

UOT 678.674.742. 22.13.01

BİOQLİSERİN ƏSASINDA TƏRKİBİNDƏ HALOGEN ATOMLARI SAXLAYAN ALİFATİK QURULUŞLU, ÇOXŞAXƏLİ OLİQOEFİR METAKRİLATLARIN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

İSMAYILOVA RAİSƏ İSPƏNDİYAR qızı

AMEA Polimer Materialları İnstitutu, dissertant

e-mail: raisaismailova16@mail.ru

Açar sözlər: α -monoxlor qliserin, propantriol, xlor atomu, metakril turşusu, diqlisid efiri, epoksid qatranı, epoksi(met)akrilat oliqoefirləri, modifikator.

Müasir dövrdə polimer materialların istehsalının inkişafı, kompleks xassələrə malik yeni polimerlərin alınmasıyla yanaşı, ənənəvi mövcud polimerlərdən daha səmərəli istifadə yollarının axtarılması meyillərinin artması ilə xarakterizə olunur.

Bu istiqamətdə isə polimerlərin fiziki və kimyəvi quruluşunun modifikasiya olunmasına daha çox üstünlük verilir və nəticədə qiymətli xassələrə malik materialların alınmasına nail olunur.

Son zamanlar epoksid qatranları əsasında epoksioliqomerlərdən və doymamış oliqoefirlərdən termoreaktiv kompozisiya materiallarının alınması sahəsində görülən elmi işlər bu istiqamətdə aparılan elmi tədqiqatlara və tətbiqi işlərə marağı xeyli artırmışdır. Bu baxımdan, oliqomer birləşmələrin dəyişməsilə onların sonrakı homopolimerləşməsi və yaxud üçölçülü tikilmə strukturunda, xüsusilə də qarşılıqlı nüfuzetmə torunda sopolimerləşməsi perspektivli modifikasiya metodlarından sayılır [1-3].

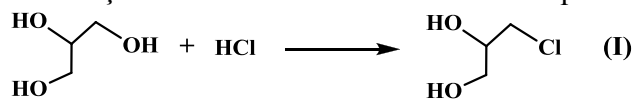
Epoksiakrilat oliqoefirlərinin müxtəlif epoksid oliqomerləri ilə qarışması şüşəplastiklər üçün əlaqələndiricilərin və digər maye fazalı kompozisiyaların, tökmə və hopdurucu tərkiblərin geniş diapazon intervalında özlülüyünün, bərkidilmiş halda fiziki–mexaniki xassələrinin yaxşılaşdırılmasını, onların tətbiq sahələrinin genişləndirilməsini tənzimləməyə imkan verir.

Məlumdur ki, foto- və ultrabənövşəyi şüalara həssas komponentlər və epoksid qatranının modifikatoru kimi tərkibində (met)akrilat fraqmenti olan akrilatlar daha geniş tətbiqə malikdirlər. Onların aşağı özlülüyə malik plastifikatorlar və yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətli modifikatorlar kimi istifadə edilməsi yüksək elastikliyə, adgeziyaya və zərbəyə davamlı polimer materiallarının alınmasına zəmin yaradır. Modifikator xassəsinə malik mürəkkəb efir fraqmenti saxlayan kompozisiyalar adətən, kimyəvi strukturlaşma zamanı epoksid qatranının molekulu ilə əlaqəyə girmir və nəticədə də, alınan materialların bəzi göstəricilərinin, əsasən də uzun müddətli istismarı zamanı pisləşməsinə və xassələrinin sabitliyinin azalmasına səbəb olur.

Müasir dövrün tələblərinə cavab verən, xüsusi təyinatlı, kompleks xassələrə malik, o cümlədən odadavamlı və bioloji fəal polimerlərin alınması və onların sintezi prosesinin kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi dövrün aktual məsələlərindən biridir. Bu nöqtəyi nəzərdən tərkibində xlor atomu saxlayan oliqoefir metakrilatlar həm elmi, həm də praktiki cəhətdən maraq doğurur. Bu birləşmələrin tərkibində xlor atomunun olması həmin maddələrin antipirenlər kimi istifadə olunmasına, epoksid qrupunun metakril fraqmentləri ilə birlikdə olması isə modifikasiya olunan epoksid qatranının amin və anhidrid fraqmentli bərkidicilərin qarışığı ilə bərkidilməsi zamanı kimyəvi əlaqəyə girməsinə səbəb olur [4-6].

Təqdim olunan elmi-tədqiqat işində tərkibində eyni vaxtda həm xlor, həm də metakrilat qrupu olan və asanlıqla həm homo-, həm də sopolimerləşə bilən oliqoefirin sintezi tərəfimizdən həyata keçirilmişdir.

Bu məqsədlə əvvəlcə biomənşəli yanacaqların istehsalında böyük miqdarda yan məhsul kimi alınan qliserinə hidrogen xlorid turşusu ilə təsir etməklə α -monoxlor qliserin (I) sintez edilmişdir:

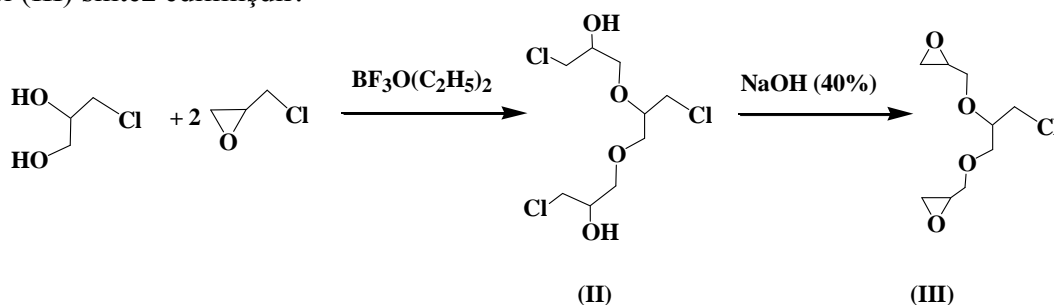


Aparılan çoxsaylı təcrübələrin nəticələrindən aydın olur ki, alınan α -monoxlor qliserinin çıxımı istifadə edilən HCl turşusunun qatılığından asılı olaraq dəyişir, məhz ona görə də, təcrübələrdə 25, 28, 36%-li xlorid turşularından istifadə olunmuşdur, 36%-li HCl turşusunun iştirakında, 95-100°C temperatura qədər qızdırdıqda α -monoxlor qliserinin (I) çıxımı 65-70%-ə qədər yüksəlir.

İşimizin davamı olaraq, triflüorborun dietilefirinin $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ iştirakı ilə sintez etdiyimiz α -monoxlor qliserinlə 3-xlor-1,2-epoksiopropanın kondensləşməsindən monoxlor qliserinin dixlorhidrin efiri (II) sintez olunmuşdur.

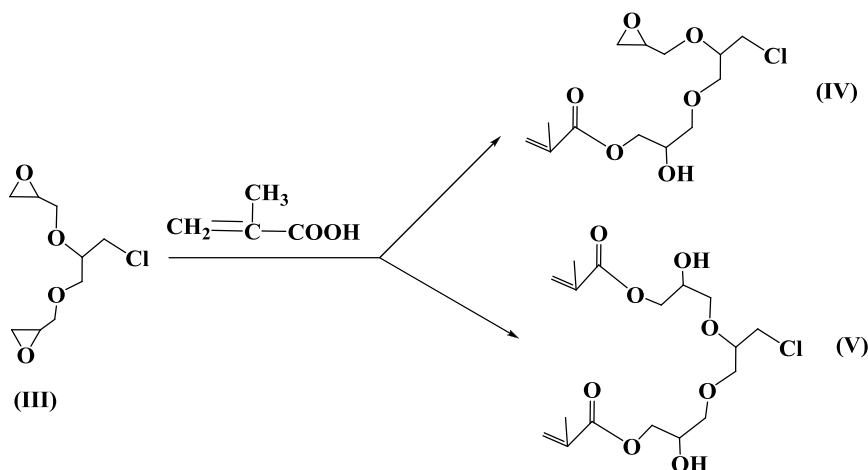
Aparılan təcrübələrin nəticələrinin təhlili göstərmişdir ki, reaksiyanı 303-313K-də 3 saat müddətində və 3-xlor-1,2-epoksiopropanın monoxlor qliserinə olan molyar nisbətini 2,5:1 götürdükdə alınan dixlorhidrin efirinin (II) çıxımı 90% təşkil edir.

Sonrakı mərhələdə, sintez etdiyimiz xlorhidrin efirini (II) ekvimolyar nisbətdə NaOH 40%-li məhlulu ilə 303-313K-də 2 saat müddətində, aseton mühitində qarışdırmaqla α -monoxlor qliserinin diqlisid efiri (III) sintez edilmişdir:



Epoksiakrilatların sənayedə geniş tətbiq olunması və onlar əsasında yüksək fiziki-mexaniki xassələrə malik polimer materialların alınması epoksiakrilat oliqomerlərinin çeşidinin artırılmasını aktual məsələ kimi ortaya qoyur, yeni epoksiakrilat oliqomerlərinin alınma üsullarının işlənilib hazırlanmasını ön plana çəkir. Odur ki, tərəfimizdən α -monoxlor qliserinin diepoksid efiri ilə metakril turşusunun efiləşməsindən mono- və diepoksi(met)akrilat oliqoefirinin alınmasının optimal şəraiti və kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmişdir.

Təqdim olunan elmi tədqiqat işimizdə qliserin əsasında sintez olunan qlisid efiri (III) ilə metakril turşusunun kondensləşməsi əsasında aşağıda göstərilən oliqoefirlərin sintezi həyata keçirilmişdir:



Sintez olunmuş birləşmələrin (I- IV) strukturları ^1H NMR və ^{13}C NMR spektrial analiz üsulu ilə təsdiq edilmişdir. Birləşmələrin (I- IV) İQ-spektrində 1620 cm^{-1} -də ikiqat rabitəyə uyğun gələn udulma zolaqları vardır. 1180 və $724-748\text{ cm}^{-1}$ -dəki udulma zolaqları C-O-C və C-Cl rabitələrinin varlığını, 1715 cm^{-1} -dəki xarakterik udulma zolağı isə mürəkkəb efir (IV-V) qrupunun karboksil fraqmentinin varlığını sübut edir.

Sintez olunmuş birləşmələrin ^1H NMR spektrində ilkin götürülmüş xlorhidrinlərin protonlarının siqnalları ilə bərabər $1,75$ m.h.-də metil qrupuna, ikiqat rabitənin protonlarına uyğun gələn siqnallar və $5,2$ m.h. multiplet şəklində, mürəkkəb efir fraqmentinin protonlarına uyğun gələn $4,16$ m.h.-də siqnallar vardır. IV birləşmənin epoksid qrupunun siqnallarına uyğun gələn $2,64-2,73$ m.h. zəif intensivliyə malik qrup şəklində siqnallar vardır.

Sintez olunmuş α -monoxlor qliserinin epoksiakrilat oliqoefirin (IV) PEPA ilə bərkidilməsi prosesi də tərəfimizdən öyrənilmişdir. Bərkimə prosesi termiki analiz üsulu ilə derivatoqraf aparatında $293-773\text{K}$ temperatur intervalında yerinə yetirilmişdir. Sistemin iş rejimi: temperatur 1 dəqiqədə 5°C artırılmaqla, nümunə çəki 200 mq, termoqrametriya şkala əyrisi 200 mq, qolvonometrin hissiyatı DTA- $250\text{m}\mu$, DTG- $1\text{m}\nu$, proses platin butada adi havada aparılmışdır, əvvəlcə derivatoqrafda TG-əyrisi üzərində PEPA-nın optimal şəraitdə miqdarı təyin edilmişdir, müəyyən edilmişdir ki, oliqomerin hər 100 çəki nisbətində 18% bərkidici istifadə olunur.

Təcrübi hissə.

α -Monoxlor qliserinin sintezi (I)

α -monoxlor qliserinin sintezinin optimal şəraitinin işlənilib hazırlanması üçün 25 , 28 , 36% -li HCl turşusundan istifadə edilmişdir. Reaksiya kolbasına 100 qr qliserin, 200 qr (36% -li) xlorid turşusu və 15 qr asetat turşusu tökülür, reaksiya qarışığı əvvəl $60-70^\circ\text{C}$ -də $2-3$ saat, sonra isə $90-95^\circ\text{C}$ -də $5-6$ saat qızdırılır. Reaksiya başa çatdıqdan sonra, qarışığın fraksiyalara ayrılması üçün vakuuma verilir.

I-frak. $101-103/11\text{mm}$; II frak. $105-110/11\text{mm}$; III frak. $115-180/11\text{mm}$.

Fraksiyaların tərkibi tərəfimizdən müəyyənləşdirilir və belə nəticəyə gəlinir ki, I fraksiya HCl məhlulu, III fraksiya reaksiyaya girməyən qliserinin qalıqı, II fraksiya isə əsas maddədir (I) və ona görə də yenidən vakuumda qovulur: $T_{\text{qay.}}=89-91^\circ\text{C}/5\text{mm}$, $n_D^{20}=1,4775$, $d_4^{20}=1,3092$. Sonra xlorun faizlə miqdarı və maddənin özlülüyü təyin edilir: Cl- 34% , $\eta_{40} = 49\text{SST}$. $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$. Çıxım 78 qr (65%).

Analoji üsullarla xlorid turşusunun digər qatılıqlarında (25% və 28%) aparılan təcrübələrdə alınan məqsədli məhsulun çıxımı uyğun olaraq 50 və 58% olmuşdur.

Monoxlor qliserinin dixlorhidrin efirinin sintezi (II)

Mexaniki qarışdırıcı, termometr, əks-soyuducu və damcı qıfı ilə təchiz olunmuş üçboğazlı reaksiya kolbasına 12 qr (0.108mol) monoxlor qliserin tökülür və üzərinə katalizator kimi 0.3ml BF_3 efiri əlavə olunur. Sonra damcı qıfı vasitəsilə reaksiya mühitinə 20qr (0.217mol) epixlorhidrin damcı-damcı verilir, reaksiya temperaturunun $2-3^\circ\text{C}$ artması müşahidə olunur. Temperaturun $35-40^\circ\text{C}$ -də sabit qalması üçün qarışığın buzlu su ilə soyudulması həyata keçirilir. Reaksiya qarışığını bu rejimdə $3-4$ saat müddətində qarışdırmaqla proses davam etdirilir.

Təcrübə başa çatdıqdan sonra reaksiya məhsulu su ilə neytral mühit yaranana qədər yuyulur və toluolla ekstraksiya olunur. Alınmış üzvi hissə MgSO_4 üzərində qurudulduqdan sonra həlledici qovulur və qalan hissə vakuum nasosunda fraksiyalara ayrılır. $T_{\text{qay.}}=135-139^\circ\text{C}/9\text{mm}$, $n_D^{20}=1,4760$, $d_4^{20}=1,2860$. Əsas maddə (II) olaraq $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl}_3$. Çıxım $17,6$ qr (55%) təşkil edir.

Monoxlor qliserinin diepoksid oliqomerinin sintezi (III)

Reaksiya kolbasına 50 ml toluol tökülür və -5°C -ə qədər soyudularaq üzərinə 64 qr (0.21mol) dixlorhidrin (II) əlavə olunur. Temperaturu sabit saxlamaqla üzərinə 39 qr (45%) NaOH məhlulu damcı qıfının köməyi ilə verilir və 3 saat qarışdırılır. Reaksiya sona çatdıqdan sonra su ilə neytral mühitə qədər yuyulur, toluolla ekstraksiya olunur və MgSO_4 üzərində qurudulur. Həlledici

qovulduqdan sonra əsas maddə vakuumda qovulur. $T_{\text{qay.}}=175-180^{\circ}\text{C}/9\text{mm}$, $n_D^{20}=1,4770$, $d_4^{20}=1,2610$, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}$. Çıxım 30qr (60%) təşkil edir. Epoksi ədədi 31%, xlor 14,5% tapılmışdır.

α -Monoxlor qliserin əsasında epoksimetakrilat oliqomerinin alınması (IV)

Mexaniki qarışdırıcı, termometr, əks soyuducu və damcı qığı ilə təchiz olunmuş üçboğazlı reaksiya kolbasına 15qr (0,7mol) monoxlor qliserinin diepoxid efiri (III), 0,2ml piridin, 0,028qr hidroxinon, 50ml toluol və üzərinə 6qr (0,07mol) təzə qovulmuş metakril turşusunun 10ml toluoldakı məhlulu damcı-damcı əlavə olunur və reaksiyanın temperaturu $35-40^{\circ}\text{C}$ -də saxlanılmaqla 2saat qarışdırılır. Metakril turşusu reaksiya mühitinə verildikdən sonra, reaksiyanın temperaturu $80-85^{\circ}\text{C}$ -yə qədər qaldırılır və bu rejimdə reaksiya qarışığı 4-5saat qarışdırılır. Proses sona çatdıqdan sonra reaksiya məhsulu su ilə neytral mühitə qədər yuyulur və sonda toluolla ekstraksiya olunur. Alınan maddə MgSO_4 üzərində qurudulur və həlledici qovulur: $n_D^{20}=1,4880$, $d_4^{20}=1,2570$, $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Cl}$. Çıxım 16qr (75%), epoksi ədədi 4.5%.

Analoji üsullarla aparılan təcrübələrdə metakril turşusunun mol miqdarına görə müxtəlif çıxımlarla epoksi(met)akrilat oliqomerləri (0.07 mol) 6qr -70%, (0.09mol) 8 qr -73% alınmışdır.

Sintez olunmuş (I-IV) maddələrin İQ spektrləri «UR-20» markalı spektrometrdə $4000-400\text{ cm}^{-1}$ udulma zolağında NaCl, KBr, LiF prizmalarında alınmışdır. Nümunələr vazelin yağında suspenziya və məhlullarda (CCl_4 , CHCl_3 və s.) hazırlanmışdır. ^1H NMR spektrlər «Bruker-300» (300 MHz) markalı spektrometrdə AVANCE sistemində, CD_3COCD_3 məhlulunda çəkilmiş, daxili standart kimi TMS-dən istifadə olunmuşdur.

Sintez edilmiş maddələrin Kolon xromatoqrafiyasında ayrılması üçün Al_2O_3 və silikageldən istifadə edilmişdir. Həmin maddələrin quruluşu İQ- və ^1H NMR və ^{13}C NMR spektrləri ilə sübut olunmuşdur.

Nəticələr və onların müzakirəsi. Aparılan təcrübələrin nəticələrinin təhlili göstərir ki, sintez olunan α - monoxlor qliserinin çıxımının yüksək olması istifadə olunan HCl turşusunun qatılığından və optimal şəraitinin seçilməsindən asılıdır: $\text{C}_{\text{HCl}}=36\%$, $T=95-100^{\circ}\text{C}$, $\tau=10$ saat olduğu halda çıxım 65-70% olur. α -monoxlor qliserinlə epixlorhidrinin qarşılıqlı reaksiyasından əvvəlcə dixlorhidrin efiri, $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ iştirakında, 303-313K-də 3 saat müddətində sintez olunmuşdur, reagentlərin ekvimolyar nisbətləri uyğun olaraq 2,5:1 götürülmüş və alınan məhsulun çıxımı 90% təşkil etmişdir.

Alınan diqlisid efirinin metakril turşusu ilə kondensləşməsindən epoksi(met)akrilat oliqoefirləri sintez olunmuş və PEPA ilə bərkidilmə prosesi öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ED-20 qatranı PEPA ilə bərkidilən zaman həm qatranla PEPA arasında, həm də PEPA ilə modifikator arasında kimyəvi reaksiya gedir, proses bütövlükdə bir temperatur intervalında baş verir. Bərkimə prosesində oliqomerin hər 100 çəki nisbətində 18% bərkidici istifadə olunur.

ƏDƏBİYYAT

1. Ismailova R.I., Mustafayev A.M., Ishenko N.Ya., Guseinov I.A., Mamedov B.A. Synthesis and use of polyoxychloro-propylen-epoxymethacrylate oligoesters as active modifier of epoxy diene esin Ed-20 // International Journal of Engineering Research & Science (IJOER). V.4, Issue 2, February, 2018, pp.1-6
2. İsmayılova R.İ., Hüseynov İ.Ə., Ramazanov E.A., Mustafayev A.M. Monoxlor qliserin əsasında metakrilat oliqoefirlərinin sintezi və tədqiqi // Akademik Murtuza Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş “Nağıyev qıraətləri” elmi konfransının materialları. AMEA Katliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, 2018, s. 264
3. Бабаңлы Б.Н., Кахраманлы Ю.Н., Мустафаев А.М., Исмаилова Р.И., Гаджиева Р.Ш. Синтез самозатухающих ненасыщенных полиэфирных смол на основе дибромнорборнен дикарбоновых кислот // Akademik Murtuza Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş “Nağıyev qıraətləri” elmi konfransının materialları. AMEA Katliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, 2018, s. 287

4. İsmayılova R.İ., Hüseyinov İ.Ə., Ramazanov E.A., Mustafayev A.M. Qliserin əsaslı epoksimetakrilat oliqoefirlərinin və epoksid kompozisiyalarının alınması // BEU. Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 95-ci ildönümünə həsr olunmuş Gənc Tədqiqatçıların II Beynəlxalq elmi konfransı. 27-28 Aprel, 2018, s. 176.
5. Mustafayev A.M., Gahramanly Y.N., Babanly B.N., Hacıyeva R.Sh., Ismailova R.I. Fire-proof unsaturated polyesters on basis of anhydride of hexabromobicyclo-[2,2,1]-hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid, glycerin and methacrylic acid // Kimya Problemləri, №1. 2018 (16), s.51-57
6. Mustafayev A.M., İsmayılova R.İ., İşenko N.Y., Şahgəldiyev F.X., Ramazanov E.A., Məmmədov B.Ə. Triqlisidil oliqoefiri və ED-20 qatranı əsasında hibridləşmiş epoksid kompozisiyalarının alınması və tədqiqi // "Kimya Problemləri" jurnalı, № 4, 2018 (16), s.544-549

РЕЗЮМЕ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЛИФАТИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ, СИЛЬНОРАЗВЕТВЛЕННЫХ ОЛИГОЭФИР(МЕТ)АКРИЛАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ ГАЛОГЕНА НА ОСНОВЕ БИОГЛИЦЕРИНА

Исмаилова Р.И.

Ключевые слова: *α-монохлор глицерин, пропантриол, атом хлора, метакриловая кислота, диглицидиловые эфиры, эпоксидная смола, эпокси(мет)акриловые олигоэфиры, модификатор.*

В представленной работе получен 3-хлор пропан-1,2-диол на основе глицерина, полученного в качестве побочного продукта при производстве биотоплив из растительных масел. Реакцией взаимодействия 1-хлор-2,3-эпоксипропаном сначала получен хлоргидрин и его диглицидиловые эфиры, затем этими же эфирами на основе конденсации (мет)акриловой кислоты синтезированы хлорсодержащие моноэпокси(мет)акрилатные олигомеры, осуществлены их испытания в качестве модификатора в эпоксидной смоле. Результаты показали, что синтез α -монохлористого глицерина зависит от концентрации соляной кислоты в гидроксиде и выбора условий среды реакции. Температура 93-1000°C, время реакции 10 часов, выход продукта составляет ~70%, если содержание хлорида водорода 36%.

SUMMARY

SYNTHESIS AND RESEARCH OF AN ALIPHATIC STRUCTURE, STRONGLY BRANCHED OLIGOETHERMETHACRYLATES CONTAINING HALOGEN ATOMS BASED ON BIOGLYCEROL

Ismailova R.I.

Key words: *α-monochlor glycerol, propanetriol, chlorine atom, methacrylic acid, diglycidyl esters, epoxy resin, epoxymethacrylic oligoesters, modifier.*

In the present work, 3-chlorine propane-1,2-diol is obtained on the basis of glycerol obtained as a by-product in the production of biofuels from vegetable oils. The reaction between 1-chloro-2,3-epoxypropane first received chlorhydrin and diglycidyl esters, then these same esters on the basis of condensation of methacrylic acid synthesized nanoepoxy of chlorine-containingmethacrylate oligomers, carried out their testing as a modifier in epoxy resin. The results showed that the synthesis of α -glycerol monochloride depends on the concentration of hydrochloric acid in the hydroxy and the choice of the reaction medium conditions. The temperature is 93-1000°C, the reaction time is 10 hours, the product yield is ~70% if the hydrogen chloride content is 36%.

| | | |
|-------------------|---------------|------------|
| Daxilolma tarixi: | İlkin variant | 01.03.2019 |
| | Son variant | 25.09.2019 |