

Tsikloheksil(met)akrilat tərkibli monomerlərin sintezi və tədqiqi

I.M. Quliyeva, k.ü.f.d.
Neft-Kimyaya Prosesləri İnstitutu

e-mail: gulievachem@gmail.com

Açar sözlər: akril və metakril turşuları, tsikloheksilakrilat, sulfokationit, oliqomer.

DOI.10.37474/0365-8554/2023-1-40-44

Синтез и исследование мономеров циклогексил(мет)акрилатов

I.M. Гулиева, д.ф.х.н.
Институт нефтехимических процессов

Ключевые слова: акриловая и метакриловая кислоты, циклогексилакрилат, сульфокатионит, олигомер.

Представленная статья посвящена реакции этерификации циклогексанола с (мет)акриловыми кислотами с участием новой каталитической системы – катализатора типа сульфокатионита, сульфопроизводных полиолефинов со стироловыми (со)полимерами. В результате реакции этерификации были синтезированы циклогексил(мет)акрилатные мономеры. Реакции синтеза циклогексил(мет)акрилатных эфиров также проводились в присутствии катализаторов КУ-2-8, КУ-23. Реакции этерификации проводили в различных условиях – с различным мольным соотношением исходных соединений и в присутствии различных катализаторов. Поскольку полученные продукты прозрачные, а некоторые из них маслянистые и липкие, можно предположить, что полученный продукт содержит не только циклогексил(мет)акрилаты, но и олигомерные продукты. В связи с этим некоторые продукты можно охарактеризовать как (олиго)циклогексил(мет)акрилатные соединения. Приведены предварительные результаты, полученные по анализу теплофизических и спектроскопических показателей синтезированных продуктов, на основе которых планируется приготовить новые композиции.

The synthesis and study of monomers of cyclohexyl(met)acrilates

I.M. Guliyeva, PhD in Ch. Sc.
Institute for Petrochemical Processes

Keywords: acrylic and metacrylic acids, cyclohexylacrilate, sulfocationite, oligomer.

The paper deals with the reaction of the esterification of cyclohexanol with (met)acrilic acids in the presence of a new catalytic system – the catalyst of sulfocationite type, sulfate derivatives of polyolefines with styrole (co) polymers. As a result of the reaction of esterification, the cyclohexyl(met)acrilate monomers were synthesized correspondingly. The esterification reactions of the synthesis of cyclohexyl(met)acrilate esters were carried out in the presence of KU-2-8-, KU-23 catalysts as well. The reactions of esterification were conducted in various conditions – with different mole ratio of the primary components and in the presence of various catalysts. As the products obtained are transparent, but some of them are oily and sticky, we can suppose that they contain not only cyclohexyl(met)acrilates but oligomer products as well. In this regard, some products may be characterized as oligocyclohexyl(met)acrilate compounds. The initial results obtained from the analysis of thermo-physical and spectroscopic parameters of synthesized products are presented, on the basis of which, the development of composite compounds is planned.

Akril (AKT) və metakril (MKT) turşularının efriləri əsasında sintez olunan oliqomer, polimer, (birgə)polimerlər və (nano)kompozitlərin geniş miqyasda, müxtəlif sahələrdə tətbiq olunmasına əsaslanaraq bu tərkib monomer və polimerlərin səmərəli sintez üsullarının işlənilib hazırlanması sahəsində intensiv tədqiqatlar aparılmaqdadır. Belə ki, (met)akrilatlar və onların əsasında alınan polimerlər, eləcə də kompozitlər yüksəkkeyfiyyətli lak-boyaların istehsalında, tipografik boyalar, yapışqanlar, örtük materialları, döşəmələr, təbabətdə süni dişlərin və s. alınmasında geniş tətbiq olunur. Bununla əlaqədar olaraq, dünyanın bir sıra inkişaf etmiş dövlətlərində bu efrilərin istehsalının artırılması və çeşidinin genişləndirilməsi istiqamətində aparılan tədqiqat işləri olduqca böyük elmi-praktiki əhəmiyyət kəsb edir [1–3]. Bunu nəzərə alaraq təqdim edilən məqalədə tsikloheksil(met)akrilatların sintezi və əldə edilən ilkin nəticələr öz əksini tapmışdır.

Ədəbiyyat araşdırmalarından məlumdur ki, monotsiklik(met)akrilatlar əsasən tsiklik spirtlərin müvafiq turşularla efriləşmə reaksiyasından alınır və bu istiqamətdə təərfimizdən öncə aparılmış tədqiqat işləri H₂SO₄, KU-2-8, naftalin-1.5-disulfoturuşu katalizatorlarının iştirakında həyata keçirilmişdir [4, 5].

Öncəki tədqiqat işlərimizdən fərqli olaraq təqdim edilən işdə tsikloheksil(met)akrilat monomerlərinin sintezi yeni sulfokationit tipli katalizator – poliolefinlərin stirolla calaq (birgə)polimerləri sulfo törəmələrinin iştirakı ilə həyata keçirilmiş və müvafiq (met)akrilat monomerlərinin sintez şəraiti müəyyən edilmişdir [6].

Təcrübi hissə

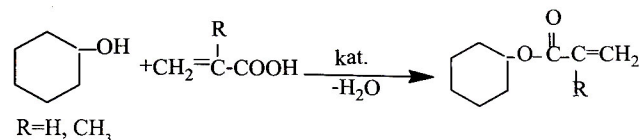
İlkin maddələr

Təcrübələrdə istifadə edilmiş bütün ilkin maddə və həlledicilər, əvvəlcədən təmizlənmiş, qovulmuş və sorğu kitabındakı fiziki-kimyəvi xassələrinə uyğun olan fraksiyalar toplanılmışdır.

İstifadə edilmiş reagentlər aşağıdakı fiziki-kimyəvi xassələrlə xarakterizə olunur: tsikloheksanol: qaynama temperaturu 155–156 °C, d₄²⁰ - 0.9121, n_d²⁰ - 1.4650; akril turşusu: qaynama temperaturu – 141 °C, n_d²⁰ - 1.4225, d₄²⁰ - 1.0608; metakril turşusu: qaynama temperaturu – 160 °C, n_d²⁰ - 1.4318, d₄²⁰ - 1.0154.

Efriləşmə reaksiyalarının aparılma qaydaları

Tsikloheksanol (THol) ilə AKT və ya MKT-nin qarşılıqlı təsiri ilə efriləşmə reaksiyası Din-Stark qurğusunda 2–3 saat müddətində, 80 °C temperaturda, katalizator olaraq yeni sintez olunmuş sulfokationitin iştirakında aparılmışdır. Yeni sulfokationit katalizatoru olaraq poliolefinlərin calaq (so)polimerlərinin stirolla sulfotörəmələrindən istifadə olunmuşdur. Həlledici və suayırıcı komponent kimi benzoldan, inhibitor olaraq hidroxinondan istifadə edilmişdir. Efriləşmə reaksiyası döngə olduğundan su molekulları mühitdə qaldıqda (met)akrilatların çıxımı aşağı olur. Reaksiya suyun ayrılması başa çatdıqda dayandırılır və ayrılan suyun miqdarına görə efriləşmə reaksiyasının başa çatması müəyyən edilir. Reaksiya qarışığından katalizator süzülüb ayrılır və həlledici qovulur. İstifadə edilən katalizator heterogen katalizator olduğundan sistemdən asanlıqla filtrasiya yolu ilə ayrılır və yenidən təkrar istifadəsi mümkündür. Alınan məhsullardan əsas maddə (efir) vakuüm distillə qurğusunda, benzol isə atmosfer təzyiqində qovulmaqla ayrılmışdır. Sintez edilmiş tsikloheksil(met)akrilat (TH(M)A) monomerləri şəffaf maye olub, spesifik iyə malikdir.



İstifadə olunan analiz metodları

Sintez olunmuş katalizatorların və alınmış məhsulların strukturu və tərkibi Spekord M-80 və “Perkin Elmer” firmasının “Spectrum One” spektrofotometrində (ABŞ), İQ spektroskopiyaya metodu ilə 500–4000 sm⁻¹ sahəsində identifikasiya olunmuşdur [6].

Alınan məhsulların termodinamik parametrləri diferensial skanedic kalorimetrində (DSK) metodu ilə “Thermoelectron Corporation” (ABŞ) firmasının Q-20 diferensial izləyici kalorimetrində hava və ya azot atmosferində 10 dər/dəq. sürətlə qızdırmaqla təyin edilmişdir. Diferensial-termik analiz (DTA) Q-1500 D, MOM derivatografında həyata keçirilir. Sınaqdan keçirilən nümunənin kütləsi 0.1 q təşkil edir, TQ-şkalının həssaslığı 100-ə bərabərdir. DTA, DTQ qalvanometrlərin həssaslığı müvafiq olaraq, 250 V-dır. Tədqiqat işləri 20–500 °C temperatur intervalında, azot atmosferində aparılır. Sobada temperaturun qalxma sürəti 5 dər/dəq. təşkil edir.

Nəticələrin müzakirəsi

TH(M)A tərkiblərinin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir (cədvəl) [7].

Turşu ədədinin qiymətinə əsasən reaksiya məhsulunun çıxımı 50–60 % təşkil edir. Aparılan reaksiyalarda turşu ədədinin göstəricilərinə əsasən efriləşmə reaksiyası ilə bərabər oliqomerləşmə reaksiyalarının

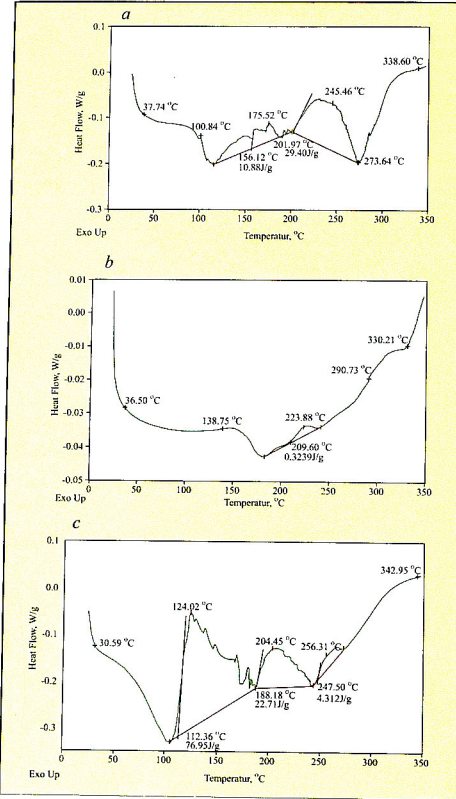
İlkin komponentlər, mol nisbəti	Sintez olunmuş monomerlər	Katalizator	Turşu adadı, mg KOH/q	Sıxlıq, kq/m ³ , 20 °C	Kinematik özlülük, mm ² /s, 20 °C	Şüasındırma əmsali, n _D	Çıxım, %
THol:AKT (1.2:1)	THA ₁	Sulfokationit	147.20	-	-	-	53.8
THol:AKT (1:1.2)	THA ₂	Sulfokationit	177.09	-	-	-	57.9
THol:AKT (1:1)	THA ₃	Sulfokationit	97.30	1056.1	-	1.4223	60.4
THol:MKT (1:1)	THMA ₁	KU-2-8	-	1085.2	-	1.4272	54.9
THol:MKT (1:1)	THMA ₂	KU-23	274.70	0976.5	8.4964	-	52

da getdiyi müşahidə olunmuşdur (cədvəl). Alınan məhsullar yağabənzər, yapışqan kimidir ki, bu da onların tərkibində tsikloheksil(met)akrilatlar ilə bərabər oliqomer məhsullarının da olduğunu ehtimal etməyə imkan verir. Bununla əlaqədar olaraq alınan bəzi məhsulları (oliqo)tsikloheksil(met)akrilat tərkiblər kimi səciyyətləndirmək olar. Bəzi nümunələrdə yapışqanlıq çox, axıcılığın isə az olduğundan, qurğunun iş prinsipində bu özlülük həddinin nəzərə alınmasının mümkün olmaması səbəbindən həmin nümunələr üçün müvafiq analizlər cədvəldə qeyd edilməyib.

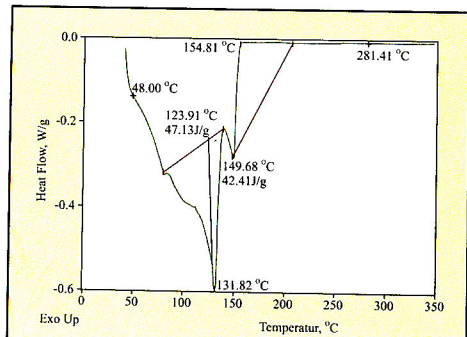
Sintez edilmiş efirlərin istilik-fiziki və spektroskopik xassələrinin müəyyən edilməsi üçün analizlər aparılmışdır.

İstilik-fiziki xassələr DSK analiz metodu ilə öyrənilmişdir. İlkin birləşmələrin müxtəlif mol nisbətlərində sintez edilmiş məhsulların DSK analiz nəticələri şəkil 1-də (cədvəldə verilmiş 1, 2, 3 nümunələrinin müvafiq olaraq a, b, c ardıcılığı kimi) verilmişdir. TH(M)A tərkiblərin ilkin oksidləşməsinin başlanğıc temperaturu – T_{1b} , ilkin oksidləşməsinin maksimal pikində qeyd olunan temperatur – T_{1m} , ilkin oksidləşməsinin sonunda qeyd olunan temperatur – T_{1s} , növbəti oksidləşmə temperaturu – T_{2b} , növbəti oksidləşməsinin maksimal pikində qeyd olunan temperatur – T_{2m} , növbəti oksidləşməsinin sonunda qeyd olunan temperatur – T_{2s} kimi qeyd olunmuşdur. Oksidləşmə proseslərinin entalpiyası müvafiq olaraq, ilkin oksidləşməsinin entalpiyası – ΔH_1 , növbəti oksidləşməsinin entalpiyası – ΔH_2 kimi qeyd edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, müxtəlif şəraitlərdə sintez edilmiş TH(M)A tərkiblərində ilkin termik keçidlər əsasən 30–140 °C temperaturlarda baş verir. Bu temperatura qədər efirlərdə 30–37 °C temperatur intervalında cüzi termik keçidlər müşahidə edilir. Bu onların tərkibində qovulmadan sonra cüzi miqdarda kənar maddələrin (ilkin maddələr, ayrılan su, həlledicilər) qalmasını ehtimal etməyə imkan verir. Alınan nəticələrdən görüldüyü kimi, reaksiyanın şəraitindən asılı olaraq sintez edilmiş TH(M)A tərkiblər üçün termodinamik parametrlər fərqli qiymətə malik olur.

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, müxtəlif şəraitlərdə



Şəkil 1. Müxtəlif şəraitlərdə sintez edilmiş THA₁(a), THA₂(b), THA₃(c) tərkiblərin DSK ayrılırları



Şəkil 2. Tsikloheksilmetakrilat monomerinin DSK ayrılırları

sintez edilmiş TH(M)A tərkiblərin DSK ayrılırlarında termodinamik parametrlər bir-birindən fərqlənir.

THA₁ DSK ayrılırlarında müşahidə olunan keçid temperaturları: T_{1b} =100.88 °C; T_{1s} =150 °C; T_{1m} =115 °C təşkil edir (bax: cədvəl, şəkil 1, a). Destruktiv oksidləşmə T_{2b} =245.46 °C; T_{2s} =310 °C; T_{2m} =276.64 °C-yə bərabərdir. Oksidləşmənin entalpiyası ΔH_1 və ΔH_2 müvafiq olaraq 10.88 və 29.40 C/q təşkil edir.

THA₂ DSK ayrılırlarında keçid temperaturları: T_{1b} =155 °C; T_{2b} =223.88 °C; T_{2m} =175 °C təşkil edir (bax: cədvəl, şəkil 1, b). Oksidləşmənin entalpiyası ΔH_1 = 0.3232 C/q-dir.

THA₃ DSK ayrılırlarında müşahidə olunan keçid temperaturları: T_{1b} =65 °C; T_{1s} =124.02 °C; T_{1m} =105 °C, ΔH_1 =76.95 C/q təşkil edir (bax: cədvəl, şəkil 1, c). Destruktiv oksidləşmə T_{2b} =210.46 °C; T_{2s} =260 °C, T_{2m} = 247.50 °C, oksidləşmənin entalpiyası ΔH_2 = 4.312 C/q təşkil edir.

Müxtəlif şəraitlərdə sintez edilmiş THA monomerinin hər üç DSK analizi müqayisəli təhlil edilmişdir. Diferensial skanedici kalorimetriya analizinin nəticələrinə əsasən müxtəlif şəraitlərdə sintez edilmiş THA efirlərinin termik parametrləri 30.59–342.59°C, termooxidləşmə destruksiya entalpiyası 0.3239–76.95 C/q təşkil edir.

Şəkil 2-də tsikloheksanolun KU-23 katalizatorunun iştirakında MKT efirləşməsindən (2 saat müddətində) alınan məhsulun DSK ayrılırlarında T_{1b} =70 °C; T_{2b} =145.88 °C, T_{2m} = 131.82 °C təşkil edir. Oksidləşmənin entalpiyası ΔH_1 = 47.13 C/q-dir.

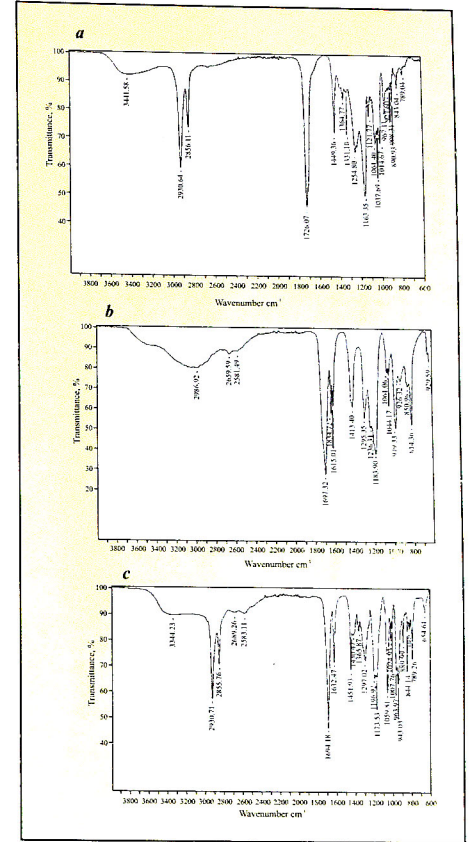
Hər bir halda DSK ayrılırlarından görüldüyü kimi, bütün temperaturlar ilkin məhsulların temperaturundan fərqlənir. Alınmış tərkiblərin termostabilliyi müxtəlifdir. Bu tərkiblərdə termodinamik parametrlər sisteməlik şəkildə dəyişir.

Sintez edilmiş TH(M)A quruluşu İQ-spektroskopiya metodu ilə 600–3800 sm⁻¹ sahəsində identifikasiya edilmişdir. Şəkil 3-də, (a) THA₁ İQ spektri verilmişdir (cədvəl, nümunə 1). Spektrdən görüldüyü kimi, 1726, 890 sm⁻¹ sahəsində mürəkkəb efirin C=O, 1163 sm⁻¹ sahəsində mürəkkəb efirin C-O, 2856, 2930, 1449 sm⁻¹ sahəsində CH₂ qruplarındakı C-H rabitəsini təsdiqləyən udulma zolaqları müşahidə olunmuşdur.

Şəkil 3-də (b) THA₂ (cədvəl, nümunə 3) İQ spektri verilmişdir. Spektrdən görüldüyü kimi, 1726, 890 sm⁻¹ sahəsində mürəkkəb efirin C=O, 1163 sm⁻¹ sahəsində mürəkkəb efirin C-O, 2856, 2930 sm⁻¹ sahəsində CH₂ qruplarındakı C-H rabitəsini xas udulma zolaqları müşahidə olunmur. Oliqofir alınır.

Şəkil 3-də (c) THMA₂ monomerinin (cədvəl, nümunə 4) İQ spektri verilmişdir. Spektrdən görüldüyü kimi, 889 sm⁻¹ sahəsində mürəkkəb efirin C=O, 1173 sm⁻¹ sahəsində mürəkkəb efirin C-O, 1365 sm⁻¹ sahəsində CH₃ qrupunu, 2855, 2930 sm⁻¹ sahəsində CH₂ qruplarındakı C-H rabitəsini təsdiqləyən udulma zolaqları müşahidə olunmuşdur.

Beləliklə, müxtəlif şəraitlərdə tsikloheksil(met)akrilat monomerləri sintez edilərək tərkibləri müxtəlif analiz üsulları ilə identifikasiya edilmişdir. Sintez edilmiş tərkiblər termik stabilliyi ilə fərqlənir. Tədqiqat işlərinin davamı olaraq sintez edilmiş tsiklik(met)akrilatlar əsasında kompozit tərkiblərin, o cümlədən tərkibində metal-saxlayan (nano)kompozit tərkiblərin hazırlanması istiqamətində işlərin aparılması nəzərdə tutulmuşdur.



Şəkil 3. Müxtəlif şəraitlərdə sintez edilmiş THA₁(a), THA₂(b), THMA₂(c) tərkiblərin İQ-spektrləri

Ədəbiyyat siyahısı

1. *Abdullah Saad Alarifi, Riyadh (SA), Taieb Aouak, Riyadh (SA)*. Synthesis of acrylic or methacrylate/acrylate or methacrylate ester polymers using pervaporation. Pat US. 9, 321, 868 B2. Publ. date: 26.04. 2016.
2. *Enisa Omanović-Miklićanin, Almir Badnjević, Anera Kazlagić, Muhamed Hajlovac*. Nanocomposites: a brief review // Health and Technology, 2020, 10, pp. 51-59.
3. *Quliyeva İ.M.* (Met)akril turşularının mürəkkəb efrirlərinin sintezinin perspektivləri və müasir vəziyyəti // Journal of Baku Engineering University, Chemistry and Biology, 2020, v. 4, № 1, pp. 23-30.
4. *Məmmədov M.K., Əliyeva R.V., Quliyeva İ.M.* Tsikloheksil(met)akrilatlar və onların alkiltörəmələrinin sintezi // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2009, № 2, s. 131-134.
5. *Quliyeva İ.M.* Monotsikloalkil-, funksionaləvzəli bitsikloalkilakrilat monomerlərinin sintezi: kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi üzrə avtoreferat, 2013.
6. *Əliyeva R.V.* (So)poliolefinlərin sintezi üçün yeni kompleks katalitik və inisiatorlu sistemlər, alınan polimerlər əsasında nanometal kompozitlər və sulfokationitlər: elmlər doktoru alimlik dərəcəsi üzrə dissertasiya, 2012.
7. *Алиева Р.В., Гулиева И.М., Багирова Ш.Р., Юсифов Ю.Н., Касимова Л.Х.* Синтез (олиго)циклогексил(мет)акрилатов и их теплофизические свойства / The International Scientific Conference “Actual Problems of Modern Chemistry”, Baku, 2019, 2-4 October, p. 121.

References

1. *Abdullah Saad Alarifi, Riyadh (SA), Taieb Aouak, Riyadh (SA)*. Synthesis of acrylic or methacrylate/acrylate or methacrylate ester polymers using pervaporation. Pat US. 9, 321, 868 B2. Publ. date: 26.04. 2016.
2. *Enisa Omanović-Miklićanin, Almir Badnjević, Anera Kazlagić, Muhamed Hajlovac*. Nanocomposites: a brief review // Health and Technology, 2020, 10, pp. 51-59.
3. *Quliyeva İ.M.* (Met)akril turşularının mürəkkəb efrirlərinin sintezinin perspektivləri və müasir vəziyyəti // Journal of Baku Engineering University, Chemistry and Biology, 2020, vol. 4, No 1, pp. 23-30.
4. *Məmmədov M.K., Əliyeva R.V., Quliyeva İ.M.* Tsikloheksil(met)akrilatlar və onların alkiltörəmələrinin sintezi // Azerbaijan Kimya Zhurnaly, 2009, No 2, s. 131-134.
5. *Quliyeva İ.M.* Monotsikloalkil-, funksional əvəzli bitsikloalkilakrilat monomerlərinin sintezi: kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi üzrə avtoreferat, 2013.
6. *Əliyeva R.V.* (So)poliolefinlərin sintezi üçün yeni kompleks katalitik və inisiatorlu sistemlər, alınan polimerlər əsasında nanometal kompozitlər və sulfokationitlər: elmlər doktoru alimlik dərəcəsi üzrə dissertasiya, 2012.
7. *Aliyeva R.V., Guliyeva I.M., Bagirova Sh.R., Yusifov Yu.N., Kasimova L.Kh.* Sintez (oligo)tsiklogeksil(met)akrilatov i ikh teplofizicheskie svoystva / The International Scientific Conference “Actual Problems of Modern Chemistry”, Baku, 2019, 2-4 October, p. 121.