

УДК 547.566:661.73

**СООЛИГОМЕРЫ 4 – ИЗОПРОПЕНИЛФЕНИЛАЦЕТАТА
СО СТИРОЛОМ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
УФ – ОБЛУЧЕНИЯ****М.Р.БАЙРАМОВ, Ш.З.ГАСЫМОВА, М.А.АГАЕВА
Г.М.ГАСАНОВА, С.Г.АЛИЕВА**
Бакинский Государственный Университет
musa.bayramov@list.ru

Осуществлен процесс радикальной соолигомеризации 4- изопропенилфенилацетата со стиролом и дальнейшие превращений полученных продуктов (по Фрису) под действием УФ – облучения. Определены что, значения констант соолигомеризации для исследованной пары сомономеров которые равны: $r_1 = 0,366 \pm 0,04$; $r_2 = 2,003 \pm 0,06$ соответственно.

Ключевые слова: соолигомеризация, перегруппировка Фриса, 4- изопропенилфенилацетат, константы соолигомеризации.

Защита полимерных материалов от термо – и светостарения в процессе их переработки и эксплуатации является одной из актуальных экологических и экономических проблем [1,2]. Как известно, под воздействием тепла, света, излучений высоких энергий, кислорода, озона и др. факторов они могут подвергаться окислительным и деструктивным процессом, существенно влияющих на их первоначальные свойства и тем самым снижающих сроки службы [3, 4].

С целью предотвращения окислительных процессов и придания полимерам устойчивости к световым и термическим воздействиям используются различные низкомолекулярные фенольные и аминные соединения [5].

Однако следует отметить, что большинство из них являются летучими и экологические небезопасными соединениями, неспособными обеспечить длительную защиту полимерного материала от различных внешних воздействий. Поэтому возрос интерес к разработке нелетучих стабилизаторов, например, путем сочетания фенольных соединений с известными природными полимерами. Были созданы гибридные макромолекулярные антиоксиданты (конъюгаты) на основе гидрофильных полимеров с химически привитыми фрагментами пространственно – затрудненных фенолов [6].

Интересным способом защиты полимеров от световых воздействий является включение звеньев сложных эфиров алкенилфенолов в растущие полимерные цепи винильных мономеров в процессе их сополимеризации. Как известно, сложноэфирные группы (в присутствии катализаторов или УФ-облучения) претерпевают перегруппировку Фриса и приводят к образованию соединений, содержащих в структурах одновременно гидроксильную и карбонильную группы, придающие им светостабилизирующие свойства [7].

В настоящей статье приводятся результаты наших исследований по изучению реакционной способности 4-изопропенилфенилацетата и стирола при их соолигомеризации в блоке в присутствии инициатора - дитретбутилпероксида (ДТБП) и фотопревращений их под действием УФ - облучения.

Экспериментальная часть

Исходный 4-изопропенилфенол был получен по известной методике [8]: щелочным крекингом бис-фенола в глубоком вакууме $T_{кин} 119-120^{\circ}C/10мм$. Взаимодействием 4-изопропенилфенола (0,1 моль.) с ацетилхлоридом (0,15 моль.) при $0^{\circ}C$ в среде серного эфира (в присутствии акцептора HCl - триэтиламина) в течение 30 мин получен 4-изопропенилфенилацетат (выход 80-81%, $T_{кин} 87-88^{\circ}C/3мм$): $n_D^{20} 1,5320$, $d_u^{20} 1,0514$.

Стирол-промышленный продукт, использовался в работе в свежеперегнанном виде.

Инициатор - дитретбутилпероксид (ДТБП)-реактивный. Соолигомеризация 4-изопропенилфенилацетата со стиролом осуществлялась в блоке, в стеклянных ампулах, в отсутствие кислорода воздуха при температурах $120^{\circ}C$ и $140^{\circ}C$ и количестве ДТБП - 0,1% и 0,5% (на смесь мономеров). Соолигомеры отделяли от остаточных мономеров их осаждением из бензольных растворов в охлажденном гептане. Полученные двойные соолигомеры хорошо растворяются в ароматических углеводородах хлороформе, метилхлориде и не растворяются в спиртах и парафиновых углеводородах.

Определяли приведенную вязкость 0,5%-х растворов соолигомеров в бензоле при $25^{\circ}C$ и температуры размягчения. Структуры их устанавливали методом ИК - спектроскопии.

Светостабильность соолигомеров исследовали в виде покрытий на NaCl подвергнутых УФ - облучению при температуре $70^{\circ}C$ и времени 350 час. Использовалась лампа марки УФО-254 с длиной волны 254 нм, расстояние от пленки до источника облучения - 30 см. Для сравнения в идентичных условиях изучали также светостарение полистирольных покрытий. О светостабилизирующих свойствах судили исходя из результатов ИК - спектроскопии. Внутренним стандартом служила полоса 1610 см^{-1} ,

обусловленная валентными колебаниями бензольного кольца. Аналитическими полосами служили полоса поглощения $C = O$ группы, сопряженной с ароматическим кольцом в гидроксиацетофеноновой группировке, при 1850 см^{-1} и полоса поглощения сложноэфирной группы при 1770 см^{-1} .

Для определения r_1 и r_2 для пары мономеров - 4- изопропенилфенолацетата (I) и стирола (II) осуществляли соолигомеризацию при их малых степенях превращений ($\sim 3-8\%$). Далее по методу Файнмана-Росса [9], исходя из мольных соотношений мономеров в исходной смеси $\frac{[M_1]}{[M_2]}$ и их содержания в соолигомере $\frac{[M_1]}{[M_2]}$ находили значения r_1 и r_2 (графическим методом).

Эксперименты проводили при следующих соотношениях мономеров (% мас.) : 80:20; 70:30; 60:40; 50:50; 30:70; 20:80; 10:90.

Данные для определения r_1 и r_2 приводятся в табл. 1.

Таблица 1

СООЛИГОМЕРИЗАЦИЯ 4- ИЗОПРОПЕНИЛФЕНИЛАЦЕТАТА И СТИРОЛА

Состав исходной смеси, % мол		Выход соолигомера %	Состав соолигомера, % мол	
$[M_1]$	$[M_2]$		$[M_1]$	$[M_2]$
87,13	12,87	8,07	93,3	6,7
79,79	20,21	4,26	89,1	10,9
71,74	28,26	6,45	83,4	16,6
62,87	37,13	6,25	81,5	18,5
41,88	58,12	5,27	72,3	27,7
29,75	70,25	3,85	36,9	63,1
15,84	84,16	3,15	27,3	72,2

* Условие: температура 120^0 C , ДТБП - 1%, время 30 мин.

Найдены следующие значения констант соолигомеризации: $r_1 = 0,366 \pm 0,04$; $r_2 = 2,003 \pm 0,06$.

Были также синтезированы сополимеры при продолжительности 20 час. и температуре 140^0 C .

Результаты и их обсуждение

Как видно из значений r_1 и r_2 для исследованной пары мономеров, по реакционной способности стирол превосходит 4 – изопропенилфенилацетат.

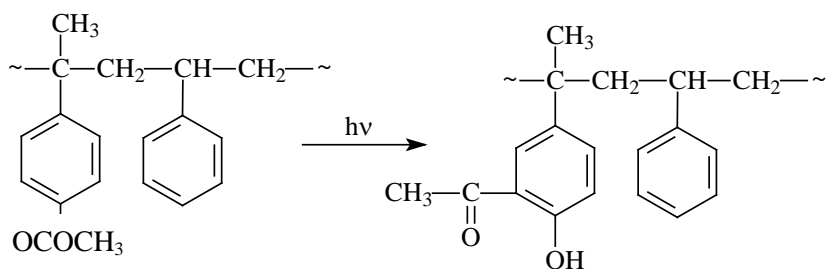
Исследование влияния различных факторов на процесс радикальной блочной соолигомеризации 4- изопропенилфенилацетата со стиролом показало, что их двойные соолигомеры с хорошими выходами (до 90-93%)

можно синтезировать при осуществлении процесса при 140⁰С в течение 20 час, соотношении их: (20-40): (60-80)% мас. и количестве инициатора ДТБП 0,5% (на смесь мономеров).

Структуры соолигомеров подтверждены данными ИК – спектроскопии. Были обнаружены следующие характерные полосы поглощения (см⁻¹): 1500 и 1610 (валентные колебания бензольного кольца); 2935 и 1460 (валентные и деформационные колебания СН₃-группы); 2860-2865 (валентные колебания СН₃-группы); 1770 и 1750 (сложноэфирная группа).

Интересные изменения в структуре соолигомеров происходят при их УФ- облучении. Исследование структур, облученных пленок на металле даже с небольшим содержанием стабилизирующего сомономера - (10%) 4- изопропенилфенилацетата, показало, что в процессе облучения (1, 3, 5, 10 час) происходят существенные изменения. В ИК – спектрах появляются новые полосы поглощения (при 1640 и 1650 см⁻¹), относящиеся к о - оксиацетофеноновым группам, причем интенсивность последних растет с увеличением времени облучения.

Под воздействием УФ – лучей протекает перегруппировка Фриса по схеме:



Из литературы известно [7], что при фотолизе сложных эфиров фенолов образуется смесь о – и *n* - оксикетонов (преимущественно *n* - изомер). В нашем случае вследствие занятости *n* - положения образуется соединение, содержащее только о- оксикетонный фрагмент.

Перегруппировку Фриса можно проводить и без облучения, термически в присутствии кислот Льюиса. Механизмы обеих реакций существенно отличаются. Термическая перегруппировка Фриса протекает по ионному механизму, а фотоперегруппировка-по радикальному, хотя и образуются одни и те же конечные продукты.

Очевидно, проведение процесса фотохимически, без применения какого-либо катализаторов более предпочтительно.

Соолигомеры, содержащие в структурах одновременно фенольный гидроксил и кетогруппу, являются нелетучими, внутреннестабилизованными продуктами, их можно использовать в композиционных материалах в качестве экологически безопасных светостабилизаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопчук Н.С., Смоляк Л.Ю. Материалы 16 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии «Состояние и развитие производства химических продуктов. Материалы будущего и нетрадиционные химические технологии». М.: ПИК ВИНТИ, 1998, с. 449.
2. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988, 247 с.
3. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978, 675 с.
4. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1990, 288 с.
5. Черезова Е.Н. *N, S, P*-содержащие стабилизаторы полимеров с пространственно-затрудненным фенольным фрагментом, Автореферат дис. на соискание ученой степени д.х.н., Казань: 2002, 36 с.
6. Вольева В.Е., Домнина Н.С. Структурные факторы активности макромолекулярных фенольных антиоксидантов // Ж.Ор.Х., 2011, т. 47, № 4, с. 484-489.
7. Введение в фотохимию органических соединений (под ред. Беккера Г.О.). Л.: Химия, 1976, 299 с.
8. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р. Химия алкенилфенолов. Баку: БГУ, 2015, 399 с.
9. Горопцева А.М., Белгородская К.В. и др. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, 396 с.

4-İZOPROPENİL FENİLASETATIN STİROLLA SOOLİQOMERLƏRİ VƏ ONLARIN UB-ŞÜALARIN TƏSİRİ İLƏ ÇEVİRİLMƏLƏRİ

M.R.BAYRAMOV, Ş.Z.QASIMOVA, M.A.AĞAYEVA,
G.M.HƏSƏNOVA, S.Q.ƏLİYEVA

XÜLASƏ

İşığa qarşı davamlı sooliqomer stabilizatorlar almaq məqsədilə 4-izopropenilfenilasetatın stirolla radikal sooliqomerləşməsi aparılmış, sonra alınmış məhsulun UB-şüalarının təsiri ilə çevrilməsi (Fris qruplaşması) tədqiq olunmuşdur. Tədqiq olunan somonomerlər cütü üçün sooliqomerləşmə sabitlərinin qiyməti təyin olunmuşdur. $r_1 = 0,366 \pm 0,04$; $r_2 = 2,003 \pm 0,06$.

Açar sözlər: sooliqomerləşmə, fris yenidən qruplaşması, 4-izopropenilasetat, sooliqomerləşmə sabitləri

COOLIGOMERITATION OF 4-ISOPROPENYLPHENYLACETATE WITH THE STYRENE AND ITS TRANSFORMATION UNDER UV SOURCE

M.R.BAYRAMOV, Sh.Z.QASIMOVA, M.A.AQAYEVA,
Q.M.QASANOVA, S.Q.ALIYEVA

SUMMARY

We have carried out radical cooligomerization of 4-isopropenylphenylacetate with sterol and further have changed the obtained compounds (Fris reaction) under UV source to obtained cooligomer light stabilizers. Also we have calculated constants to investigate pair of comonomers ($r_1 = 0,366 \pm 0,04$; $r_2 = 2,003 \pm 0,06$).

Key words: cooligomerization, 4-isopropenylphenylacetate Fris reaction, cooligomerization constants

Поступила в редакцию: 20.06.2015 г.

Подписано к печати: 04.12.2015 г.