

**1,2,5-ТРИМЕТИЛ-4-ВИНИЛЭТИНИЛПИПЕРИДОЛ-4-ТІҢ КҮРДЕЛІ
ЭФИРЛЕРІНІҢ МЕТАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫМЕН РАДИКАЛДЫҚ
СОПОЛИМЕРЛЕНУІ**

А.Ж.. Керімқұлова, Е.М. Шайқұтдінов Е.М., М.Е. Ермаганбетов, Г.Ж. Елімбаева
К., И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТУ, Алматы қаласы, Қазақстан

Алғаш рет винилэтинилпиперидолдың күрделі эфирлерінің метакрил қышқылымен радикалдық сополимерленуі жүргізілді. Алфрей-Прайс активтік факторы есептелті, r_1 мен r_2 константалары анықталды.

Винилацетиленнің туындылар негізінде полимерлер қазіргі кезде кең қолданылады. Бұл бастапқы мономерлердің тез табылуымен және соның негізінде полимерлердің құндылығына негізделген /1/.

Бұл жұмыста винилэтинилпиперидолдың күрделі эфирлерінің (ВЭПКЭ) реакцияға түсу қабілетін бағалау мақсатында ацетил (ВЭПАЭ) және бензоил эфирлерінің (ВЭПБЭ) метакрил қышқылымен метанол және сулы-метанол (1:1 келемдік ортасында); азобисизомайқышқылының динитрил (АКД) қатысында сополимерленуі жүргізілді.

Винилэтинилпиперидолдың күрделі эфирлері 1,2,5-триметил-4-винилпиперидол-4-п (ТМП) ацилдеуші агентпен пиридинде әрекеттестіріп алынды /2/. Инициатор-(АКД) екі мәрте метанолдан қайта кристалданған $T_m=375$ К. Метакрил қышқылы (МАК) белгілі әдіспен тазаланды /3/. Оның тұрақты шамалары әдеби мәліметтермен сәйкес. Сополимерлену ампулада ауа қатысынсыз 333 К температурада жүргізілді. Алынған сополимерлер екі мәрте гексан-диоксан (3:1 көлем бойынша) қоспасында тундырылды және ауасыз кептіргіш шкафта тұрақты салмаққа дейін кептірілді. Сополимерлер тұтқырлығы Убеллоде вискозиметрінде 298 К-де, метанолда өлшенді.

Сополимерлену бойынша негізгі нәтижелер 1,2-кестеде келтірілген. Осы кестелерден көрініп тұрғандай қай жағдайда болсын сополимерлер метакрил қышқылымен байыған. Сополимер құрамына байланысты әр ортада сополимерлену константасы және Алфрей-Прайс теңдеуінен Q және e шамаларының /4/ сандық мәндері есептелді (3 кесте).

1 кесте

1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидол-4-тің (М₁) күрделі эфирлерінің
(ВЭПАЭ, ВЭПБЭ) метакрил қышқылымен метанол ортасында сополимерленуі.
[M₁+M₂]=1,0 кмоль/м³ T=333 К, [АКД]=4·10⁻³ кмоль/м³

Бастапқы мономерлік қоспа, моль%		Сополимердегі хлордың құрамы, %	Конверсия, %	Сополимер құрамы, %		[η], м ³ /кг
ВЭПКЭ	МАК			m ₁	M ₂	
ВЭПАЭ-МАК						
9,89	90,11	4,9	8,2	15,8	84,2	4,1
25,01	74,99	5,8	6,8	20,4	79,6	3,5
50,42	49,58	8,3	7,2	34,7	65,3	3,1
75,68	24,32	10,3	6,1	53,2	46,8	2,6
90,60	9,40	12,1	8,7	75,2	24,8	2,1
ВЭПБЭ-МАК						
10,32	89,68	3,8	6,8	11,6	88,4	3,8
24,83	75,17	4,9	7,2	18,2	81,4	3,2
50,25	49,75	6,6	6,4	30,3	69,7	2,9
75,44	24,56	8,5	3,8	49,8	50,2	2,5
90,28	9,72	9,8	5,9	73,4	26,6	2,0

Зерттелген жүйеде (ВЭПАЭ-МАК), (ВЭПБЭ-МАК) метил спиртінде немесе метил спирі судағы ертіспінде болсын r_1 , r_2 бірден төмен екені анықталды, яғни бұл шамалар метакрил қышқылының пиперидолдың, ацетил және бензоил эфирлерімен салыстырғанда сополимерлену реакциясына бейімділігінің жоғары екенін көрсетеді. Метил спирті ертіндісіндегі пиперидолдың ацетил эфирі мен

бензоил эфирінің бір-бірімен салыстырсақ, ВЭПАЭ сополимерлену турақтысы ВЭПБЭ сополимерлену турақтысына сан жағъшан аз екені байқалды. Бул нәтижелер олардың гомополимерлену процесіндегі мәндерімен сай келетіндігін аңғартты.

2 кесте

1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидол-4-тің ацетил эфирінің метакрил кышкылымен метанол-су (1:1 көлемдік бойывшна) ертндісінде сополимерленуі,
 $[M_1, +M_2] = 1,0$ кмоль/м, $[AKD]=4 \cdot 10^3$ кмоль/м³, T=333K

Бастапқы мономерлік коспа, моль %		Сополимердегі хлордың құрамы, %	Конверсия, %	Сополимер құрамы, моль, %		[η], м ³ /кг
ВЭПАЭ	МАК,			M ₁	m ₂	
10,20	89,80	4,5	3,9	18,2	81,8	6,2
25,24	74,76	6,6	6,3	23,5	76,5	5,4
9,1	50,17	9,1	5,5	41Д	58,9	4,7
11,2	25,20	П,2	4,9	61,5	38,5	3,9
90,31	9,69	12,3	7Д	79,6	20,4	3,2

3 кесте

Винилэтинилпиперидолдың күрделі эфирлерінің (ВЭПАЭ, ВЭПАБЭ) метакрил кышкылымен эфирлі ортада сополимерлену константалары, T=333K

Жүйе	Орта	Г ₁	Г ₂	Г ₁ ·Г ₂	Q ₁	е ₁
ВЭПАЭ-МАК	Метанол	0,18±0,01	0,58±0,03	0,10	4,0	-1,31
ВЭПБЭ-МАК,	Метанол	0,16+0,01	0,88+0,04	0,14	2,6	-1,38
ВЭПАЭ-МАК	Метанол -су*	0,30+0,02	0,48+0,02	0,14	4,9	-1,38

*Метанол - су (1:1 келемдік қатынас) МАК,: Q=2,34, e₂=0,65

Бул 3-кестедегі мәліметке сәйкес, орта бірдей болғанда ВЭПАЭ мен ВЭПБЭ салыстырсақ, ВЭПБЭ мәндері біршама жоғары екені көрініп тұр. Бул ВЭПБЭ молекуласында полифункционалды қозғалғыш топтардың артық мөлшерімен байланысты. Ал метил спиртінің сулы ертіндісінде ВЭПАЭ орта метил спирті болғанға қарағанда біршама жоғары. Сонымен қатар ВЭПАЭ-МАК жүйесі үшін сулы метанол ертіндісінде Г₁ мен Г₂ мәндерінің аздап та болса артатыны көрініп тұр. Бул судың ВЭПАЭ молекуласының реакцияға тусу жылдамдығын көбейтетінімен түсіндіріледі.

Синтезделген сополимерлер суда және органикалық еріткіштерде жақсы еритін болғандықтан, олардың мінездемелік тұтқырлықтары 0,1н бромды калий (КВг) тузының метил спиртінде анықталды. Зерттеу нәтижесі 1 және 2 кестеде көрсетілген. Мұнда, алғашқы коспа құрамында пиперидолдың, күрделі эфирлерінің мөлшерін арттырған сайын сипаттамалық тұтқырлықтары [η] азаятыны байқалды. Яғни, винилэтинилпиперидолдың күрделі эфирлері метакрил кышкылымен сополимерленгенде алғашқы коспадағы құрамында метакрил кышкылының мөлшерін арттыру, синтезделген сополимердің молекулалық массасын арттырады. Сополимерлер жаңа болуына байланысты олардың құрылымын анықтау үшін ИК-спектрлері зерттелді. Онда 1600-1720 см⁻¹ аймақтарында карбон кышкылындағы карбонил с=О тобына тән жолақ байқалды.

Мақалада алғаш рет пиперидолдың күрделі эфирлерінің метакрил кышкылымен органикалық және сулы органикалық ортада сополимерленуінің басты заңдылықтары зерттеліп, нәтижесінде құрамында гетероатомдары бар (азот) жаңа суда еритін сополимерлер алынды. Олардың құрамы мен қасиеттері физика-химиялық тәсілдермен (ИК-спектроскопия, вискозиметрия және т.б.) дәлелденді.

Әдебиеттер

1. Shaikhutdinov E.M., Yermaganbetov M.E., Kerimkulova A.Jh. Monomers and polymers synthesis based on the vinylacetylenic alcohols // Reports of National Academy of Sciences Republic of Kazakhstan, 2002. № 4. P.65-70.
2. Керимкулова А.Ж., Кахарманова Г.К., Ермаганбетов М.Е., Елигбаева Г.Ж. Новые мономеры на основе винилацетиленовых спиртов // Сб. научных трудов 2-ой Международной научно-технической конференции молодых ученых. Алматы: КазНТУ, 2002. С.415.
3. Торопцева А.М., Белгородская КВ., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. Л.; Химия, 1972. 428 с.

4. Majo F.R., Lewis F.M. Amer. Chem. Soc. 1944. № 66. P. 1954.

*РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
1,2,5-ТРИМЕГИЛ-4-ВИНИЛЭТИНИЛПИПЕРИДОЛА-4 С
МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ*

А.Ж. Керимкулова, Е.М. Шайхутдинов, М.Е. Ермаганбетов, Г.Ж. Елигбаева

Впервые осуществлена сополимеризация сложных эфиров винилэтинилпиперидола с метакриловой кислотой. Определены константы сополимеризации r_1 и r_2 и рассчитаны факторы активности Алфрей-Прайса

*THE RADICAL POLYMERIZATION OF COMPOUND ETHERS OF
VINYLETHINYLPYPERIDOL WITH METACRYLIC ACID*

A.ZH.Kerimkulova, E.M.Shaikhutdinov, M.E.Ermaganbetov, G.Zh.Yeligbayeva,

In the present work the polymerization of compound ethers of vinyl ethinyl piperidol with metacrylic acid have been established. Copolymerization constants r_1 and r_2 was found, activity factors determined.

