

Sopolymerization acetylenic monomers
Sharipov Sh.¹, Absattorova Yu.², Alimkulov S.³, Rustamov A.⁴, Urazaliyev Kh.⁵
Сополимеризация ацетиленовых мономеров
**Шарипов Ш. Р.¹, Абсатторова Ю. Н.², Алимкулов С. О.³, Рустамов А. Ш.⁴,
Уразалиев Х.⁵**

¹Шарипов Шавкат Рахмонович / Sharipov Shavkat Rakhmonovich – кандидат химических наук, доцент;

²Абсатторова Юлдуз Нуралиевна / Absattorova Yulduz Nuraliyevna – преподаватель;

³Алимкулов Сирожиддин Олимжон угли / Alimkulov Sirojiddin Olimjon ugli - студент;

⁴Рустамов Абдусамат Шукруллаевич / Rustamov Abdusamat Shukrullayevich - студент;

⁵Уразалиев Холмурод / Urazaliyev Kholmurod – студент,

кафедра методов преподавания химии,

факультет естественных наук,

Джизакский государственный педагогический институт, г. Джизак, Узбекистан

Аннотация: в статье анализируются обычная радикальная сополимеризация ацетиленовых мономеров с другими виниловыми мономерами и их способность вступать в прививочную полимеризацию при модификации различных многотоннажных полимерных продуктов.

Abstract: this article flurry monomer and other vinyl monomers with a radical copolymerization and has modified many tons of polymer grafting polymerization ability of the compounds are analysed.

Ключевые слова: ацетилен, сополимеризация, модификация, акрилонитрил, винилпирролидон, сомономер, виниллактам.

Keywords: acetylene, copolymerization, modification, acrylonitrile, vinylpyrrolidone, comonomer, vinylactam.

Одним из ценных свойств ацетиленовых мономеров является их значительная склонность к обычной радикальной сополимеризации с другими виниловыми мономерами и способность вступать в прививочную полимеризацию при модификации различных многотоннажных полимерных продуктов. Ниже приводятся наиболее характерные литературные данные по сополимеризации некоторых ацетиленовых мономеров.

Так, осуществлена радикальная сополимеризация винилацетилена (ВА) и его производных общей формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}\equiv\text{CR}^*$ со стиролом, акрилонитрилом и винилпирролидоном. Определены параметры «Q» и «e» для различных пар сомономеров. Причем, следует отметить, что значения Q для всех исследованных винилацетиленовых мономеров близки и составляют 0,43-0,45.

В связи с синтезом ряда новых винилацетиленовых мономеров, держащих пероксидные группы, появилась возможность получать на их основе различные полимерные материалы, обладающие повышенными адгезионными свойствами, способностью к самоструктурированию при термообработке и некоторыми другими хорошими эксплуатационными свойствами. Исходя из этого, в работе осуществлена радикальная сополимеризация пероксидных мономеров (ПМ) винилацетиленового ряда общей формулы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OOR}$ (где R= -H или $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) с винильными и диеновыми мономерами, в частности с винилацетатом. Показано, что благодаря наличию в молекулах сопряженной группировки $-\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$, винилацетиленовые ПМ оказались значительно активнее винилацетата, и соответственно полученные сополимеры обогащены звеньями ПМ. Сополимеризация протекает с относительно низкими скоростями. При этом образующиеся пероксидированные продукты сшиваются при термообработке, обладают высокими физико-химическими и эксплуатационными свойствами.

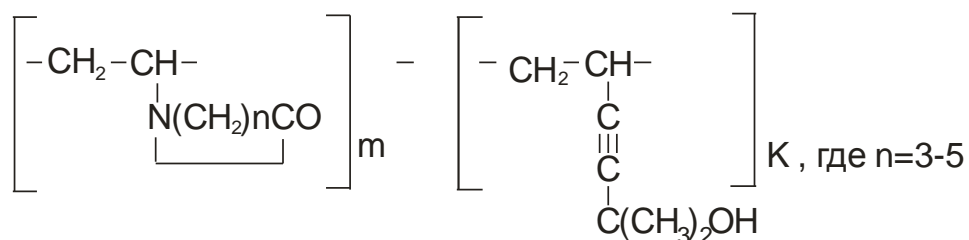
Сополимеризацией диметилвинилэтинилметилтретбутилпероксида (ДМВЭМТБП) с диметилвинилэтинилкарбинолом (ДМВЭК) получены полиреакционноспособные полимеры, содержащие в своей структуре -ОН и -О-О- группы. Определены константы сополимеризации этих мономеров.

С достаточно высокой скоростью протекает также сополимеризация ДМВЭМТБП с бутадиеном в присутствии третьего сомономера – метакриловой кислоты или 2-метил-5-винилпиридина в водных эмульсиях под действием окислительно-восстановительных иницирующих систем. Полученный новый латекс содержит в составе макромолекул одновременно $-\text{C}\equiv\text{C}-$ и $-\text{O}-\text{O}-$ связи, а также $-\text{COOH}$ или пиридиновые группы. Данный продукт значительно повышает прочность связи в резинордных изделиях по сравнению с известными промышленными латексными адгезивами. Предполагается, что это обусловлено распадом переписных групп и в результате чего образованием ковалентных связей в системе корд-адгезив-резина.

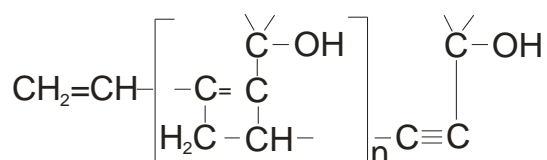
В работе проведена сополимеризация ДМВЭМТБП и диметилвинилэтинилметилгидропероксида (ДМВЭМГП) с ДМВЭК. При этом почти при всех соотношениях сомономеров образуются продукты олигомерного характера. Причем, ДМВЭМГП сополимеризуется с ДМВЭК с большей скоростью, чем ДМВЭМТБП, и образующиеся сополимеры имеют низкие значения характеристической вязкости. Эти

факты объясняются тем, что в системах по мере протекания сополимеризации резко возрастает самораспад за счет участия в реакции кратных -O-O- связей, и в результате чего увеличивается концентрация свободных радикалов. Это, в свою очередь приводит к усилению реакции обрыва цепи и, соответственно, к образованию низкомолекулярных олигомеров.

Исследована также сополимеризация ДМВЭК с винилпирролидоном (ВП) и винилкапролактамом (ВК). Реакцию проводили в присутствии динитрилизобисизомаляной кислоты (ДАК) при температуре 333 К при различных соотношениях сомономеров в исходной смеси. При этом образующиеся сополимеры обогащены звеньями карбинола по сравнению с исходной смесью. Причем, с ростом содержания виниллактамов в системе выход сополимеров падает, а содержание в них звеньев виниллактамов увеличивается. Образующиеся сополимеры растворимы в ацетоне, этиловом спирте, но не растворяются в петролейном и диэтиловом эфирах, хлороформе, бензине и воде. Состав продуктов, образующихся в ходе реакции, в общем виде можно представить следующим образом:

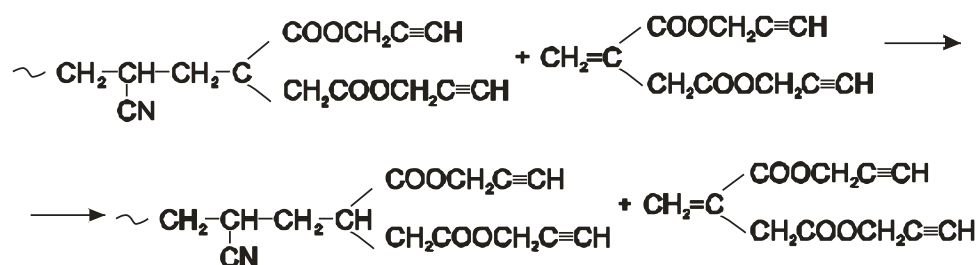


Возможно, что участки сополимера, состоящие из звеньев карбинола, содержат циклические структуры (циклобутеновые кольца), аналогично тому, как это установлено для гомополимера ВЭК:



Подробно изучена сополимеризация фторсодержащих простых эфиров ДМВЭК 1,1,3-тригидротетрафторпропилового (I), 1,1,5-тригидр оксифторамилового (II) и 1,1,7-тригидрододекафторгептилового (III) с этил-□-цианакрилатом в присутствии ДАК. Скорость реакции возрастает как с увеличением содержания эфирного компонента, так и с повышением концентрации инициатора в реакционной смеси. Образующиеся сополимеры обогащены звеньями мономеров I-III, хорошо растворяются в диметилформамиде (DMFA) и нитрометане. По данным их ИК-спектров можно сделать вывод, что сополимеризация протекает по двойной связи, в то время как тройная связь сохраняется.

Ряд работ посвящен сополимеризации пропаргиловых эфиров □, β-ненасыщенных кислот [1]. Так, например, скорость сополимеризации ДПрИК с акрилонитрилом резко уменьшается по мере увеличения доли первого в исходной смеси, что, очевидно, обусловлено малой реакционной способностью ДПрИК вследствие наличия в его молекуле подвижных атомов водорода, способных к участию в аллильной перегруппировке:



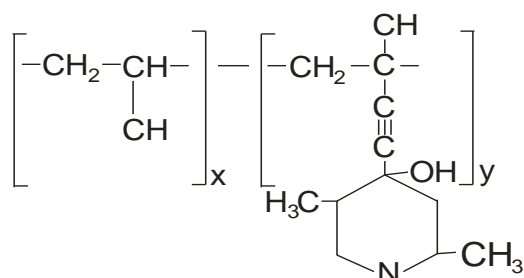
При этом обрыв макромолекулярной цепи с конечным звеном ДПрИК сопровождается образованием малоактивного радикала, не способного к дальнейшему росту. Сополимеры, полученные при глубине превращения не более 30 %, растворимы в п-диоксане, DMFA и бензоле. Выше 30 %-ной конверсии их растворимость ухудшается, что связано, вероятно, с протеканием процессов структурирования за счет раскрытия тройных связей.

Полимеры и сополимеры из азотсодержащих мономеров с лактамными циклами в боковой цепи

обладают физиологически-активными свойствами и широко применяются в медицине [1, 2]. Весьма интересны сополимеры ВП и ВКЛ с пропаргилловыми эфирами ненасыщенных кислот. Наличие тройных связей и гетероцикла в их макромолекулах открывает определенные возможности для проведения с ними различных реакций полимер-аналогичных превращений. Так, исследована сополимеризация пропаргилакрилата (ПрА), пропаргилметакрилата (ПрМА) и дипропаргиллового эфира итаконовой кислоты (ДПрИК) с ВП в массе в присутствии ДАК. Определены параметры «Q» и «e» для сомономеров в системах ВП-ПрА, ВП-ПрМА и ВП-ДПрИК. При этом во всех случаях уменьшается скорость реакции с увеличением концентрации эфирного компонента в исходной смеси сомономеров. В случае сополимеризации ПрА с ВП в растворе с увеличением концентрации ДАК выход растворимого сополимера уменьшается, в то же время в интервале его концентраций $(0,091-0,362) \cdot 10^{-2}$ моль/л можно получать растворимые во многих органических растворителях продукты [2].

Осуществлена сополимеризация пропаргилловых эфиров α , β -ненасыщенных кислот с виниллактамами как в массе, так и в растворе в присутствии ДАК. Полученные экспериментальные данные позволили сделать вывод, что состав, структура и свойства синтезированных сополимеров в существенной степени определяются соотношением сомономеров в исходной смеси.

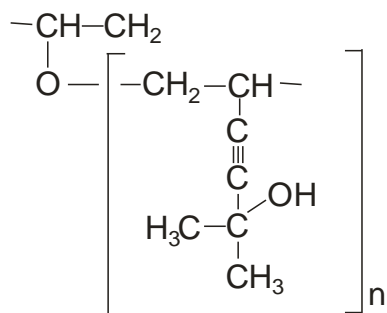
При сополимеризации изопропенилэтилнитриметилпиперида (ИПЭП) с акрилонитрилом в среде диметилсульфоксида при 353 К в присутствии ДАК образуется новый сополимер, обладающий лучшей окрашиваемостью и повышенной гидрофобностью:



Этот продукт обладает лучшей окрашиваемостью и повышенной гидрофобностью, чем полиакрилонитрил, проявляет ионообменные свойства, например, по отношению к растворимым в воде ионам железа, что открывает новые возможности его применения в виде соответствующих фильтров и мембран.

В последние годы большое внимание уделяется улучшению физико-химических и эксплуатационных свойств различных полимерных изделий, их модификацией путем прививочной полимеризации к ним ряда ацетиленовых мономеров [3]. Ниже в качестве примеров приведены некоторые наиболее характерные работы.

Так, в работе изучена прививочная полимеризация ДМВЭЖ на поливинилового спирта (ПВС) при 343 К в присутствии солей четырехвалентного церия с использованием окислительно-восстановительных систем (например, $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}_2$). Полученный продукт имеет следующее строение:



Аналогичным образом модифицированы целлюлоза и ПВС изопропенилацетиленовыми пиперидами, прививка которых представляет интерес из-за возможности введения в состав выбранных полимеров основных групп, которые могут играть роль антиоксидантов, а также тройной связи, по которой возможно проведение в дальнейшем полимераналогичных превращений [3]. В ходе распада иницирующей системы образовывались ОН-радикалы, которые вызвали передачу цепи на макромолекулы модифицируемого материала. При этом конверсия мономера зависит от ряда факторов, одним из основных которых является концентрация компонентов иницирующей системы. Показано, что с возрастанием содержания сначала количество прививаемого полимера увеличивается, а затем

падает, что, по-видимому, обусловлено обрывом цепи при взаимодействии растущих макрорадикалов с радикалами ОН.

После модификаций у исходных материалов значительно улучшается окрашиваемость, свето- и термостойкость, устойчивость к действию микроорганизмов и др.

Таким образом, вышеприведенные данные еще раз однозначно указывают на большие возможности использования ацетиленовых мономеров при синтезе полимерных продуктов с разнообразными ценными свойствами.

Литература

1. Рашидова С. Ш., Илхамов М. Х. Исследование реакции сополимеризации N-винилпирролидона с пропаргиловыми эфирами акриловой, метакриловой и итаконовой кислот. Узб. хим. ж. - 1970. - № 4. – с. 62-65.
2. Рашидова С. Ш., Илхамов М. Х., Аскарлов М. А. Изучение некоторых закономерностей сополимеризации N-винилпирролидона и N-винилкапролактама с пропаргиловыми эфирами непредельных кислот. Узб. хим. ж. - 1971. - № 4. – с. 78-80.
3. Никитин В. И. и др. Исследование привитой сополимеризации поливинилового спирта с полидиметилвинилэтилкарбинолом. В сб.: Химия ацетилена. - 1972. – с. 300-302.