

Азербайджанский Архитектурно-Строительный Университет

Az 1073, Баку, А.Султанова 11.

nabi.babayev@azmiu.edu.az, sh.ahmad@azmiu.edu.az, m.balaqiz@azmiu.edu.az

СИНТЕЗ 1-МЕЗИТИЛ-1-МЕТИЛ-3-(1,2-ЭПОКСИЭТИЛ)-ЦИКЛОБУТАН И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРА ПРОТИВ СТАРЕНИЯ ПВХ

Ранее [1-2] нами показано, что при взаимодействии 2-(2-метил-2-пропенил)-3-хлорметилоксирана с бензолом и их алкилпроизводными в присутствии кислот Льюиса, образуются замещенные циклобутаны. Целью настоящей работы является синтез нового класса 1,1,3-тризамещенныхциклобутанов, содержащих в молекуле несколько функциональных групп и применение их в качестве стабилизатора против старения ПВХ. Нами установлено, что при взаимодействии 2-(2-метил-2-пропенил)-3-хлор-метилоксирана с мезитиленом (II) в присутствии хлорида алюминия образуется -1-мезитил -1-метил-3-(2-хлор-1-оксиэтил)-циклобутан (III) с выходом 85%.

$$\begin{aligned} T_{\text{кип}}^{\text{0C}} (\text{P. мм. рт. ст.}) &= 150 - \\ 151(2); d_4^{20} &= 1,0936; n_D^{20} = \\ 1,5400. MR_D \end{aligned}$$

найдено/вычислено=76,32/76,06

Элементный анализ:

Найдено %: C=70,73; H=8,26; Cl=13,72

Вычислено % C=71,27; H=8,37; Cl=14,02

Строение хлоргидрина (III) подтвер-

жается данными ИК - спектра, а также ПМР и ЯМР ^{13}C спектров.

ИК-спектр, см $^{-1}$: 3150-3450 (O-H), 1100 (втор.-ОН); 2940 (C-H); 1060 (C-O);

Так в спектре ПМР соединения (III) наблюдаются сигналы групп Ph, CH_3 и OH , двух групп CH , и трехдиастереотопных групп CH_2 , имеющих ожидаемую мультиплетность. Химические сдвиги и мультиплетность сигналов в ЯМР ^{13}C спектре согласуются с предложенной структурой.

При действии на хлоргидрин (III) едкого калия получен оксиран (IV), строение которых подтверждается элементным анализом и спектральными данными.

Выход 96%;

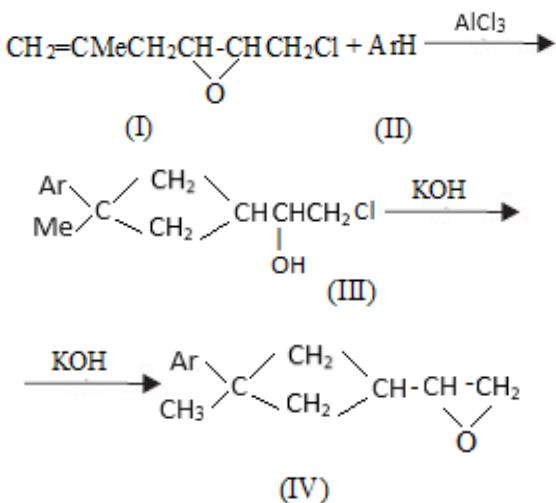
$$\begin{aligned} T_{\text{кип}}^{\text{0C}} (\text{P. мм. рт. ст.}) &= 119(2); \\ d_4^{20} &= 1,0102; n_D^{20} = 1,5290. \end{aligned}$$

MR_D найдено/вычислено=70,05/70,18

Элементный анализ:

Найдено %: C=83,59; H=9,45

Вычислено: % C=83,26; H=9,32



Известно, что ПВХ смола является одним из важных полимеров и производится в большом масштабе в промышленности и находит применение в различных областях техники.

Однако, ПВХ, а также другие полимерные продукты под действием различных факторов со временем подвергаются старению. Поэтому проблема старения и стабилизация ПВХ издавна привлекает внимание многих ученых. Так в 1932 году впервые показана возможность [3] стабилизации хлорсодержащих полимеров, в частности, ПВХ с соединениями, содержащими в молекулах одну или несколько эпоксидных групп.

В настоящее время эпоксидные соединения не утратили своего значения и находят применения в промышленности для стабилизации пластифицированных и многих жестких материалов, полученных на основе ПВХ. Следует заметить, что применение некоторых эпоксидных соединений

нений в качестве стабилизаторов ПВХ оказывают слабую эффективность. Однако, эти эпоксидные соединения чрезвычайно активны в синергических смесях с солями некоторых металлов. Показано [4-5], что ПВХ, стабилизированный с эпоксидными соединениями, обладает высокой стойкостью к действию тепла, света и в некоторых случаях способствуют увеличению морозостойкости смолы. Кроме того, некоторые эпоксидные соединения наряду со стабилизирующим свойством оказывают также пластифицирующее свойство. В силу этого их можно классифицировать как пластификаторы-стабилизаторы [6].

В свете изложенного представлялось интересным изучить возможность применения эпоксидных соединений 1,1,3-тризамещенных циклобутановых ряда ПВХ смолы. Испытание проведено на супензационной ПВХ смоле С-65 в композиции, состоящий из 100 в.ч. ПВХ, 40 в.ч. диоктил фталата (ДОФ) и 3 в.ч. синтезированных эпоксидных соединений.

Эффективность исследуемых эпоксидных соединений оценивалась определением механических показателей до и после свето-термостабилизации и термостабильности при температуре 175°C. Сравнение свойств пластика с новым соединением производилось со свойствами контрольного образца, изготовленного на основе стеарата кальция.

Результаты испытаний ПВХ смолы, стабилизированной синтезированным эпоксидным соединением и контрольным образцом, приведены в таблице.

Физико-механические показатели ПВХ, стабилизированного 1-мезитил-1-метил-3-(1,2-эпоксиэтил)-цикlobутаном

№	Состав композиции, вес. ч.			σ_p кГс/см ²	ε , %	Термостабиль- ность, мин			После 100 ч. свето-теплостарения			
	ПВХ C-65	ДОФ	Стеарат кальция	Стеарат цинка	Эпоксид соединение	σ_p	ε	%	σ_p , кГс/см ²	ε , %	Потери прочности, %	Потери эластичност и, %
1.	100	40	1,0	0,5	-	167	220	15	161	220	3,5	0
2.	100	40	1,0	0,5	3	170	310	50	163	305	4,1	1,6

Из данных таблицы видно, что термостойкость ПВХ-смолы, стабилизированной с соединением 1-мезитил-1-метил-3-(1,2-эпоксиэтил) циклобутаном (IV) в три раза больше контрольного образца.

Экспериментальная часть. ИК - спектры соединений получены на спектрометре UR-20 в тонком слое и на приборе Specord в CCl_4 . Спектры ЯМР 1H и ^{13}C сняты на спектрометрах DA-60-U, WM-400, AM-400 и WR-80-SV при частотах 100, 200, 400 МГц для 1H и 20, 100 МГц ^{13}C для растворов веществ в CCl_4 , $-CDCl_3$ или C_6D_6 . Внутренние эталоны ТМС или ГМДС.

1-мезитил-1-метил-3-(2-хлор-1-оксиэтил)-циклобутан (III). К охлажденной до 100°C смеси 250 г мезитилена и 16,6 г безводного хлорида алюминия в течение 15 минут прибавляли 18,3 г 2-(2-метил-2-пропенил)-3-хлорметил оксирана (I). Смесь перемешивали 40 минут при 10–100°C. Затем к смеси добавляли 150 мл 15% соляной кислоты, верхний слой отделяли, промывали водой и высушивали безводным сульфатом натрия. После испарения бензола, остаток перегнали в вакууме.

1-мезитил-1-метил-3-(1,2-эпоксиэтил)-циклобутан (IV). К 12 г порошкообразного едкого калия в 135 мл эфира в течении 30 минут по каплям при температуре 30–80°C добавляли 23 г хлоргидрина (III). Перемешивание продолжали еще 6 ч. при 36–40°C. Получили 18,2 г (95%) эпоксида (IV).

Выходы

Разработаны новые методы синтеза 1,1,3-тризамещенных циклобутанов взаимодействием 2-(2-метил-2-пропенил)-3-хлорметил оксирана с ароматическим углеводородом в присутствии хлорида алюминия.

Установлено, что термостабильность ПВХ смолы, стабилизированной с соединением 1-мезитил-1-метил-3-(1,2-эпоксиэтил) циклобутаном в соотношении 100:3 в.ч., увеличивается в три раза по сравнению с ПВХ смолой, стабилизированной стеаратам кальция.

Ключевые слова: мезитилен, эпоксид, циклобутан, хлорид алюминия, едкий калий, поливинил хлорид, стеарат калия, теплостарение.

Литература

1. М.А. Ахмедов, Н.М. Бабаев, И.М. Ахмедов. ЖорХ., 1991, Т.27, Вып.7, ст. 1434-1440
2. М.А. Ахмедов, Н.М. Бабаев, Р.Р. Костикова. ЖорХ., 1992, Т. 28, Вып. 6, ст. 12
3. К.С. Минскер, Г.Т. Федосеева. Декстрикуция и стабилизация поли винил хлорида, Изд. «Химия», Москва, 1972, стр. 251
4. Н.М. Бабаев, Р.А. Кулиев, Ш.А. Мусаев. Модификация поливинилхлорида 1-фенил-1-метил-3-(2-диэтиламино-1-гидроксиэтил) циклобутаном. Экология и водное хозяйство. Баку 2004., №1, стр.16.
5. N.M. Babayev, Ə.B.Əliyev, R.A. Quliyev, Ş.S. Əhməd. Azərbaycan Xalq Cumhüriyyətinin yaranmasının 100 illiyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi konfransın materialları. 26-27 aprel Bakı. 2018., səh. 273.
6. З.М. Раев, Ш.К. Кязимов, С.М. Мамедов, С.Т. Мамедова. Оловоорганические эпоксидные смолы-стабилизаторы ПВХ, Пластмассы. 1975. №3, стр.66-68.

Babayev N.M., Əhməd Ş.S.,
Məmmədova B.M.

1-mezitil-1-3-(1,2-epoksietil)-tsiklobutanın sintezi və onun polivinilxlorid (PVX) qatranında stabiləşdirici xassəsinin tədqiqi. Təqdim olunan tədqiqat işində 1,1,3 üçəvəzli tsiklobutanın yeni sintez metodu işlənib hazırlanmışdır. İsbat olunmuşdur ki, aromatik karbohidrogenlərə alüminium xlorid katalizatorunun iştirakı ilə 2-(2-metil-2-propenil)-3-xlormetil oksiranla təsir etdiqdə 1,1,3 üçəvəzli tsiklobutanın funksional əvəzli törəmələri alınır. Bu törəmələr əsasında, qələvi mühitlərdə 1-mezitil-1-metil-3-(1,2-epoksietil)-tsiklobutan sintez edilmişdir.

Sintez edilən epoksid birləşmənin PVX qatranında stabilizator xassəsi öyrənilmişdir. Müqayisə üçün kalsium stearatla stabillaşdırılmış PVX-dan istifadə edilmişdir, nəticələr onunla müqayisə edilmişdir.

Məlum olmuşdur ki, PVX: epoksid = 100:3 çəki nisbətində işlədildikdə kompoundun istiliyə davamlılığı 3 dəfə artır.

Açar sözlər: mezitilen, epoksid, tsiklobutan, alüminium-xlorid, kalium hidroksid, polivinilxlorid, kalsium stearat.

**N.M. BABAYEV, SH.S. AHMAD,
B.M. MAMMADOVA**

Synthesis of 1-Mesityl-1,3-(1,2-epoxy ethyl) cyclobutane and investigation of its stabilizing properties in Polyvinyl Chloride (PVC) Tar

In the presented research work, a new synthesis method for 1,1,3-trisubstituted cyclobutane has been developed. It has been demons-

trated that functionalized derivatives of 1,1,3-trisubstituted cyclobutane can be obtained by the interaction of 2-(2-methyl-2-propenyl)-3-chloromethyl oxirane with aromatic hydrocarbons in the presence of aluminum catalyst. Based on these derivatives, 1-methyl-1,3-(1,2-epoxyethyl) cyclobutane has been synthesized in a closed environment. The stabilizing properties of the synthesized epoxy compound in PVC tar have been studied. For comparison, PVC stabilized with calcium stearate has been used, and the results have been compared.

It has been found that when used in a weight ratio of PVX: epoxy = 100:3, the compound's ignition resistance increases threefold. Keywords: mesitylene, epoxy, cyclobutane, aluminum chloride, potassium hydroxide, polyvinyl chloride (PVC), calcium stearate.

*Məqaləyə AzMİU-nun
“Fizika və kimya” kafedrasının dosenti
k.ü.f.d. E.M. Kazimova rəy vermişdir.*