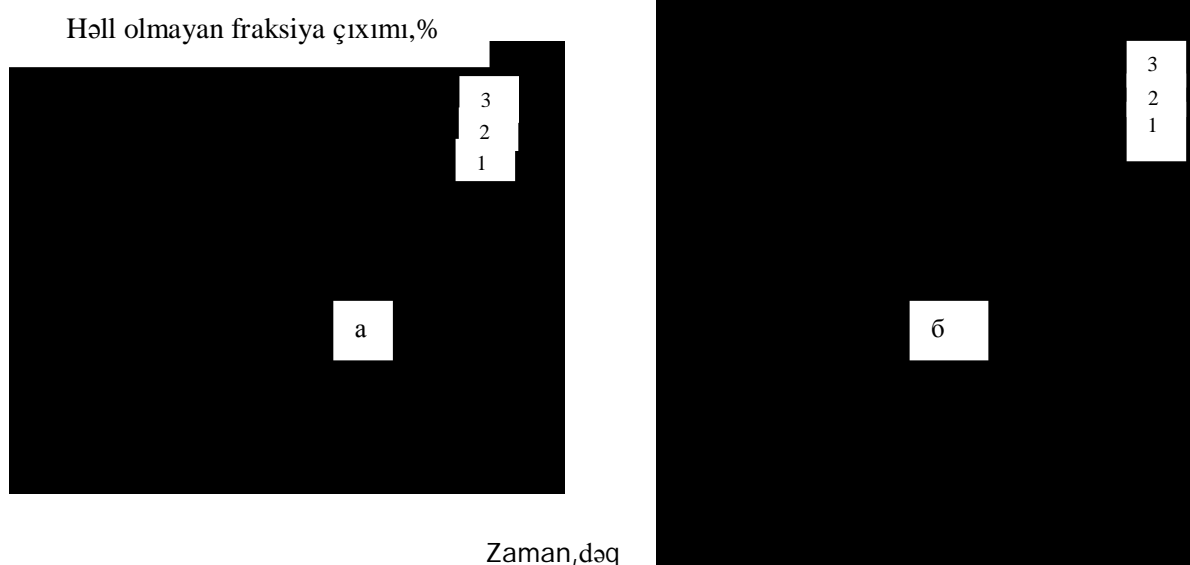
*) 100% çevrilmə dərəcəsi üçün hesablanmışdır. MA-St-HP-218,3; MA-St-OK-212 mq KOH.

Cədvəldə verilənlərdən belə nəticə çıxarmaq olar ki, MA-St-HP və MA-St-OK üçlü birgə polimerlərin ASP ilə allilləşmə reaksiyasında anhidrid qruplarının kifayət qədər yüksək çevrilmə dərəcəsinə (81.8-82.3%) təmin edən şərait $[pol]:[ASP]= 1:4$, temperatur $90^{\circ}C$, reaksiya müddəti 150 dəqiqədir.

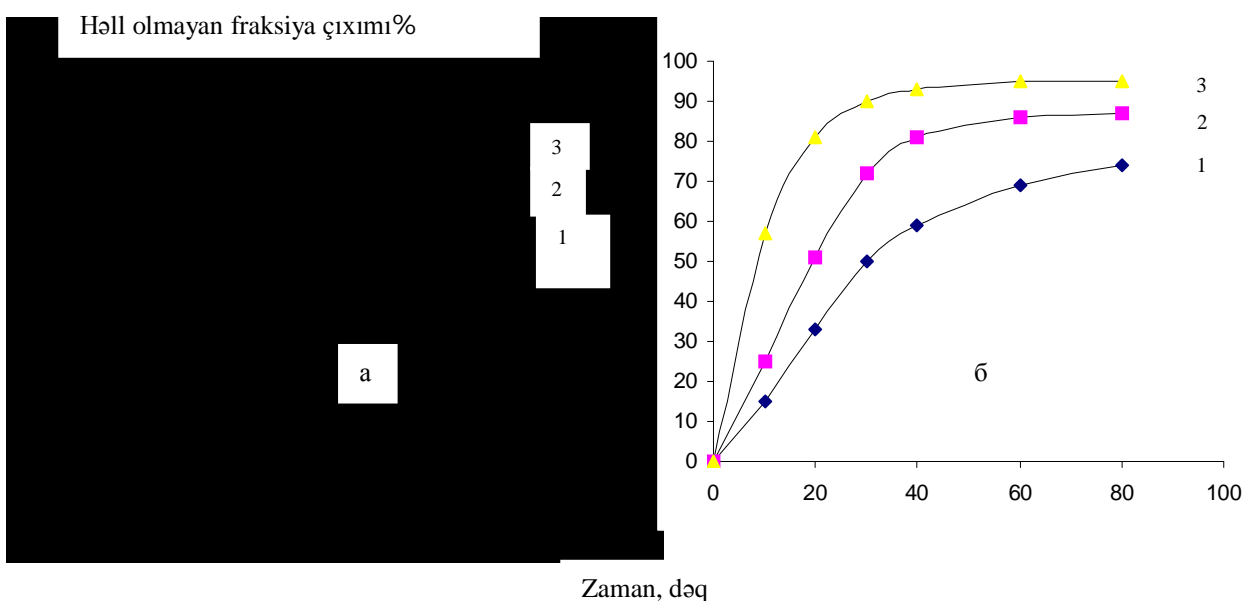
Heksan ilə təkrar çökdürülərək təmizlənmiş allil efirlərində allil qrupunun varlığı kimyəvi yolla (bromlu su və kalium-perman-

qanatın zəif məhlulunun rəngsizləşməsi) və Furiye-İQ-spektrə görə müəyyən edilmişdir [6-7].

Üçlü birgə polimerlərin allil efirlərinin metilmetakrilatla strukturlaşması zamanı birgə polimer zəncirlərinin MMA blokları ilə torvari quruluşa keçməsi baş verir. Birgə polimerlə MMA-nın 1:1, 1:2, 1:3 mol nisbətində və 70, 80, $90^{\circ}C$ temperaturlarda aparılmış strukturlaşma zamanı həll olmayan fraksiya çıxımının zamandan asılılığı öyrənilmiş və qrafik şəklində verilmişdir.



Şəkil 1.1 MA-St-HP(a) və MA-St-OK (b) birgə polimerlərinin allil efirlərinin MMA ilə 1:1 (1), 1:2 (2), 1:3 (3) mol nisbətində tikilməsində həll olmayan fraksiya çıxımının zamandan asılılığı qrafikləri. Temperatur– $80^{\circ}C$, inisiator- 2%.



Şəkil 1.2. MA-St-HP(a) və MA-St-OK (b) birgə polimerlərinin allil efirlərinin MMA ilə 70⁰ (1), 80⁰ (2), 90⁰ C (3) temperaturlarda tikilməsində həll olmayan fraksiya çıxımının zamandan asılılıq qrafikləri. [pol]:[MMA]=1:2, inisiator- 2%.

Alınan nəticələr göstərir ki, MMA-nın mol miqdarının artırılması ilə həll olmayan fraksiya çıxımı artır. Birgə polimerlə MMA-nın ekvimolyar nisbətində (T=80⁰C, reaksiya müddəti 60 dəq.) həll olmayan fraksiya çıxımı 72-75% təşkil edirsə, tikici monomerin üçqat artıq miqdarında çıxım 92-93%-dir. Qeyd etmək lazımdır ki, MMA-nın ikiqat və üçqat artıq miqdarlarında çıxımlar arasındakı fərq o qədər də böyük olmayıb, cəmi 5-6% təşkil edir. Buna görə də üçlü birgə polimerlərin çox yüksək çıxımla (86-90%) torvari polimerə çevrilməsi üçün MMA-nın ikiqat artıq mol miqdarının kifayət etdiyini qəbul etmək olar.

Strukturlaşmanın 70, 80, 90⁰C-də aparılması zamanı alınan nəticələrə görə demək olar ki, temperaturun artırılması da həll olmayan fraksiya çıxımının artmasına səbəb olur. 80⁰C ilə 90⁰C-də alınan nəticələr arasında fərq kiçik olduğundan (4-5%) tikilmənin işçi temperaturu kimi 80⁰C götürülə bilər.

Şəkillərdən görmək olar ki, həm MMA-nın mol miqdarının, həm də temperaturun artırılması ilə xətti quruluşlu MA-St-HP və MA-St-OK üçlü birgə polimerlərin MMA-la praktiki olaraq tam strukturlaşması üçün lazım olan vaxt azalır.

ƏDƏBİYYAT

1. Mamedov S., Medyakova L. Synthesis and study of lithographic properties of polymeric resists on the monoallyl maleate copolymers basis./ I Azerb.-Turkey Polym. Symp. Abs. Baku. 1991. p.16.
2. Əkbərov E.O., Əlizadə S.C. Malein anhidridi- α -olefin birgə polimerlərinin allil efirlərinin alınması. // Kimya Problemləri. 2005. №4. s.73-75.
3. Əkbərov O.H., Məmmədova R.E., E.O.Əkbərov. C₇-C₉ α -olefinlərin malein anhidridi və stirola üçlü birgə polimerləşməsi. BDU Xəbərləri. Təbiət elmləri ser. 2004. №4. s.14-20.
4. Əkbərov O.H., Məmmədova R.E., Əkbərov E.O. Okten-1-malein anhidridi-stirol üçlü birgə polimerlərin sintezi və tədqiqi. // Kimya Problemləri. 2007. №3. s.476-480.
5. Əkbərov O.H., Əkbərov E.O. Yüksək molekullu birləşmələr kimyası kursundan praktikum. Bakı: 2002. 232 s.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ., под ред. Пентина Ю.А. М.:ИЛ. 1963. 590 с.
7. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа. 1971. 264 с.

СТРУКТУРИРОВАНИЕ АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ ТРОЙНОГО СОПОЛИМЕРА МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД-ГЕПТЕН-1 (ОКТЕН-1)-СТИРОЛ

О.Г.Акперов, Р.Э.Мамедова, Г.А.Кадымова, Э.О.Акперов

В статье приводятся результаты по структурированию аллиловых эфиров тройного сополимера малеиновый ангидрид- гептен-1 (октен-1)-стирол. Сшивающим агентом является метилметакрилат. Аллиловые эфиры были получены взаимодействием тройного сополимера малеинового ангидрида, α -олефина и стирола с аллиловым спиртом в отсутствие катализатора при 85-90⁰C. Структурирование осуществлялось путем радикальной сополимеризации аллилового эфира с метилметакрилатом в присутствии азобисизобутиро-

нитрила. Изучено влияние различных факторов на выход нерастворимого сшитого полимера.

Ключевые слова: малеиновый ангидрид, α -олефин, аллиловый спирт, структурирование

**CROSS-LINKING OF ALLYL ESTERS OF TERPOLYMER - MALEIC ANHYDRIDE –
HEPTENE-1(OKTENE-1)- STYRENE**

O.H. Akperov, R.E. Mammadova, G.A.Kadimova, E.O.Akperov

Results of structurization of allyl esters of maleic anhydride – heptene-1(oktene-1)-styrene terpolymer have been presented. Methyl methacrylate has been used as cross-linking agent. Allyl esters have been obtained through the interaction of anhydride – heptene-1(oktene-1)- styrene terpolymer with allyl alcohol without presence of catalyst at 85-90⁰C. Cross-linking has been realized by means of radical copolymerization of allyl ester with methyl methacrylate in the presence of azobisisobutyronitrile. Effect of different factors on the yield of insoluble cross-linked polymer has been studied.

Keywords: maleic anhydride, α -olefins, allyl ester, methyl methacrylate, cross-linking

Redaksiyaya daxil olub 02.12.2011