

KİMYA

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
4 - ИЗОПРОПЕНИЛФЕНОЛА СО СТИРОЛОМ****М.Р.БАЙРАМОВ, А.М.МАГЕРРАМОВ, М.М.ГАДЖИЕВ,
М.А.АГАЕВА, М.А.ДЖАВАДОВ, С.Г.АЛИЕВА**

Исследована реакция свободно – радикальной сополимеризации аминометилированного производного 4 – изопропенилфенола со стиролом. Изучена термодеструкция синтезированных сополимеров при температуре 200⁰С и давлении кислорода 200 мм.рт.ст. Установлено, что введение в структуры сополимеров всего 0,1 – 3% азотсодержащего производного 4 – изопропенилфенола позволяет резко увеличить индукционный период их окисления без практического снижения значений молекулярных масс.

С целью придания полимерным материалам устойчивости против световых, тепловых и др. воздействий и увеличения сроков их службы используются различные антиоксиданты фенольного и аминного типов [1, 2], многие из которых являются легколетучими и экологически небезопасными соединениями. Поэтому в последние годы, наряду с поиском и разработкой новых органических соединений, обладающих антиокислительными и др. важными свойствами [3, 4], особое внимание уделяется синтезам внутреннестабилизированных полимеров путем включения в их структуры фрагментов фенолов и аминов в процессе их получения [5]. Так, осуществляя реакции радикальной или катионной сополимеризации алкенилфенолов, например, винилфенолов со стиролом, акриловой или метакриловой кислотой и др. были синтезированы сополимеры, отличающиеся высокой светостойкостью [6].

Следует отметить, что при сополимеризации указанных мономеров с фенольными мономерами, например с 4 – изопропенилфенолом, 2 – алкил – 4 – изопропенилфенолом и др., скорость реакции заметно падает по сравнению со скоростью гомополимеризации стирола, а образующиеся соединения имеют сравнительно невысокие молекулярные массы [5].

С целью получения внутреннестабилизированных полимеров полистирольного типа, нами осуществлены реакции свободно – радикальной сополимеризации со стиролом аминотетраметилрованных производных 4 – изопропенилфенола. Результаты этих исследований приводятся ниже.

Использованные в работе аминотетраметилрованные производные 4 – изопропенилфенола были получены по реакции Манниха [5] конденсаций 4 – изопропенилфенола с формальдегидом и вторичными аминами, а также конденсацией 4 – изопропенилфенола с соответствующими бис – диалкиламинометанами (аминалями). Выходы аминотетраметилрованных производных 4 – изопропенилфенола и их характеристики приводятся в табл. 1.

С целью получения внутреннестабилизированных полимеров были осуществлены реакции свободно – радикальной сополимеризации синтезированных азотсодержащих производных 4 – изопропенилфенола со стиролом в блоке при температуре 60⁰С в присутствии инициатора динитрила азоизомасляной кислоты, взятого в количестве 0,2% мас. в расчете на смесь мономеров. Реакция проводилась в течение 50-55 час. до полной конверсии мономеров.

Оценку термоокислительных свойств полученных сополимеров производили исходя из результатов исследований термодеструкции и индукционного периода их окисления при температуре 200⁰С на статической установке и давлений кислорода 200 мм.рт.ст.

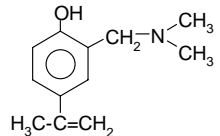
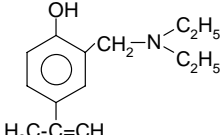
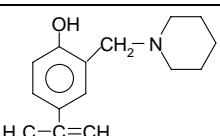
Сравнение проводили с полистиролом и сополимером 4 - изопропенилфенола со стиролом, полученными в вышеуказанных условиях (температуре 60⁰С и количестве инициатора 2% мас., но при большей продолжительности времени – 120 – 130⁰С час).

В таблице 2 приводятся результаты этих исследований.

Как видно из результатов сравнительных исследований, введение в структуры сополимеров полистирольного типа от 0,1 до 3% звеньев азотсодержащих производных 4 – изопропенилфенола позволяет значительно улучшить их антиокислительные свойства. Установлено, что индукционный период окисления полистирола составляет всего 30 мин., тогда, как при введении в структуры полистирола химически связанных звеньев 4 – изопропенилфенола 150 – 206 мин. А наличие звеньев азотсодержащих производных 4 – изопропенилфенола резко увеличивает индукционный период, даже наличие в цепях всего 0,1 – 0,5% таких звеньев приводит к заметному улучшению антиокислительных свойств сополимеров. По эффективности антиокислительного действия наилучшие свойства обнаружены у сополимеров 2 – диэтиламинометил – 4 - изопропенилфенола (1120 – 1230 мин.), затем следуют сополимеры, содержащие 2 – диметиламинометильные группы (900 – 964 мин.). Сополимеры, содержащие в своих структурах пиперидиновый или морфолиновый фрагмент, немного уступают первым двум.

Таблица 1

Характеристика аминометилированных производных 4-изопропенилфенола

Структурная формула	Выход, % (от теор.)	Температура кипения, °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание элементов, % вычислено/найдено		
					углерод	водород	азот
 <chem>CN(C)CC1=CC=C(O)C=C1C=C</chem>	75,1	103 – 105 ⁰ / 0,09мм	1,5548	1,0210	$\frac{75,39}{75,57}$	$\frac{8,90}{8,71}$	$\frac{7,39}{7,16}$
 <chem>CCN(CC)CC1=CC=C(O)C=C1C=C</chem>	70,0	108 – 110 / 0,09мм	1,5492	1,0022	$\frac{76,71}{76,94}$	$\frac{9,58}{9,37}$	$\frac{6,69}{6,16}$
 <chem>C1CCNCC1CC2=CC=C(O)C=C2C=C</chem>	65,0	115 – 118 / 0,09мм	1,5612	1,0228	$\frac{77,92}{76,24}$	$\frac{9,09}{8,86}$	$\frac{6,06}{5,78}$

	63,7	119 – 123 / 0,09mm	1,5645	1,0218	$\frac{71,36}{70,90}$	$\frac{8,49}{8,13}$	$\frac{6,00}{5,92}$
---	------	--------------------	--------	--------	-----------------------	---------------------	---------------------

Что же касается значений молекулярных масс исследованных сополимеров, то как видно из табл. 2, введение в структуры сополимеров небольших количеств фрагментов азотсодержащих производных 4 - изопропенилфенола, практически мало влияет на эти показатели. Сополимеры же, полученные на основе 4 – изопропенилфенола и стирола, являются сравнительно низкомолекулярными (1,6 – 8,5 тыс. против 250 тыс. для полистирола). Такое снижение значения молекулярных масс, очевидно, можно объяснить влиянием фенольного гидроксила и усилением реакций обрыва растущих цепей в процессе синтеза сополимеров.

В случае азотсодержащих производных 4 – изопропенилфенола, видимо, реализуется внутримолекулярная водородная связь за счет свободной электронной пары азота и атома водорода гидроксильной группы, что приводит к пассивации последней в реакции обрыва цепей.

Таблица 2

Исследование влияния сомономерного состава сополимеров на индукционный период окисления (в сравнении с полистиролом)

Исследованные образцы	Соотношение звеньев фенольного мономера к стиролу, % мас.	Молекулярная масса, тыс.	Индукционный период окисления, мин.
1. Полистирол	-	250	30
2. Сополимер 4-изопропенилфенола со стиролам	0,1 : 99,9	8,5	150
	0,5 : 99,5	7,2	174
	1,0 : 99,0	4,3	182
	2,0 : 98,0	2,8	198
	3,0 : 97,0	1,6	206
3. Сополимер 2-диметиламинометил-4-изопропенилфенола со стиролом.	0,1 : 99,9	240	900
	0,5 : 99,5	237	939
	1,0 : 99,0	236	958
	2,0 : 98,0	235	960
	3,0 : 97,0	231	964
4. Сополимер 2- диэтиламинометил-4-изопропенилфенола со стиролом.	0,1 : 99,9	232	1120
	0,5 : 99,5	232	1185
	1,0 : 99,0	229	1198
	2,0 : 98,0	226	1214
	3,0 : 97,0	224	1230
5. Сополимер 2-пипериднометил-4-изопропенилфенола со стиролом.	0,1 : 99,9	230	850
	0,5 : 99,5	229	884
	1,0 : 99,0	227	896
	2,0 : 98,0	223	906
	3,0 : 97,0	221	920
6. Сополимер 2-морфолинометил-4-изопропенилфенола со стиролом.	0,1 : 99,9	230	830
	0,5 : 99,5	226	880
	1,0 : 99,0	225	890
	2,0 : 98,0	221	900
	3,0 : 97,0	220	896

Таким образом, проведенные исследования показывают, что для улучшения термоокислительных свойств полимеров полистирольного типа

достаточно ввести в их структуры небольших количеств фрагментов аминометилированных производных 4 – изопропенилфенола в стадии их синтеза.

При этом отпадает необходимость использования в них специальных антиоксидантов из числа легколетучих и экологически опасных фенольных и аминных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глинкштерн М.В. Антиоксиданты. Полимер. материалы: изделия, оборудование, технология, 2003, №9, с.23-24 //РЖХ 2004, 04.02– 19Т79.
2. Corrales T., Reinado C., Allen N., Стабилизация полимерных материалов: применяемые стабилизаторы. Rev. plast. mod., 2002, 53, №555, с. 279-286 // РЖХ, 2004, 04.04 – 19У.210.
3. Прокопчук Н.Р., Смоляк Л.Ю. Новые стабилизаторы полимерных материалов. 16 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, М., 1998, ПИК ВИНТИ, 1998, с. 449 //РЖХ 2003, 03.10 – 19У.217.
4. Черезова Е.Н. N -, S -, P – содержащие стабилизаторы полимеров с пространственно – фенольным фрагментом: синтез, взаимосвязь строения с антиокислительными свойствами. Автореф. докт. дис., Казань, 2002, с. 36.
5. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р. Химия алкенилфенолов. Баку, изд. БГУ, 2002, 246 с.
6. Пат. 6258901 США. Способ получения светлоокрашенного п - винилфенольного полимера. МПК⁷ C08 K 12/24, Maruzen Petrochemical Co, Ltd., 2001 //РЖХ, 2004, 04.06 – 19С. 285П.

4 – İZOPROPENİLFENOLUN AMİNOMETİLLƏŞMƏ TÖRƏMƏLƏRƏNİN STİROLLA SOPOLİMERLƏŞMƏSİ REAKSİYASININ TƏDQIQI

M.R. BAYRAMOV, A.M.MƏHƏRRƏMOV, M.M.HACIYEV,
M.A.AĞAYEVA, M.A.CAVADOV, S.Q.ƏLİYEVA

ANNOTASIYA

4 – izopropenilfenolun aminometilləşmə törəmələrinin stirolla radikal sopolimerləşməsi reaksiyası tədqiq edilmişdir. Sintez edilmiş sopolimerlərin oksigenin 200 mm.c.st. təzyiqində 200°C temperaturda termodestruksiyası öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, sopolimerin tərkibinə cəmi 0,1 – 3% 4 – izopropenilfenolun aminometil törəməsini daxil etdikdə onların molekul kütləsi dəyişmədən oksidləşməsinin induksiya dövrü kəskin artır.

**THE INVESTIGATION OF REACTION RADICAL COPOLYMERISATION OF
THE AMINOMETHYLATED DERIVATIVE
4 - ISOPROPENYLPHENOL WITH STIROL**

**M.R.BAYRAMOV, A.M.MAHARRAMOV, M.M.HAGIYEV,
M.A.AQAEVA, M.A.JAVADOV, S.Q.ALIYEVA,**

ABSTRACT

The reaction of radical copolymerization aminomethylated derivative 4-isopropenylphenol with styrol is investigated. Is studied thermooxydative destruction of the synthezed copolymers at the temperature of 200⁰C and pressure of oxygen of 200 mm. Established, that the introducing in structure of copolymers only 0,1 – 3% nitrogen – bearing derivative 4-isopropenylphenol allows sharply to increase an induction period of their oxidation without a decrease of values of molecular masses.