О РОЛИ КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПРЕПОДАВАНИИ ДИСЦИПЛИНЫ «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ»

Р.М.ИСМАИЛОВА, И.И.ИСМАИЛОВ, А.Г.МАКСУМОВ

Нисбатан паст ҳароратда акрил кислотаси ҳосилаларининг комплекс-радикал полимерланиши кўрсатилган ва натижаларни "Физик-кимёвий анализ усуллари" фанини ўқитиш жараёнида қўллаш мумкинлиги тавсия этилган.

***Калит сўзлар**: акрил кислотаси, комплекс-радикал полимерланиш, паст ҳарорат*

Показана комплексно-радикальная полимеризация производных акриловой кислоты при низких температурах и рекомендовано использовать эти данные преподавания дисциплины «Физико-химические методы исследования».

***Ключевые слова**: акриловая кислота, комплексно-радикальная полимеризация, низкие температуры*

In this article the author tried to show the process of complex and radical polymerization of derivatives of acryl acid under the low temperature and recommends to use the results of such an experiment in the academic process teaching "Physical-chemistry methods of investigation".

***Key words:** acryl acid, complex and radical polymerization, low temperature.*

Синтез виниловых полимеров радикальной полимеризацией, активируемой продуктами распада комплексов донорно-акцепторного взаимодействия мономера с инициатором представляет теоретический и практический интерес [1-4]. Нами впервые синтезированы н-бутоксиэтилметакрилат (БЭМА) и метоксиэтилметакрилат (МЭМА) при взаимодействии метакрилоилхлорида (ХАМК) с бутиловым эфиром этиленгликоля (БЭЭ) и метиловым эфиром этиленгликоля (МЭЭ) с целью дальнейшего получения и исследования на их основе полимеров.

Следует отметить, что при подготовке специалистов педагогического профиля, необходимо ориентироваться на преподавание технологических процессов при получении различных полимеров из мономеров. В этом плане результаты представляемого материала в данной статье имеют большое значение при проведении дисциплины «Физико-химические методы исследования».

Экспериментальная часть

ХАМК дважды перегоняли под вакуумом при $T_{кип}$=363К, отобранную фракцию содержали в темной посуде в холодильнике.

МЭЭ перегоняли при атмосферном давлении при $T_{кип}$=397К, $n_D^{20} = 1{,}4024$.

БЭЭ перегоняли при атмосферном давлении при $T_{кип}$=444К, $n_D^{20} = 1{,}4191$.

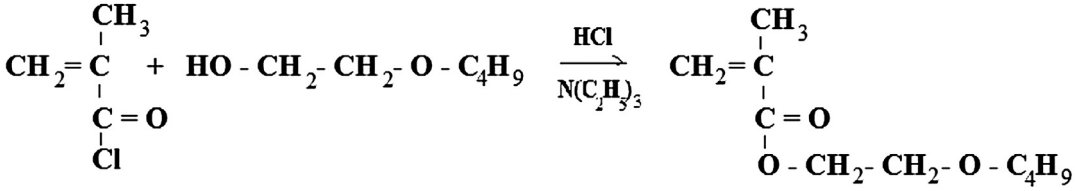
Триэтиламин перегоняли при $T_{кип}$=363К, $n_D^{20} = 1{,}4009$.

2,2-динитрилазобисизомасляной кислоты (ДАК) перед употреблением дважды перекристаллизовывали из раствора этанола $T_{пл}$=374К.

Роданистый натрий (NaCNS)перекристаллизовывали из раствора горячей воды.

Растворители (бензол, петролейный эфир, ацетон, диметилсульфоксид, диоксан) определяли по температуре кипения и показателю преломления.

БЭМА синтезировали из метакрилоилхлорида и бутилового эфира этиленгликоля следующим образом:раствор 45 г метакрилоилхлорида в 200 мл бензола добавляли по каплям к раствору, содержащему 40 мл БЭЭ и 42 мл триэтиламина в 500 мл бензола, при комнатной температуре. Раствор кипятили 3 часа, охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали образовавшийся солянокислый триэтиламин. Фильтрат упаривали при пониженном давлении почти досуха и концентрат оставляли на ночь в холодильнике. Твердый осадок отфильтровывали, промывали петролейнымэфиром и сушили. Полученный БЭМА перекристаллизовывали из петролейного эфира. В результате получали продукт в виде бесцветных игл, который имеет следующую структуру:



МЭМА синтезировали также, как и БЭМА. Синтезированные мономеры хорошо растворяются в органических растворителях.

Экспериментально установлено, что БЭМА и МЭМА полимеризуются в присутствии ДАК в 51,5%-ом растворе NaCNS при относительно невысоких температурах (комнатная).

Перед проведением полимеризации реакционную смесь предварительно очищали от растворенных газов многократным замораживанием и отмораживанием на вакуумной установке при давлении $1{,}3 \cdot 10^{-4}$кПА, после чего отпаянные ампулы помещали в термостат и проводили полимеризацию. Полученные растворы высаживали в метаноле и сушили в вакууме до постоянной массы.

Для доказательства образования БЭМА и МЭМА снимали ИК-спектры исходных реагентов и конечных продуктов на спектрофотометре рис. 1.

В ИК-спектрах исходных мономеров наблюдаются отчетливые полосы поглощения валентных колебаний CH_3-связей (2850-2990см$^{-1}$), -CH_2-связи (2920-2940 см$^{-1}$), >C=O группы при (1740-1785 см$^{-1}$), C-Cl связи находящейся по соседству с >C=O – группой и деформационные колебания этой группы (740 см$^{-1}$) и сопряженная π-связь фиксируется при (1670 см$^{-1}$) для метакрилоилхлорида.

В ИК-спектре БЭЭ имеются полосы поглощения OH-группы (3200-3500 см$^{-1}$), валентные колебания C-H связей -CH_3и -CH_2 групп (2830-3000 см$^{-1}$) и C-O-C связей (1190 см$^{-1}$, 1250 см$^{-1}$) и деформационные колебания C-H связей (1360-1430 см$^{-1}$).

ИК-спектры синтезированных мономеров близки друг к другу. Валентные колебания C-H связей, -CH_2

и -CH_3групп (2930 $см^{-1}$, 2880 $см^{-1}$), C=O группы (1700$см^{-1}$), C=C – группы (1620 $см^{-1}$). Деформационные колебания C-H связей регистрируются при (1440 $см^{-1}$, 1390 $см^{-1}$, 1360$см^{-1}$) и групп –CH_2-O-CH_2- при (1020-1150$см^{-1}$).

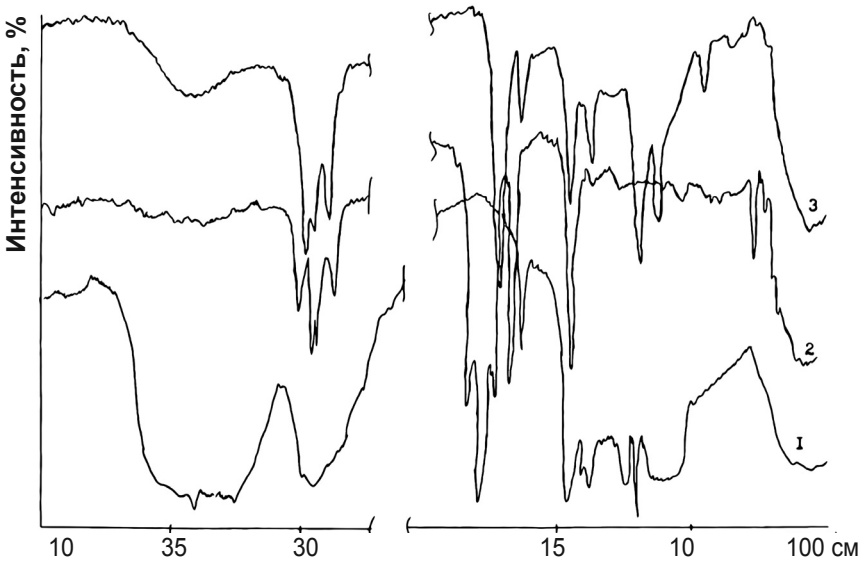


Рис. 1. **ИК-спектры: 1-БЭЭ; 2-ХАМК; 3-БЭМА.**

Подтверждают структуру также ПМР-спектры исходных и полученных продуктов.

Строение ХАМК подтверждается сигналами ПМР-спектра при 133,7 м.д. (=CH_2), 139 м.д. (=C<), 15,3 м.д. (-CH_3при =C<).

Для БЭЭ характерны сигналы резонанса ПМР-спектра для фрагментов при 62,1 м.д. (H-O-CH_2-), 59,9 м.д. (-CH_2-O-), 34,8 м.д. (-O-CH_2-), 30,7 м.д. (-CH_2-), 18,3 м.д. (-CH_2-) и 12,7 м.д. (-CH_3).

Строение БЭМА подтверждается сигналами ПМР-спектра характерными для фрагментов при 121,0 м.д. (=CH_2), 137,8 м.д.(=C<), 182 м.д. (-CH_3группа при =C<), 168,8 м.д. (C=O), 17,1 м.д. (-O-CH_2-), 69,4 м.д. (-CH_2-O-). Концевая группа регистрируется сигналами 44,6 м.д. (-O-CH_2-), 31,1 м.д. (-CH_2-), 16,8 м.д. (-CH_2-) и 7,6 м.д. (-CH_3).

ИК- и ПМР-спектроскопические методы исследования показывают образование новых виниловых мономеров на основе метакрилоилхлорида.

Таким образом, результаты данной статьи можно использовать в качестве, как лекционного материала, так и лабораторных занятий для магистров в дисциплине «Физико-химические методы исследования» педагогических ВУЗов по специальности «Методика преподавания химии».

Литература:

1. Исмаилов И.И., Ермекбаева Н.Б., Миркамилов Ш.М. Внедрение результатов научных исследований по донорно-акцепторному инициированию полимеризации акриловой кислоты к лабораторным занятиям по курсу «Химия высокомолекулярных соединений» // Педагогик таълим.- 2010.- №5.- С. 62-67.

2.Исмаилов И.И., Махматкулова З.Х. Олий ўқув юртларида полимерлар кимёси фанини ўқитишда илмий иш натижаларини ўқув жараёнига татбиқ қилиш // Педагогик таълим.- 2010.- №4.- Б. 74-79.

3. Исмаилов И.И., Рафиков А.С., Исмаилов Р.И., Мирзаев Б.А., Аскаров М.А. “Полимерлар кимёси” фанини ўқитишда “Комплекс-радикал полимерланиш” мавзусини ўрганиш технологияси // Таълим технологиялари.- 2009.- №3-4.- Б. 8-9.

4. Исмаилов И.И., Исмаилов Р.И., Аскаров М.А. Технология внедрения результатов научных исследований в процесс преподавания дисциплины “Химия полимеров” // Таълим технологиялари.- 2010.- №1.- С.12-16.

Тошкент давлат педагогика университети,
Олмазор енгил саноат касб-ҳунар коллежи
2013 йил 3 майда қабул қилинган
(Тақризчи: проф. И.Асқаров)