

УДК 547.566:661.894

СООЛИГОМЕРЫ 2-ПРОПЕНИЛФЕНОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ И ИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

М.Р.Байрамов, А.М.Магеррамов, Н.В.Азимова, М.А.Агаева,
С.Г.Алиева, Г.М.Гасанова

*Бакинский государственный университет
AZ 1143 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: narqiz.azimova@rambler.ru*

В статье приводятся результаты исследований по изучению процесса соолигомеризации малеинового ангидрида с 2-пропенилфенолом в присутствии инициатора динитрила азоизомасляной кислоты. Дилатометрическим методом определен порядок реакции по инициатору ($n=0.27$) и суммарной концентрации мономеров ($m=2.8$). Установлено, что независимо от соотношения взятых мономеров и условий соолигомеризации образуются соолигомеры с чередующимися звеньями. Изучены термические и термоокислительные свойства азотсодержащих производных соолигомеров. Установлено, что они обладают высокой стабильностью до температуры 310-340°C.

Ключевые слова: соолигомеризация, 2-пропенилфенол, порядок реакции, термическое окисление.

Как известно, сополимеры малеинового ангидрида с винильными мономерами (стиролом, акрилонитрилом, α -олефинами и др.) и их производные находят разнообразное применение в составах смазочных и топливных композиций сырых нефтях, фоторезистных материалах и др. [1-7]. Обнаружено, что сополимеры, полученные на основе малеинового ангидрида и оксистирола, обладают высокими антиокислительными свойствами, что позволяет их использовать в качестве добавок

к полимерам с целью увеличения их светостойкости и термостабильности [8].

В настоящей статье приводятся результаты наших исследований по изучению свободно-радикальной соолигомеризации 2-пропенилфенола (2-гидрокси- β -метилстирола) с малеиновым ангидридом и изучению термических и термоокислительных свойств азотсодержащих производных полученных двойных соолигомеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный в работе 2-пропенилфенол был получен изомеризацией 2-аллилфенола в присутствии спиртового раствора КОН по известной методике [9]. Сономер – малеиновый ангидрид – реактивный, перед использованием перекристаллизовывался из бензола и использовывался в свежем виде.

Дилатометрическим методом было изучено влияние различных факторов (температуры, продолжительности реакции, количества инициатора и соотношения мономеров к растворителю -

диоксану) на течение процесса двойной соолигомеризации взятых мономеров. Реакция соолигомеризации проводилась в присутствии инициатора динитрила азоизомасляной кислоты и при ранее найденной оптимальной температуре 80°C. Количество инициатора изменяли от 0.1 до 1% (в расчете на смесь мономеров).

Взаимодействием двойных соолигомеров с диэтиламинолом были получены их азотсодержащие производные и изучены их термические и термоокислительные свойства [10]. Исследования

проводились на дериватографе STA 449 F 3 Jupiter (фирмы «Netzsch») при постоянном нагревании образцов в интервале температур 25-700°C со скоростью нагрева 5 К/мин. В качестве инертного газа использовали аргон, скорость подачи 50 л/мин. Определяли потери масс образцов в зависимости от температуры нагрева, а также экзо- и эндотермические эффекты.

Структуры двойных соолигомеров и их азотсодержащих производных подтверждены методом ЯМР-спектроскопии (спектрометр Bruker-300, фирмы Bruker, Германия, снабженным температурной приставкой VVT-3200. Рабочая частота 300 и 75 МГц). Растворители - ацетон d_6 , CCl_4 , $CDCl_3$, D_2O .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дилатометрическим методом (по изменению объема реакционной массы ΔV за определенные промежутки времени Δt) определяли порядок реакции по инициатору и суммарной концентрации мономеров. С этой целью проводились две серии экспериментов: в одних случаях изменяли количество инициатора (от 0.1 до 1%) при постоянном соотношении сомономеров к растворителю (диоксану), а в других - при постоянном количестве инициатора (1%) изменяли соотношение суммарных объемов мономеров к растворителю (1:8, 2:7, 3:6, 4:5).

Для каждого промежутка времени рассчитывали изменение объема (ΔV) реакционной массы по отношению к исходному объему (V_m) и строили соответствующие кинетические кривые. Затем к кинетическим кривым от оси абсцисс поднимали перпендикуляр и для определенного промежутка времени рассчитывали значения $\Delta V/V_m$. На основании этих данных вычисляли степень превращения мономеров (α), суммарную концентрацию мономеров ($C_{\Sigma m}$) и концентрацию инициатора (C_{in}) согласно известным в литературе формулам [11].

Результаты проведенных кинетических исследований приводятся на рис.1– 4.

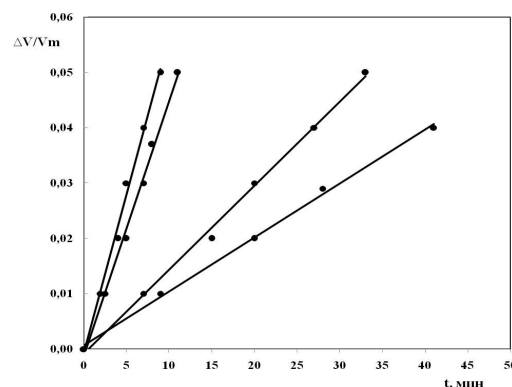


Рис. 1. Зависимость $\Delta V/V_m$ от продолжительности реакции при различной концентрации инициатора (% мас): 1-0.1 ; 2-0.3 ; 3-0.4 ; 4-1.0.

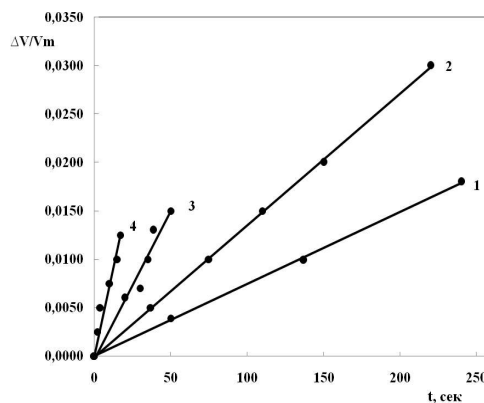


Рис. 2. Зависимость $\Delta V/V_m$ от продолжительности реакции при различном объемном соотношении смеси мономеров к растворителю: 1-1:8 ; 2-2:7 ; 3-3:6 ; 4-4:5.

Исходя из данных кинетических исследований вычисляли значения ω , $\lg \omega$ и строили кривые зависимости $\lg \omega = f(\lg C_{in})$ и $\lg \omega = f(\lg C_{\Sigma m})$. По уравнению касательной, проведенной к кривой зависи-

мости $\lg \omega = f(\lg C_{in})$ и $\lg \omega = f(\lg C_{\Sigma m})$ (рис.3, 4), определяли порядок реакции по инициатору (0.27) и сумме мономеров (2.8).

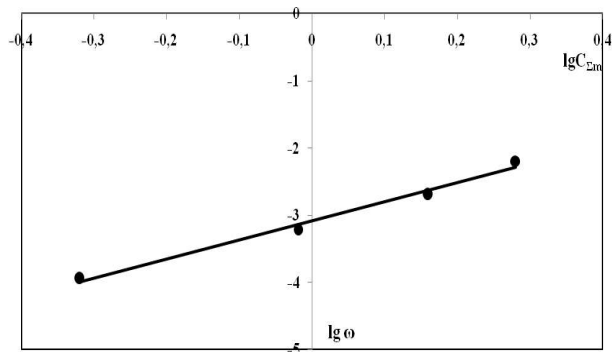


Рис. 3. График зависимости скорости сополимеризации от суммарной концентрации сомономеров.

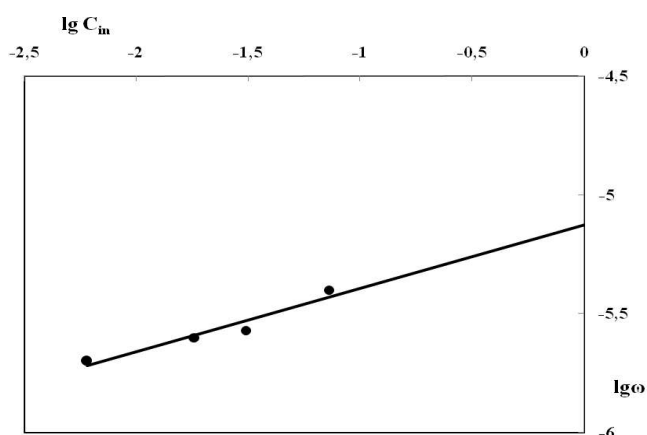
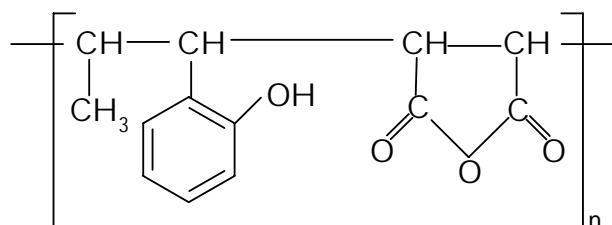


Рис.4. График зависимости скорости сополимеризации от концентрации инициатора.

Структуры сополимеров были подтверждены методом ЯМР-спектроскопии:



Наличие в них ангидридных звеньев позволило легко осуществить реакции с аминами с образованием их азотсодержащих водорастворимых производных, могущих найти применение в качестве ингибиторов коррозии металлов в водно-солевых системах.

Обработкой синтезированных сополимеров диэтиламиноом при температуре 35-40°C и соотношениях сополимер : амин=1:1 - 1:3 (моль) были получены их модифицированные производные, хорошо растворимые в воде. Структуры азотсодержащих производных также были

подтверждены данными ЯМР-спектроскопии.

Проведенные дериватографические исследования показали, что содержание азота в структуре исследованного образца оказывает влияние на его термические и термоокислительные свойства (рис.5).

Как видно из термограммы соолигомера 2-пропенилфенола с малеино-

вым ангидридом, модифицированного диэтиламином (при их соотношении 1:1), до температуры 260°C никаких изменений практически не происходит. При повышении температуры до 310°C на кривой DSC наблюдается резкий экзоэффект и эта температура соответствует потере ~15% от массы образца.

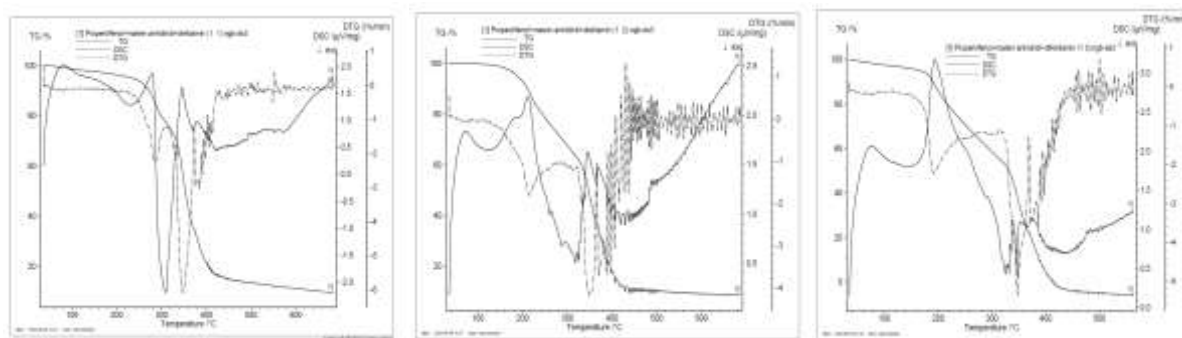


Рис.5. Дериватограммы двойного соолигомера 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом, модифицированного диэтиламином (при соотношении соолигомер:амин -1:1, 1:2, 1:3)

На термограмме соолигомера, модифицированного амином (при их соотношении 1:2), до 160 °C практически никаких изменений не наблюдается. На кривой DSC можно отметить три эндозэффекта (при 210 °C , 280 °C и 370 °C).

При переходе к термограмме соолигомера модифицированного диэтиламином (при их соотношении 1 : 3), до температуры 170°C резких изменений также не происходит, при температуре 200 °C наблюдается ~5%-ная потеря массы образца. Обнаруженный на кривой DSC при температуре 200°C эндозэффект, возможно, обусловлен наличием не-

больших количеств летучих компонентов в составе соолигомера. Экзоэффект, соответствующий резкой потере массы образца соолигомера, модифицированного амином, наблюдается при достаточно высокой температуре (~ 340 °C).

Таким образом, проведенные всесторонние исследования показывают, что модифицированные аминами соолигомеры 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом, обладают потенциально необходимыми термическими, термоокислительными и др. функциональными свойствами и могут найти разнообразное применение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Al-Sanagh A.M., Noor Et-Din M.M. Сополимеры стирола с малеиновым ангидридом и их эфиры, используемые для улучшения свойств сырой нефти с высоким содержанием восков. // J.Petrol.Sci. РЖХ 2010. 10.07-19П.238.
2. Пат.6025308 США. Аминофункционализированные полимеры. МПК⁷ C10M 145/14. 2000. / РЖХ 2001. 01.05-19П219П.
3. Пат.6143043 США. Депрессоры точки помутнения среднедистиллятных топлив, МПК⁷ C10L 1/22, 2000. / РЖХ 2001. 01.21-19П.213П.
4. Abdel A.A., Nasser A.M. Многофункциональные добавки, улучшающие индекс вязкости, уменьшающие температуру потери текучести и депрессанты для смазочного масла. // Petrol. Sci. And Technol., 2009. 27.

- N1. С.20-32. / РЖХ 2010. 10.16-19П.222
5. Wang Danju, Zong Xiaorhu. Синтез и свойства сополимеров бензил-акрилата и малеинового ангидрида и продуктов их алкоголиза. //Jnd.Eng. 2007. 28. N2. с. 7-11. / РЖХ 2009. 09.23-19П.237.
 6. Пат. 6042988 США. Химически усиливаемая негативная фоторезистная композиция. МПК⁷ G03C1/492. 2000. / РЖХ. 2001. 01.06-19Н. 243 П.
 7. Selim H. Полимеры из производных растительного масла и сополимеров стирола и малеинового ангидрида. // J.Appl. Polym.Sci., 2010. 116. N1. с.355-365. / РЖХ 2010. 10.20-19С.308.
 8. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р. Химия алкенилфенолов. Баку: изд. БГУ. 246 с.
Magerramov A.M., Bajramov M.R. Himija alkenilfenolov. Baku: izd. BGU. 246 s.
 9. Органические реакции, сборник II, М.: изд.Ин.Лит. 1950. с.36-37. *Organicheskie reakcii, sbornik II, M.: izd.In.Lit. 1950. s.36-37.*
 10. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Азимова Н.В.и др. Получение соолигомеров 2-пропенилфенола с малеиновым ангидридом и исследование продуктов их превращений с аминами в качестве ингибиторов коррозии стали. //Журнал прикладной химии. 2014. т.87. вып. 4. с.463-467.
Magerramov A.M., Bajramov M.R., Azimova N.V.i dr. Poluchenie sooligomerov 2-propenilfenola s maleinovym ангидридом i issledovanie produktov ih prevrashhenij s aminami v kachestve ingibitorov korrozii stali. //Zhurnal prikladnoj himii. 2014. t.87. vyp. 4. s.463-467.
 11. Акперов О.Г., Акперов Э.О. Практикум по высокомолекулярным соединениям. Баку: изд. БГУ. 48-50 с.
Akperov O.G., Akperov Je.O. Praktikum po vysokomolekuljarnym soedinenijam. Baku: izd. BGU. 48-50 s.

2-PROPENILFENOLUN MALEİN ANHİDRİDİ İLƏ SOOLİQOMERLƏRİ VƏ ONLARIN AZOTSAXLAYAN TÖRƏMƏLƏRİ

M.R.Bayramov, A.M.Məhərrəmov, N.V.Əzimova, M.A.Ağayeva, S.Q.Əliyeva, G.M.Həsənova

Bakı Dövlət Universiteti

AZ 1143Bakı, Z.Xəlilov küç.,23; e-mail: narqiz.azimova@rambler.ru

*Məqalədə azoizoyağturşusunun dinitril inisiatoru iştirakında malein anhidridinin 2-propenilfenolla sooliqomerləşmə prosesinin öyrənilməsi istiqamətində aparılan tədqiqatların nəticələri verilmişdir. Dilatometrik üsulla inisiatora (n=0.27) və monomerlərin cəminə (m=2.8) görə reaksiyanın tərtibi təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, götürülən monomerlərin nisbətindən və sooliqomerləşmə şəraitindən asılı olmayaraq sooliqomer manqaların növbələşməsiylə alınır. Sooliqomerlərin azotsaxlayan törəmələrinin termiki və termooksidləşdirici xassələri öyrənilmişdir. Təyyin edilmişdir ki, onlar 310-340°C temperatura qədər yüksək stabilliyə malikdirlər. **Acar sözlər:** sooliqomerləşmə, 2- propenilfenol, reaksiyanın tərtibi, termiki oksidləşmə.*

CO-OLIGOMERS OF 2-PROPENYLPHENOL WITH MALEIC ANHYDRIDE AND THEIR NITROGEN CONTAINING DERIVATIVES

M.R.Bayramov, A.M.Magerramov, N.V.Azimova, M.A.Agayeva, S.G.Aliyeva, G.M.Gasanova

Baku State University

Z.Xalilov str., 23, Baku AZ 1148, Azerbaijan Republic : e-mail: narqiz.azimova@rambler.ru

*Results of research into the process of co-oligomerization of 2-propenylphenol with maleic anhydride in the presence of azobisisobutyronitrile initiator are given in the article. The order of reaction according to the initiator (n=2.8) and the amount of monomers (m=2.8) by dilatometric method have been determined. It revealed that irrespective of correlation between monomers and conditions of co-oligomerization, there are formed co-oligomers with alternating links. The thermal and thermal oxidation properties of nitrogen derivatives of co-oligomers have been examined. It found that they have high stability at temperature of 310-340°C. **Keywords:** co-oligomerization, 2-propenylphenol, reaction order, thermal oxidation.*

Поступила в редакцию 12.08.2014.