

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКАЯ РАСТВОРИТЕЛЯ

Н. К. Абдуллаев,

Джизакский государственный педагогический институт

Г. Н. Шарифов,

Джизакский государственный педагогический институт

Ш. Р. Шарипов

Джизакский государственный педагогический институт

С. Гелченева.

Джизакский государственный педагогический институт

Анотация

Синтез и комплексный Радиационная радикальная полимеризация метакиловой кислоты с ацетиленовой тритичной спиртом в массе, раствори, суспензия и эмульсия.

В последние годы весьма интенсивно исследуются различные аспекты полимеризации и сополимеризации ацетиленовые мономеров, содержащих в составе своих молекул одновременно двойную и тройную связи. Такое повышенное внимание к ним прежде всего обусловлено возможностью получения на их основе полисопряжённых полимерных продуктов с диэлектрическими и магнитными свойствами, повышенной термостойкостью и рядом других ценных физико-химических свойств [1].

Ацетиленовые мономеры также нашли определённое применение в качестве сшивающих агентов в процесса улучшения эксплуатационная свойств некоторых крупно тоннажных полимеров, при поучении ионообменных материалов, комплексообразователей и катализаторов [2].

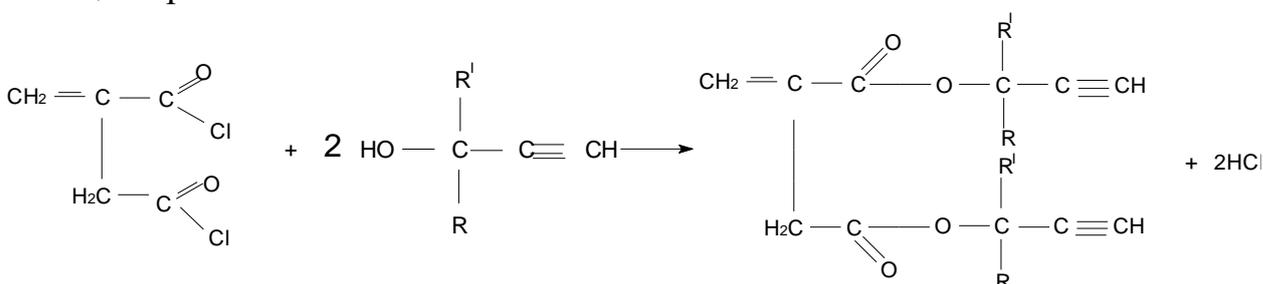
Полимеризацию и сополимеризацию ацетиленовых мономеров можно проводить различными методами, но наиболее распространённым является их химическое инициирование. Причём эти процессы и они осуществляются преимущественно по двойной связи мономеров, тогда как их тронная $-C\equiv C-$



связь, в основном, в реакции не участвует из-за ее известной устойчивости к радикальным воздействиям[2,3].

Методика синтеза итаконовых эфиров ацетиленовых спиртов и диола. Синтез подобного рода эфиров можно проводить двумя методами: с использованием самой ненасыщенной органической кислоты или же ее галоген ангидрида в частности хлор ангидрида. Проведение реакции итаконовой кислоты с АС и АД не дало ожидаемых результатов и выход сложного эфира не превышал 5-8%. Более эффективным оказалось использование хлор ангидрида итаконовой кислоты при его взаимодействии с АС в присутствии триэтиламина.

Реакция протекает по схема:



Где, R = -CH₃, R¹ = -CH₃ (I), R = -CH₃, R¹ = -C₂H₅ (II), R + R¹ = C₃H₇,

R = -CH₃, R¹ = -C₃H₇ (III), R = -CH₃, R¹ = -CH₃ (IV),

Общая методика: В трехгорловую колбу, снабжённую обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, вносили 2 моль АС и 1,67 моль триэтиламина в 200 мл абсолютного диэтилового эфира. Смесь нагревали до кипения, затем охлаждали до комнатной температуры и при перемешивании добавляли в течение 1 часа из капельной воронки 1,58 моль хлор ангидрида итаконовой кислоты. Эфирный слой отделяли, а остаток экстрагировали 10% ним раствором серного эфира порциями по 50 мл до тех пор, пока вытяжки не переставали делаться мутными при подщелачивании 5% ним раствором сода и оставляли на ночь. Серный эфир отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме и получали соответствующий эфир итаконовой кислоты [1,3]

Выход 30 гр. (70% от теоритической) Т(кип)=140-145⁰/10 мм

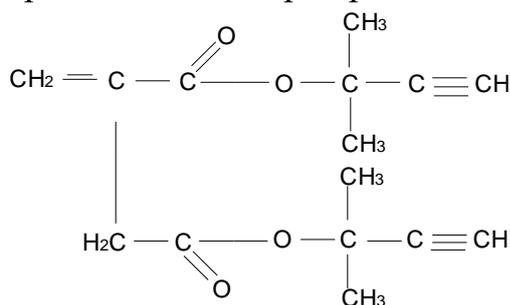
Синтезирован мономер- жёлты, тяжелея жидкость с запахом (грушевая эссенция) смешивается с этиловым спиртом диэтиловым эфиром хлороформом: нерастворим в воде.

Брутто формула, выход 70% Т(кип)=145/10 мм, п_д²⁰=1,4520, С₄²⁰ = 0,9640

Молекулярная рефракция: найд-47,16, выч - % -47,44



Общая формула синтезирование мономера представляется в этих вида



$C_{15}H_{18}O_4$

На ИК-спектре дицетклоповат эфира итаконовой кислоты обнаружена полоса поглощения характерная для валентных колсбажи $-C\equiv C-$ связи в области 2140 см^{-1} , полоса 3220 см^{-1} обусловлена валентным колебанием $\equiv CH$ связи а в областях 1645 и 1730 см^{-1} колебаниями $-C=C-$ и $-C(O)-$ связи соответственно фругис колебаниях характерных связей не обнаружений.

1. Исследование процесса полимеризация синтезированных новых мономеров в массе в присутствии инициатора радиации Co^{60} , проводили при температура 343 К , различных концентрации инциатора, 30 р/сек , 70 р/сек и 120 р/сек проводили при температура 343 К , и продолжительности реакции $1-4$ часов. При этом во всех случаях образующиеся полимеры из-за их растворимости в своих мономере представляют собой стекловидные продукты, т.е. полимеризация изученных эфиров протекают аналогично с таковой обычных акриловых мономеров.[4,5]

Кинетические кривые, построенные на основе результата имеют обычный вид, характерный для гомофазной радикальной полимеризации большинства виниловых мономеров (рисунок-1). Логорифимические зависимости начальной скорости полимеризации ацетиленовая мономера от концентрации инциатора радиация во всех случаях имеют прямолинейный характер (рисунок-2). По их тангенсу угла наклона найдены значения и они равны соответственно $0,56$, что указывает на протекание этих реакций по свободно-радикальному механизму в основном, с бимолекулярным обрывом растущих цепей. Наблюдаемая некоторая завышенность величин и от его теоритического значения ($0,50$), очевидно, обусловлена возрастанием вязкости системы по мере конверсии мономера и в следствии этого в некоторой степени затруднена скорость роста цепи.

Следует отметить, что с увеличением концентрации инициатора в реакционной системе во всех случаях скорость полимеризации



инициирования. С возрастанием продолжительности полимеризации сначала, в основном, выход полимера увеличивается. Однако, в конце процесса наблюдается замедление образования полимеров за счет уменьшения концентрации мономера в реакционной системе.

Из полученных экспериментальных данных видно, что для всех изученных систем, не зависимо от типа мономера и растворителя, выход полимера и соответственно скорость процесса повышаются возрастанием радиация в исходной реакционной системе, что обусловлено увеличением выхода инициирующих радикалов. При этом кинетические кривые для полимеризации всех мономеров имеют обычный вид, характерный для протекания реакций в гомогенной фазе.

Таким образом выше установленные закономерности по влиянию концентрации растворителя и инициатора на скорость полимеризации ацетиленовых мономеров описываются следующими кинетическими уравнениями в каждом отдельном случае:

	Н-гептане	вп-диоксаниев	ЧХУ
1. ИЭДМЭК	$w = K[J]^{0.58} \cdot [M]^{1.18}$	$w = K[J]^{0.56} \cdot [M]^{1.35}$	$w = K[J]^{0.54} \cdot [M]^{1.43}$
2. ИЭМЭЭК	$w = K[J]^{0.59} \cdot [M]^{1.20}$	$w = K[J]^{1.58} \cdot [M]^{1.32}$	$w = K[J]^{0.56} \cdot [M]^{1.47}$
3. ИЭМПЭК	$w = K[J]^{1.56} \cdot [M]^{1.21}$	$w = K[J]^{1.59} \cdot [M]^{1.30}$	$w = K[J]^{0.58} \cdot [M]^{1.48}$
4. ИЭЭЦГ	$w = K[J]^{1.60} \cdot [M]^{1.23}$	$w = K[J]^{1.60} \cdot [M]^{1.22}$	$w = K[J]^{0.52} \cdot [M]^{1.40}$

2. Систематически изучена химическая полимеризация полученных ацетиленовых мономеров в массе и в среде некоторых органических соединений. Показано, что данные процессы осуществляются в гомогенных условиях из-за растворения синтезируемых мономеров в своих мономерах и использование растворителей. При этом во всех случаях образуется стеклообразные продукты.

Литература

1. Кабанов В.А, Зубов В.П «Комплексно радикальная полимеризация»М.
2. Платэ Н.А «Макромолекулярные реакции» М. химия 1999
3. Мацоян С.Г «Изучение радикальной полимеризации диметил-винил-этинилкарбинолаIII»выскосод. 1994г т.6.-N34-с.945-951.
4. Ш.Р.Шарипов, Г.Н.Шарифов, Ф.Турдикулова, Б.Ш.Рахмонов Синтез композиционного полимерного материала на основе метакриловыйэфира



- метилпропилэтинилкарбинола\\Композиционные материалы научные-технические и практические журнал. - 2020. Узбекистан, №4.с 43-45.
5. Ш.Р.Шарипов, Г.Н.Шарифов, Н.Абдуллаев, Х.Насимов и др.Комплексное изучение суспензионной полимеризации ацетиленовых мономеров в присутствии суспензатора//Химия, Физика, Биология, Математика: Теоретические и прикладные исследования сборник статей по материалам XLIV Международной научно-практической конференции № 1 (33) Январь 2021.Москва, с. 27-35.

