

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-ПРОПЕНИЛФЕНОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

А.М.Магеррамов, М.Р.Байрамов, Н.В.Азимова, М.А.Агаева, М.А.Джавадов,
И.Г.Мамедов

Бакинский государственный университет

В статье приводятся результаты исследований по изучению свободно-радикальной блочной сополимеризации 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом. Изучено влияние различных факторов (соотношения мономеров, температуры, количества инициатора-динитрила азоизомаляной кислоты) и продолжительности реакции на процесс сополимеризации. Выявлены оптимальные условия синтеза сополимеров с высокими выходами (более 90%): температура 80 °С, соотношение мономеров – 1:1 моль, количество инициатора - 1% (на смесь мономеров) и время 3 часа. Структуры синтезированных двойных сополимеров установлены ИК- и ЯМР-спектроскопией.

Одним из удобных способов получения, химически стабилизированных против термоокислительных процессов, полимерных материалов является двойная или тройная сополимеризация крупнотоннажных мономеров-стирола, малеинового ангидрида, винилхлорида, акрилонитрила и др. с каким-либо алкенилзамещенным фенолом [1-3].

Этим путем были синтезированы различные сополимеры на основе винил- и изопрпенилфенолов, характеризующиеся высокими антиокислительными, противокоррозионными и др. важными свойствами, позволившие их рекомендовать к применению в качестве светостабилизаторов, высокополимеров, ингибиторов коррозии металлов, отвердителей эпоксидных смол и др. [4].

Что же касается реакций сополимеризации 2-пропенилфенола с различными сомономерами, в частности, с малеиновым ангидридом, то можно сказать, что сведения о них в научно-технической литературе отсутствуют.

Поэтому нами была исследована реакция двойной блочной сополимеризации 2-пропенилфенола (ПФ) с малеиновым ангидридом (МА) в присутствии инициатора динитрила азоизомаляной кислоты (динитра). Было изучено влияние различных факторов – температуры, соотношения мо-

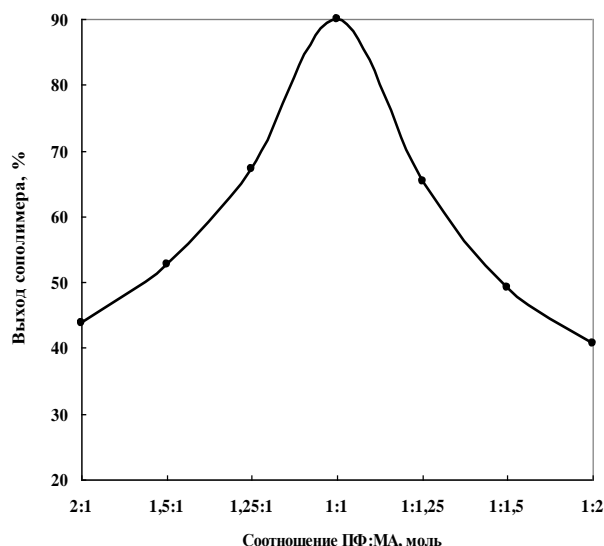
номеров, количества инициатора и продолжительности реакции на процесс сополимеризации с целью выявления оптимальных условий, позволяющих синтезировать целевые двойные сополимеры с высокими выходами.

Использованный в работе 2-пропенилфенол нами был получен по известной методике [5]: изомеризацией 2-аллилфенола в среде метанола, содержащего гидроксид калия.

Сомономер – малеиновый ангидрид – реактивный, перед экспериментом подвергался очистке перекристаллизацией из охлажденного гептана.

Процесс сополимеризации указанных мономеров осуществлялся в запаянных стеклянных ампулах в отсутствии воздуха. По завершении реакции содержимое ампулы растворялось в ацетоне и осаждалось в гептане. Далее осадок отделялся, промылся гептаном и подвергался вакуумированию (до постоянной массы).

Были проведены эксперименты при различных мольных соотношениях ПФ к МА, температуре 80 °С и количестве инициатора (динитра) 1%. Продолжительность реакции 3 часа. Результаты этих экспериментов в виде кривой зависимости выходов двойных сополимеров от мольного соотношения мономеров приводятся на рис. 1.

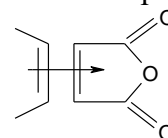


Как видно из характера кривой (рис.1), существенное влияние на образование двойных сополимеров ПФ с МА оказывает их соотношение во взятой исходной смеси. При мольном соотношении 2:1 выход сополимера за 3 часа составляет 43-44%, а при 1,5:1 моль - 52-53%. Дальнейшее снижение доли ПФ в исходной смеси способствует увеличению выхода сополимеров и при соотношении 1:1 моль составляет 90-92%.

Выявлено, что при этом соотношении выход сополимеров максимальный и дальнейшее снижение количества взятого ПФ по отношению к МА (до 1:1,5 и 1:2 моль) приводит к снижению выходов целевых сополимеров. Очевидно, такое падение выхода сополимеров можно объяснить тем, что в условиях реакции гомополимеры взятых мономеров не образуются, а в сополимерах наблюдается строгое чередование мономерных звеньев ПФ и МА. Это хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными, полученными многочисленными авторами в результате проведенных ими исследований по изучению свободно-радикальной сополимеризации МА с различными винильными мономерами,

Рис.1 Влияние соотношения мономеров на выход сополимера.
Условия: температура – 80° С, количество инициатора – 1 %, продолжительность сополимеризации – 3 часа.

при которых реакция протекает через образование комплекса с переносом заряда [6]:



Далее при найденном оптимальном эквимолярном соотношении мономеров были проведены эксперименты по изучению влияния температуры (от 60 до 100°С) и количестве инициатора 1% на процесс двойной сополимеризации (при различной продолжительности реакции). Результаты этих исследований приводятся на рис. 2.

Как видно из рис. 2, с увеличением температуры от 60 до 100°С выходы сополимеров растут от 53% до 92–95% (при продолжительности 3-3,5 часа).

Увеличение продолжительности реакции до 4 – 4,5 час, можно сказать, практически не оказывает дальнейшего влияния на выход сополимеров.

С целью выявления оптимальной концентрации инициатора была проведена серия экспериментов при найденной оптимальной температуре 80°С, различном количестве диниза (от 0,1 до 1,5%) и продолжительности от 0,5 до 3,5 час (рис.3).

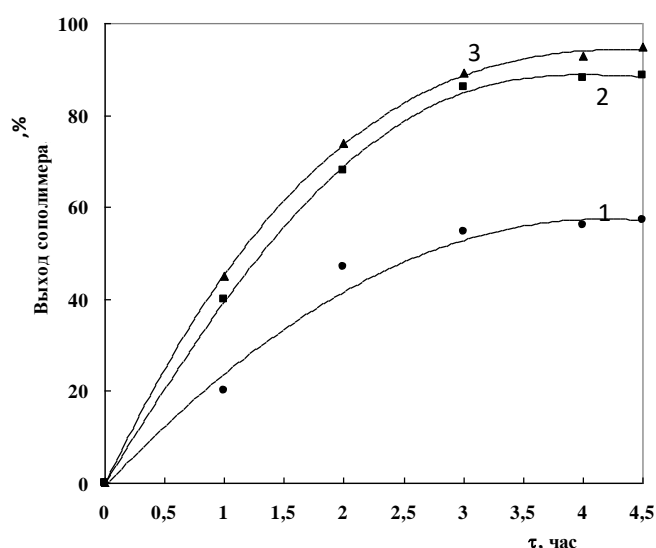


Рис. 2. Влияние температуры на выход сополимера. 1 – 60°C, 2 – 80°C, 3 – 100°C
Условия: соотношение мономеров МА : ПФ = 1:1 моль, количество инициатора 1 %.

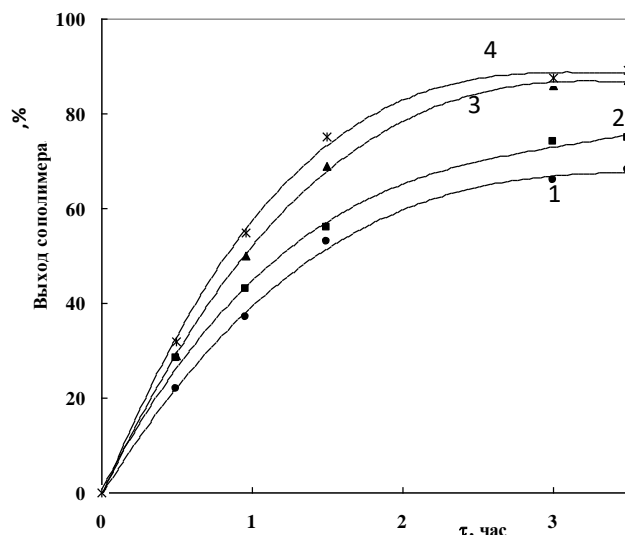


Рис. 3. Влияние количества инициатора на выход сополимера. 1 – 0,1 %, 2 – 0,5 %, 3 – 1,0 %, 4 – 1,5 %. Условия: температура – 80°C, соотношение мономеров МА:ПФ = 1:1 моль.

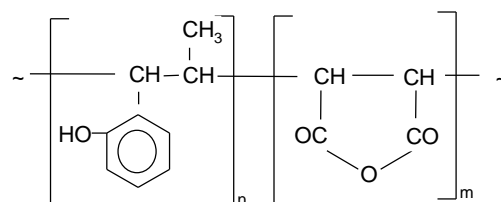
Как видно из характера кривых (рис.3), с увеличением количества инициатора от 0.1 до 0.5 и 1.5% выходы сополимеров, как и следовало ожидать, закономерно растут и достигают максимума (90-92%) при расходе диниза 1.0% и времени 3 час.

Дальнейшее увеличение количества инициатора нежелательно, так как оно не способствует сколько-нибудь существенному увеличению выхода сополимеров.

Исследование физико-химических свойств сополимеров (в зависимости от

условий синтеза) показали, что на значение приведенной вязкости их (в диоксане при 20°C) и температуры размягчения (в капилляре) практически не оказывает влияние количество взятого инициатора, а также соотношение реагирующих веществ в исходной смеси.

Это свидетельствует о том, что процесс сополимеризации протекает путем строгого чередования звеньев ПФ и МА. Исходя из результатов экспериментов, можно сополимеру приписать следующую структуру:



Структуры синтезированных сополимеров были подтверждены данными ИК- и ЯМР- спектроскопии. ИК-спектры были сняты на спектрофотометре Varian 3600 FT-YR (с Фурье-преобразованием), а ЯМР – на аппарате Bruker-300 (Германия).

В ЯМР-спектрах имеются следующие характерные сигналы (м.д.): 0.85-1.55 (метильная группа), 2.2-4.2 (метинные группы), 5.8-6.0 (гидроксильная группа), 6.4-7.55 (протоны ароматического кольца).

Таким образом, результаты проведенных всесторонних исследований показывают, что в результате свободно-радикальной сополимеризации 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом образуются истинные двойные сополимеры, их гомополимеры в выявленных оптимальных условиях не образуются.

Эти сополимеры могут найти практическое применение в качестве полимерных отвердителей эпоксидных смол. При их использовании исключаются выделение токсичных веществ и другие нежелательные явления, присущие низко-молекулярным отвердителям. Кроме того, наличие в структурах сополимеров фенольного гидроксила и ангидридных групп можно использовать для дальнейших целенаправленных превращений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mehta Rujul, Dadmun M.D. // Makromolecules. 2006. 39. №25. С. 8799. РЖХ 2007. 07.22-19. С. 145.
2. Gray Maisha, K. Zhon Hongying. // Macromolecules. 2004. 37. №15. С. 5585. РЖХ 2006. 06.09-19. С. 269.
3. Краюхина М.А., Козыбанова С.А. // Журнал прикл. химии. 2007. т. 80. вып. 7. С.1175.
4. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р. Химия алкенилфенолов. Баку: изд. БГУ. 2002. 246с.
5. Органические реакции, Сборник. М.: Инлит. 1950. С. 7.
6. Рзаев З.М. Полимеры и сополимеры малеинового ангидрида. Баку.: Элм. 1984.160 с.

2-ПРОПЕНИЛФЕНОЛУН МАЛЕИН АНЦИДРИДИ ИЛЯ СЯРБЯСТ-РАДИКАЛ СОПОЛИМЕРЛЯШИМЯ РЕАКСИЙАСЫНЫН ТЯДГИГИ

А.М.Мящаррамов, М.Р.Байрамов, Н.В.Язимова, М.А.Аьайева, М.Я.Ъавадов, И.Г.Мяммядов

Мягаладя 2-пропенилфенолуи талеин аницидриди иля блокда бирэя радикал полимерляшмясиндяи алынан нятигьяляр верилмишидир. Сополимерляшмя просесиня михтялиф факторларыи (мономерлярии нисбяти, инисиаторун мигдары, температур, реаксияи миддяти) тясире юйрянилмишидир. Сополимерин йцксяк чыхымла (90%-дяи йцксяк) алынмасы ицин оптимал реаксияи ияраити (температур 80⁰Ъ, мономерлярин нисбяти 1:1 мол, инисиаторун мигдары 1%, реаксияи миддяти 3 саат) мияйийан олунмушидур. Синтез едилмиш икили сополимерин гурулушу ИГ вя НМР спектроскопиясы иля тийин едилмишидир.

RESEAUCH INTO HOMOLYTICAL COPOLYMERIZATION OF 2-PROPENYLPHENOL WITH MALEIC ANHYDRIDE

A.M.Magerramov, M.R.Bayramov, N.V.Azimova, M.A.Agayeva, M.A.Javadov, I.G.Mamedov

The article presents the results of exploration of homolytical block copolymerization of 2-propenyl/phenol with maleic anhydride. Influence of various factors (ratio of monomers, temperature, quantities of initiator and duration of reaction) on copolymerization process has been studied. Optimum conditions for synthesis of copolymers with high yield (more than 90 %) has been established: temperature 80°C, a ratio of monomers - 1:1 mol, quantity of initiator - 1 % (on the mix of monomers) and duration 3 hours. Structures of synthesized double copolymers have been confirmed by IR - and NMR-spectroscopy data.