

## ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МОНОМЕРЫ, МАКРОМОНОМЕРЫ И ПРОДУКТЫ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

**М.Д. Ибрагимова**

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, г. Баку

Обобщены результаты исследований, проведенных в ИНХП НАН Азербайджана на протяжении нескольких десятилетий в области синтеза полифункциональных мономеров, содержащих функциональные группы различной природы, реакционноспособных олигомеров, макромономеров на их основе, а также работ, касающихся их практического применения

Разработка эффективных методов синтеза новых реакционноспособных полифункциональных мономеров и макромономеров, нашедших широкое применение в области синтеза полимеров, сополимеров с заданным комплексом эксплуатационных свойств, а также модификации свойств крупнотоннажных полимеров, выпускаемых в промышленности, является актуальной задачей химии высокомолекулярных соединений [1-4].

На протяжении многих десятилетий в ИНХП НАН Азербайджана ведутся целенаправленные исследования в области синтеза различных полифункциональных мономеров, реакционноспособных олигомеров и макромономеров на основе доступных видов сырья, отличающихся по природе функциональных групп, входящих в их состав и, следовательно, по комплексу физико-механических свойств.

В этом аспекте несомненный интерес представляют исследования по разработке условий комплексной переработки жидких продуктов пиролиза (ЖПП) с учетом эффективного использования всей гаммы ценных ароматических и непредельных углеводородов, содержащихся в их составе, с получением нефтеполимерных смол, используемых в производстве лаков, красок и т.д., с последующим выделением ароматических углеводородов с целью получения на их основе чистого бензола, толуола, нефтяного сольвента и сульфопроизводных нафталинов, используемых в процессе получения олигоарилсульфонатов - пластифицирующих добавок к бетонным смесям [5-8].

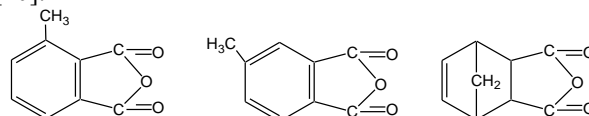
Получение нефтяных смол осуществлялось под руководством академика С.М. Алиева термической или иницированной олигомеризацией фракций  $C_5$  и  $C_{8-9}$ , содержащих до 52.4% диенов, циклодиенов, олефинов, алкенилароматических углеводородов. Разработаны условия синтеза ариеновой смолы иницированной олигомеризацией ЖПП при температуре 180°C и продолжительности 12 ч с выходом 38.5% мас. и конверсией непредельных углеводородов 74.0%. Олигомеризацией смеси незаполимеризовавшейся части фр.  $C_5$  и  $C_{8-9}$  от процесса получения ариеновой смолы и исходной фр.  $C_6-C_7$  ЖПП в присутствии гомогенных катализаторов, в частности, *p*-толуолсульфокислоты, конверсия непредельных углеводородов доведена до 96.0%.

Показано, что синтезированная ариеновая смола является эффективным заменителем полимеризационных растительных масел в производстве лаков, красок, канифоли, бумаги, древесно-волоконистых плит. Комплекс физико-механических свойств, присущих ариеновой смоле, дал возможность разработать новые рецептуры лакокрасочных материалов:

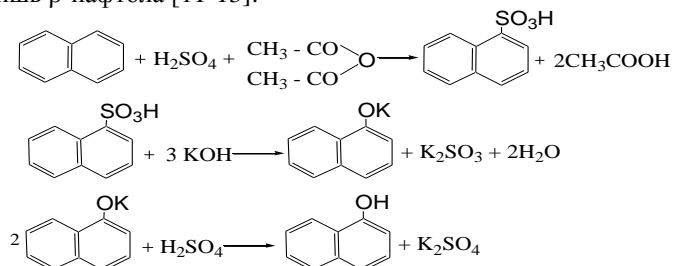


На основе проведенных исследований разработана новая комплексная схема переработки ЖПП, отличающаяся от существующих схем простотой технологии, малой металло- и энергоемкостью, отсутствием отходов и сточных вод, а также высоким выходом целевых продуктов [9].

На основе фракции C<sub>5</sub> ЖПП и малеинового ангидрида разработаны условия синтеза жидкого отвердителя для эпоксидных смол, состоящих из смеси ангидридов дикарбоновых кислот: - 3- метил -, 4- метилтетрагидрофталевый и эндиковые ангидриды, при их массовом соотношении 1:2:1 [10]:

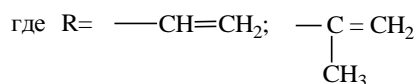
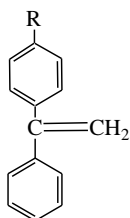


Под руководством академика С.М. Алиева разработан также эффективный способ синтеза α-нафтола гомогенным сульфированием нафталина 100%-ной серной кислотой в присутствии уксусного ангидрида с последующим сплавлением нафталин-α-сульфоуксусной гидрооксидом калия и дальнейшим подкислением полученного сплава минеральными кислотами (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), обеспечивающий высокий выход (98% от теор.) и высокую степень чистоты (99.5%) целевого продукта. Полученный α-нафтол в виде примеси содержит всего до 0.5% лишь β-нафтола [11-13]:

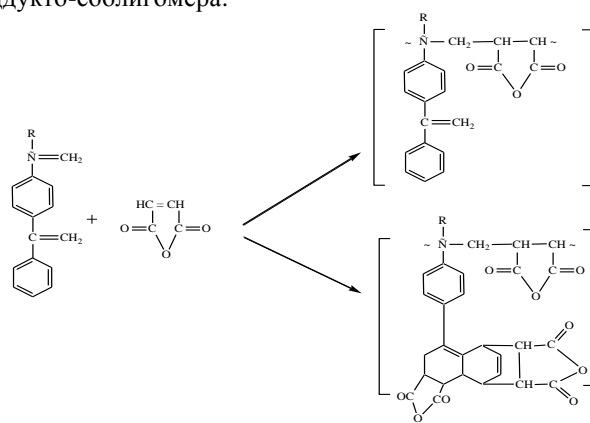


Преимуществом данного способа является осуществление всех стадий процесса в жидкой фазе, что обеспечивает доступность технологии, отсутствие отходов и загрязненных сточных вод, а также возможность получения ледяной уксусной кислоты высокой степени чистоты.

Одним из перспективных исходных компонентов для получения реакционноспособных олигомеров являются полифункциональные мономеры, содержащие в структуре две двойные связи различной реакционной способности. Классическим примером этой группы мономеров являются п-винил-1,1- и п-изопропенил-1,1-дифенилэтилен [14-18]:



С.М.Алиевым и Ш.С. Везировым разработаны условия синтеза указанных диалкенил-ароматических углеводородов, а также подробно исследованы олигомеризация и соолигомеризация их со стиролом [18] и малеиновым ангидридом [19]. Процесс соолигомеризации п-винил- и п-изопропенил-1,1-дифенилэтиленов со стиролом можно рассматривать как метод термостабилизации стирола. Соолигомеризация с малеиновым ангидридом протекает как с образованием реакционноспособных соолигомеров с винилиденовыми связями в макроцепи, так и аддукто-соолигомера:



R = H, CH<sub>3</sub>

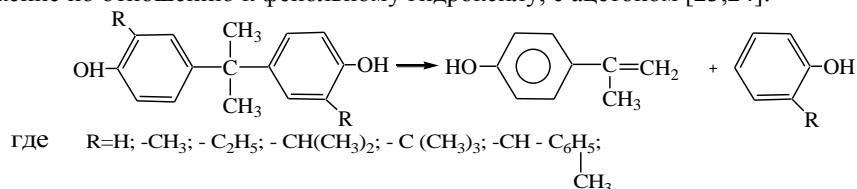
По комплексу свойств соолигомеры винилэтилдивинилтолуолов представляют интерес для получения каркасов ионнообменных смол, взамен ныне используемой дивинилбензольной фракции. Показана возможность использования полученных соолигомеров на основе п-винил (изопропенил)-1,1-дифенилэтиленов с малеиновым ангидридом в качестве отвердителя для получения структурированных эпоксиановых смол [21,22], обладающих высокими физико-механическими свойствами (табл.1).

Таблица 1. Физико-механические свойства покрытий на основе эпоксиановой смолы ЭД-6, отвержденной аддукто-соолигомером, полученным на основе п-винил -1,1-дифенилэтилена и малеинового ангидрида. Условия отверждения: температура 180°C, время 100 мин.

Количество отвердителя на 100г смолы, г	Твердость по М-3	Прочность на	
		удар, см	изгиб, мм
17.5	0.72	15	10
30	0.80	30	5
70	0.90	50	1
105	0.96	50	1
140	0.94	35	3

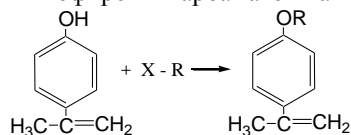
Установлено, что структурированные винилэтил-дивинилтолуольной фракцией и со-олигомером не ее основе образцы полиэтилена высокого и низкого давления в широком интервале температур (393-400°C) находятся в высокоэластичном состоянии, не растворяются во всех известных растворителях полиэтилена и их прочность на 30-50% больше прочности «несшитого» полиэтилена [15].

Особое значения имеют целенаправленные исследования, проведенные под руководством С.М.Алиева и М.Р.Байрамова в области синтеза винил- и изопропенил-фенолов, продуктов их химического превращения по этиленовой и гидроксильной группам, создание эффективных методов их синтеза и получения новых олигомеров и полимеров на этой основе [22-57]. В частности, на основе проведенных систематических исследований разработаны различные способы синтеза п-изопропенилфенолов методами каталитического и гомогенного жидкофазного крекинга бис-фенолов и создан эффективный способ синтеза п-изопропенилфенола и его алкилпроизводных с выходом 90-96% каталитическим крекингом смеси продуктов конденсации фенольного соединения, имеющего незамещенное положение по отношению к фенольному гидроксилу, с ацетоном [23,24]:

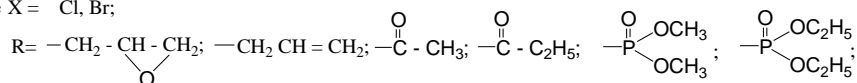


Показано, что изопропенилфенолы могут быть получены также дегидрированием изопропилфенолов над оксидами металлов [26]. В частности, в присутствии меднохромовых катализаторов, смеси оксидов цинка, магния, алюминия и др. в интервале температур 495-620°C, выход п-изопропенилфенола составляет 30-40%, о-изопропенилфенола 57% от теор. [26,27].

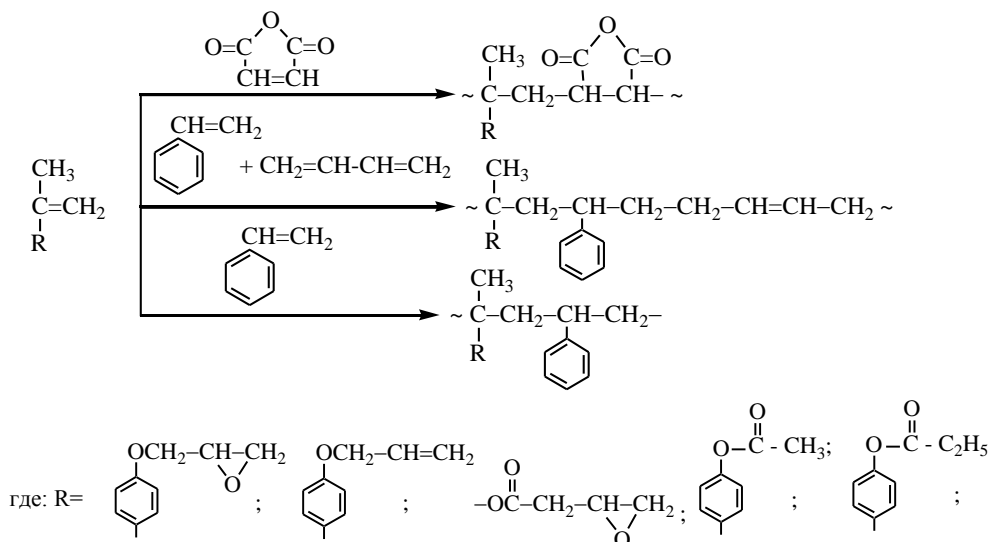
На основе проведенных фундаментальных исследований было создано опытное производство п-изопропенилфенола и разработаны условия синтеза нового класса полифункциональных полимеризационно- и конденсационноспособных мономеров, их аллиловых- [31] и глицидиловых- [32-34], сложных эфиров и карбаматов на их основе [35]:



где X = Cl, Br;



Указанные мономеры были успешно использованы для синтеза новых реакционно-способных самосшивающихся сополимеров [36-39], а также для модификации свойств промышленных полимеров и сополимеров [40-43]. В частности, проведенные целенаправленные исследования позволили разработать эффективные способы синтеза макромономеров, содержащих реакционноспособные аллилокси-, глицидилокси-, ацетокси-, карбоксильные, ангидридные и т.д. группы радикальной соолигомеризацией аллилового-, глицидилового- и сложных эфиров п-изопропенилфенола, метакриловой кислоты и его глицидилового эфира с малеиновым ангидридом, стиролом и бутадиеном [15,44-50] по схеме:



Показано, что введение звеньев п-изопропилфенилацетата, аллилового эфира п-изопропенилфенола, (АЭПИФ) глицидиловых эфиров метакриловой кислоты (ГЭМАК) и п-изопропенилфенола (ГЭПИФ) в состав макроцепи бутадиенстирольного олигомера, содержащего 25% звеньев бутадиена, предопределяет их реакционную способность и комплекс физико-механических свойств покрытий на этой основе [51-53], характеризующихся высокой эластичностью, прочностными свойствами, термоокислительной стабильностью и устойчивостью к старению до и после отверждения (табл.2).

Таблица 2. Физико-механические свойства покрытий на основе модифицированного бутадиен стирольного олигомера

Концентрация мономера-модификатора, % мас	Продолжительность термообработки, ч							
	0		60		120		150	
	Прочность на:							
	удар, см	изгиб, мм	удар, см	изгиб, мм	удар, см	изгиб, мм	удар, см	изгиб, мм
АЭПИФ								
2.5	50	1	50	3	25	5	-	-
5.0	50	1	50	3	40	3	30	5
7.5	50	1	50	3	40	3	35	5
10	50	1	50	1	50	1	50	1
ГЭПИФ								
2.5	50	1	50	10	35	-	-	-
5.0	50	1	50	1	45	3	40	3
7.5	50	1	50	1	50	1	45	3
10	50	1	50	1	50	1	50	1
ГЭМАК								
2.5	50	1	50	1	30	5	20	10
5.0	50	1	50	1	40	5	30	10
10.0	50	1	50	1	50	1	40	3
15.0	50	1	50	1	50	1	50	1
0	50	1	20	10	Покрытие разрушается			

Сополимеры п-изопропенилфенола со стиролом, малеиновым ангидридом и акрилонитрилом успешно испытаны в качестве отвердителя эпоксиановых смол с получением отвержденных композиций, характеризующихся улучшенной тепло-, термостабильностью и адгезионной прочностью [54]. Впервые было осуществлена химическая стабилизация полистирола сополимеризацией стирола с 0.1-1% мас. аминотетраметилрованными производными п-изопропенилфенола, что обеспечило увеличение индукционного периода окисления полимера в 37-40 раз [15,55,56].

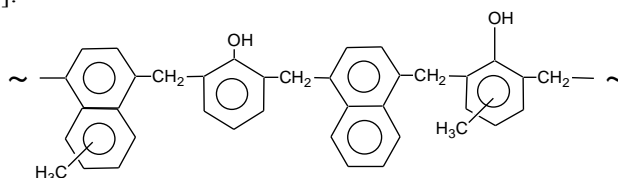
Исследованием физико-химических свойств покрытий на основе модифицированных бутадienstириольных соолигомеров, введением в макроцепь олигомера 1-5% звеньев п-изопропенилфенилацетата установлено, что увеличиваются твердость по М-3 (от 0.5 до 0.7-0.95), адгезионная прочность на сдвиг (от 9.0 до 16-19 МПа), светостойкость (от 500 до 1300-1500 ч) и термостойкость покрытий на их основе [57].

Как было установлено, наличие в структурах синтезированных винил-, изопропенилфенолов и их производных кратных связей, фенольного гидроксила, эфирных и др. функциональных групп, различающихся по реакционной способности, определяет перспективность синтеза новых (со) олигомеров и (со) полимеров на их основе, а также модификацию свойств промышленно-вырабатываемых полимеров с получением конечных продуктов с комплексом нужных эксплуатационных свойств.

Особо важными являются исследования в области синтеза ненасыщенных фенолформальдегидных олигомеров сополиконденсацией винил- и изопропенилфенолов с альдегидами и реакции их отверждения с получением новых полимерных материалов [15,36,37,58-60]. Благодаря наличию кратных связей и функциональных групп в составе синтезированных фенол-п-изопропенилфенолформальдегидных олигомеров применение их в композициях в качестве пленкообразующих материалов позволило получать составы, отличающиеся легкостью отверждения, скоростью высыхания, ударопрочностью, эластичностью, а также термостойкостью [61,62]. Разработаны новые пленочные клеевые композиции, предназначенные для нового поколения экономичных и высоконадежных двигателей самолетов и вертолетов.

Рост нефтедобычи и развитие нефтеперерабатывающей промышленности в Республике, наряду с целевыми нефтепродуктами, обуславливают выработку больших количеств побочных фракций, тяжелых остатков, требующих их квалифицированного использования. К их числу относятся фракции легкого и тяжелого газойля каталитического крекинга. Богатые набором ценных ароматических, нафталиновых, антраценовых и т.д. углеводородов они представляют интерес как исходное сырье для синтеза термопластичных и терморективных полимерных продуктов, феноформолитов, как дешевых заменителей эпоксидных, фенольных смол, а также водорастворимых олигомерных сульфонов, применяемых в строительстве в качестве суперпластификатора для бетонных смесей.

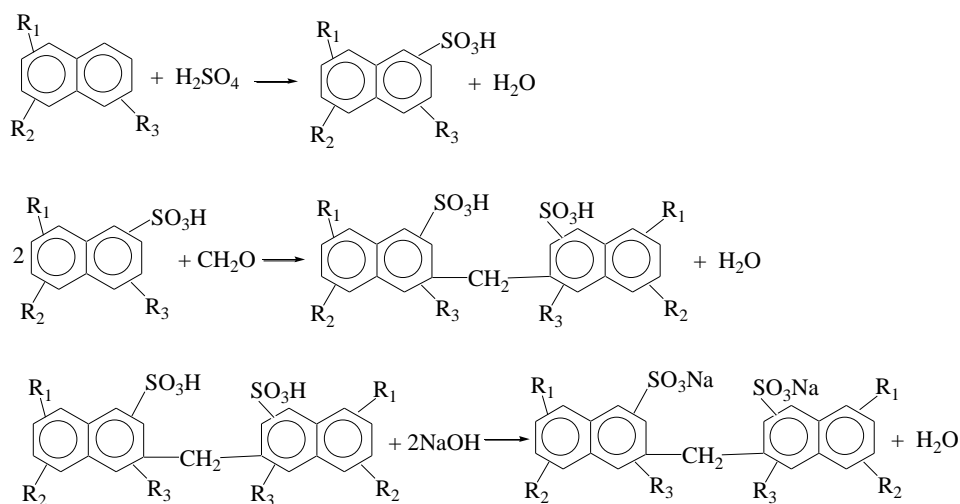
Проведенными исследованиями были разработаны условия синтеза нефтеполимерной смолы-феноформалита на основе легкого газойля каталитического крекинга, фенола и формальдегида с выходом 94.2% мас. от количества ароматических углеводородов газойлевой фракции [64]:



Покрытие на основе синтезированной смолы характеризовалось эластичностью (5 мм); адгезией (3 балла); прочностью на удар (40 см). С вовлечением 5% эпоксидной смолы, 5 % полиэфира-лапрола, а также минеральных наполнителей - 67% показана возможность применения синтезированного феноформалита в качестве связующего компонента при получении органоминеральных композиционных материалов, отличающихся водостойкостью, прочностными и диэлектрическими свойствами.

Особо следует отметить исследования по сульфированию нефтяных фракций, обогащенных ароматическими фрагментами, на основе которых под руководством С.М. Алиева созданы научные основы синтеза и разработана технология получения водорастворимых олигомерных сульфонов, применяемых в качестве суперпластификатора для бетонных смесей [64-66].

С этой целью были изучены закономерности реакции синтеза и поликонденсации нафталин- и алкилнафталинсульфокислот с формальдегидом, сульфирования олигоарилалкенов и олигостирола, индена, винилнафталина, установлены зависимости пластифицирующего эффекта олигомерных сульфонов от состава, строения и длины олигомерной цепи. На основе проведенных исследований был разработан процесс получения олигомерных сульфонов на базе доступного сырья - легкого газойля каталитического крекинга:



где  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}, \text{CH}, \text{C}_2\text{H}_5$

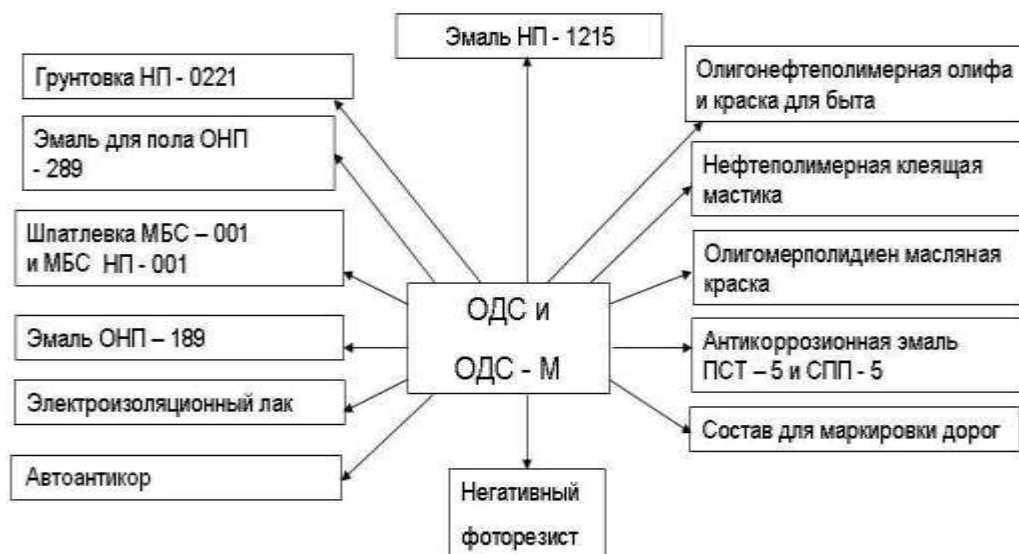
При оценке свойств полученных ароматических олигосульфонов в качестве добавки к цементному раствору было установлено, что введение в цементный раствор 0.7-1% указанного суперпластификатора позволяет экономить расход цемента на 20-25%, воды на 20% и энергозатрат в процессах термической обработки железобетонных изделий на 25-35%. При этом увеличивается расплыв конуса бетонного раствора до 20-25 см и прочностные свойства бетонных образцов после сушки: в течение 1 суток до 20.8-25.6 МПа против 16.0-19.3 МПа и после сушки в течение 28 суток до 36.0-38.7 против 27.5-29.5 МПа.

Разработанный способ получения суперпластификатора - ИНХП-1 «40-03» внедрен на опытно-промышленном заводе ИНХП НАН Азерб. ССР и Новомосковском заводе «Орг.

синтез». Выданы технологические регламенты для создания промышленных установок мощностью 30 и 70 т. тонн / год.

Выполненными систематическими комплексными исследованиями реакции радикальной соолигомеризации сопряженных диенов, в частности бутадиена и его алкилпроизводных со стиролом, С.М. Алиевым и Т.А.Гаджиевым разработаны условия синтеза дивинилстирольного олигомера (ОДС) с содержанием 75-80% звеньев стирола и характеризующегося оптимальными пленкообразующими свойствами [67-70].

Химической модификацией соолигомеров стирола, бутадиена-1,3 или пиперилена (ОДС-М) акрилонитрилом на стадии радикальной соолигомеризации в растворе, а также жидкофазным каталитическим окислением готового олигодивинилстирольного лака осуществлено направленное изменение структуры и свойств конечного продукта [69]. Основываясь на высокие пленкообразующие свойства синтезированных соолигомеров и продуктов их химической модификации, в частности, на стойкость к действию влаги, агрессивных сред (кислотно-, щелочно-, солестойкость), переменных температур, износостойкость, атмосферостойкость, а также высокие диэлектрические характеристики разработаны и освоены в промышленном масштабе ряд новых рецептур лакокрасочных материалов и полимерных композиций на их основе:

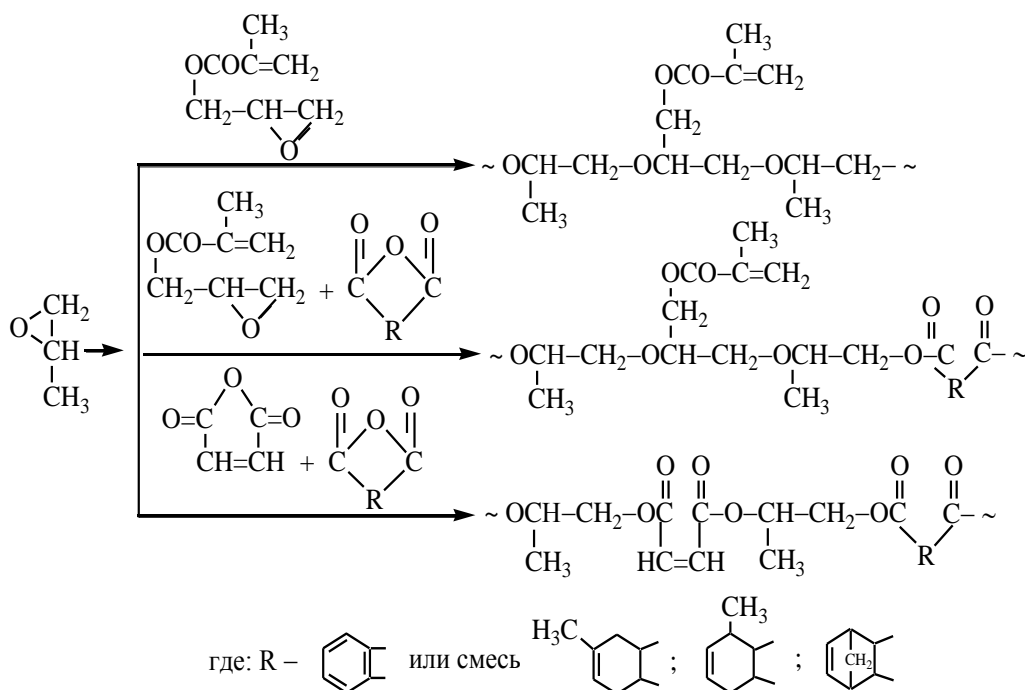


На основе этих результатов разработана рациональная безотходная технология получения олигодивинилстирольного лака и продукта его модификации с акрилонитрилом и налажен их серийный выпуск в промышленном масштабе. Применение олигодивинилстирольного лака позволило сэкономить более сотни тысяч тонн в год дефицитных растительных масел.

Продолжая тенденцию разработки эффективных методов синтеза полифункциональных мономеров и реакционноспособных макромономеров Ш.С. Везириным и М.Д. Ибрагимовой на протяжении ряда лет проводились детальные исследования по оксид-оксид- и ангидридно-оксидной соолигомеризации пропиленоксида (ПО), глицидилового эфира



метакриловой кислоты (ГЭМАК), ангидридов дикарбоновых кислот и их смесей различного состава (АДК), получаемых на основе  $C_5$ -фракции ЖПП [47,71-76]. Проведенными исследованиями созданы научные основы направленного синтеза реакционноспособных олигоэфирных макромономеров регулируемого состава, структуры, природы и количества функциональных групп, а также молекулярной массы. В частности, сополимеризацией в присутствии трехфтористого бора [74] и триэтиламина [75] осуществлен синтез олигоэфирных макромономеров, содержащих в своем составе как простые и сложноэфирные группы, обеспечивающие высокие прочностные свойства конечных продуктов, так и функциональные кратные связи, представляющие интерес с позиций создания на их основе новых полимерных материалов, обладающих ценным комплексом физико-механических свойств:



Синтезированные двойные олигоэфиры на основе ПО и ГЭМАК или АДК с ГЭМАК, а также тройные олигоэфиры на основе ПО, ГЭМАК и АДК, содержащие боковые кратные связи глицидилметакрилатного звена, использованы в качестве сомономера в реакциях сополимеризации со стиролом с получением привитых сополимеров, отличающихся высокими прочностными свойствами, эластичностью и морозостойкостью [77], а также шитого полистирола [78,79], характеризующегося повышенной теплостойкостью, твердостью, адгезионной прочностью и водостойкостью (табл.3).

Таблица.3. Физико-механические свойства полистирола, модифицированного ненасыщенными олигоэфирными.

Состав исходной реакционной смеси, % мас.		Содержание гель-фракции, %	Адгезионная прочность, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по Вика, °С	Твердость по Бринеллю, Н/мм	Водопоглощение за 24 ч., %	Потеря массы при 300°С, %
Олигоэфир на основе	Стирол								
ПО : ГЭМАК									
5	95	69	5.6	28	10	125	215	0.06	11
10	90	81	7.5	24	10	130	205	0.05	10
20	80	99	8.4	20	12	145	175	0.04	13
30	70	100	8.5	19	15	140	173	0.02	14
ФА:ГЭМАК									
5	95	72	6.2	30	6.0	120	210	0.02	25
10	90	80	8.0	30	5.0	135	205	0.02	10
20	80	95	8.1	28	5.0	146	205	0.03	12
АДК:ГЭМАК									
5	95	70	7.0	34	5.0	140	200	0.04	14
10	90	83	7.8	34	4.5	145	190	0.04	10
20	80	100	8.2	32	4.0	160	195	0.03	11
30	70	100	7.6	30	3.5	165	185	0.03	15

Варьированием концентрации МА и ГЭМАК в исходной смеси мономеров осуществлен синтез тройных олигоэфиров на основе ПО, АДК и МА или ГЭМАК, характеризующихся низкой температурой плавления (45-68°С) или невысокой вязкостью (по ВЗ - 4=15-20 мин.), хорошей совместимостью со многими промышленно-вырабатываемыми связующими компонентами, в частности, эпоксидной смолой, полистиролом и сополимерами стирола, а также повышенной реакционной способностью, что определило возможность их применения в качестве связующего компонента в составе органоминеральных композиций [80-88]. Получение монолитных образцов композита, характеризующегося высокими прочностными, адгезионными, электрическими свойствами, тепло- и термостойкостью, указали на перспективность применения синтезированных макромономеров в качестве связующего компонента. В частности, результаты исследований указанных ненасыщенных олигоэфиров на основе ПО смеси АДК и МА в качестве компонента комплексного связующего в сочетании с эпоксидной смолой ЭД-20 или метилметакрилатом позволяют рассматривать их как эффективный связующий компонент для получения полимербетонов, отличающихся высокими прочностными свойствами (табл.4) и водостойкостью (водопоглощение за 24 ч. 0.5% мас.).

Таблица.4. Характеристика полимербетонов с применением в качестве компонента комплексного связующего олигоэфира на основе ПО, смеси АДК и МА.

Состав композиции, % Орган.связующ.: наполнитель	Предел прочности, МПа		Объемная масса, кг/м <sup>3</sup>
	сжатие	растяжение	
20 : 80	95	20	1900
25 : 75	110	28	1800
30 : 70	110	30	1750
20 : 80*	70	30	1950
25 : 75*	85	32	1800

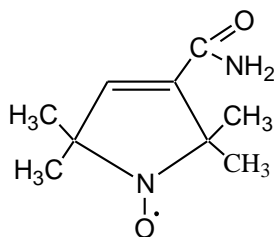
Примечание: \* В качестве органического связующего использована смесь олигоэфира с метилметакрилатом при равных весовых соотношениях.

Полученные полимеррастворы и полимербетоны рекомендованы для изготовления декоративно-отделочных изделий, а также для устройства монолитных, наливных покрытий полов в общественных и промышленных сооружениях.

Разработка эффективных методов синтеза реакционноспособных олигомеров, а также методов регулирования состава и структуры конечных продуктов- макромономеров, с позиций получения на их основе новых полимерных материалов с новым комплексом физико-механических свойств было и остается одной из наиболее важных проблем химии высокомолекулярных соединений.

В свете выше сказанного наиболее перспективным направлением в химии высокомолекулярных соединений с целью синтеза полимеров необходимой структуры макромолекулы и с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и, следовательно, с улучшенными качественными показателями, является целенаправленное изменение активности мономеров и радикалов роста непосредственно в процессе полимеризации. В этом аспекте представляет интерес ведение процесса (со)полимеризации по механизму «живых» цепей с участием регуляторов роста цепи, в частности, инифертеров [83,84].

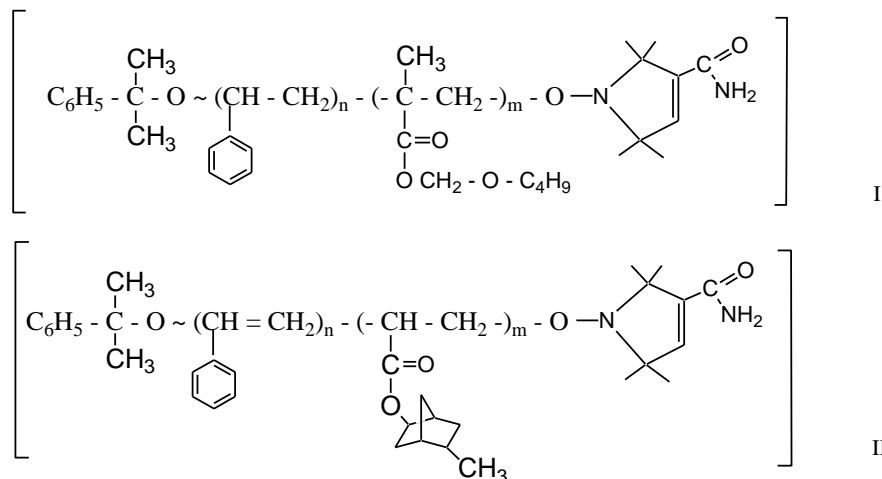
С учетом сказанного последнее пятилетие в лаборатории «Функциональные олигомеры» ИНХП НАН Азербайджана ведутся целенаправленные исследования в области осуществления процесса радикальной полимеризации стирола и сополимеризации его с эфирами метакриловой кислоты с использованием в качестве регулятора роста цепи свободного стабильного радикала-4-карбоксамидин, 2,2,5,5-тетраметилпирролин-1-оксида (КАТЕМПРО):



Проведенными исследованиями установлено, что при радикальной полимеризации стирола, а также сополимеризации его с бутоксиметилловым эфиром метакриловой кислоты или 5-метилбicyclo-(1,2,2)-гепт-2-акрилатом (МНА) с участием в качестве инициатора гидропероксида изопропилбензола и инифертера - КАТЕМПРО наблюдается линейный рост молекулярной массы продуктов (со) полимеризации с увеличением конверсии мономеров, что свидетельствует о протекании процесса по механизму живых цепей [85-87].

В частности, параметр полидисперсности полистирола, синтезированного с участием КАТЕМПРО, составляет  $M_w/M_n = 1,1$  против  $M_w/M_n = 4,4$  для полистирола, полученного обычной радикальной полимеризацией. Синтезированные сополимеры стирола также обладают относительно низким коэффициентом полидисперсности ( $M_w/M_n = 1.72-2.5$ ). Однако, с увеличением концентрации указанных эфиров в реакционной смеси наблюдается рост коэффициентов полидисперсности соответствующих сополимеров. Так, если сополимеры, синтезированные при соотношении стирол: сомономер, равной 99.0:1.0% мас., характеризуются коэффициентом полидисперсности  $M_w/M_n = 1.82$  для сополимера стирола с бутокси-метилметакрилатом и  $M_w/M_n = 1.72$  для сополимера с МНА, то с увеличением концентрации сомономера до 10% мас. значения коэффициента полидисперсности сополимеров увеличиваются до  $M_w/M_n = 2.1$  и 2.5, соответственно.

ИК- и ЯМР- спектральные анализы синтезированных сополимеров стирола с бутоксиметилметакрилатом (1) и МНА по радикальному механизму с участием инифертера КАТЕМПРО позволяют предположить следующие структуры элементарного звена:



Таким образом, показана возможность синтеза полистирола и сополимеров стирола с бутоксиметилметакрилатом, а также метилнорборнилакрилатом с регулируемой молекулярной массой и, следовательно, полидисперсностью с осуществлением процесса радикальной (со)полимеризации с участием свободного радикала- КАТЕМПРО. Основываясь на возможности синтеза (со) полимеров новой структуры и с низким коэффициентом полидисперсности и, следовательно, комплексом необходимых физико-механических свойств научно-исследовательские работы в данном направлении продолжаются.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koichi Ito / Polym. Sci. 1998. V. 23. P. 581.
2. Scharman F., Couvercelle I.P., Bunel C. / Polymer. 2001.V. 42.№18. P.7503.
3. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г. / Процессы нефтехимии и нефтепереработки 2004 №3 (18). С.74.
4. Coessens.Y., Pintouer T., Matyjaszewski K. /Progress in Polymer Science. 2001.V. 26. №3. P 337 .
5. А.С. 1063086 СССР. 1982.
6. Алиев С.М., Алиев В.С., Гасанов А.И. и др. / Тезисы докладов IV Нефтехимического симпозиума социалистических стран. Балтокфюрел. 1984. С.3
7. Алиев С.М., Маравар С.Г., Гасанов А.И. и др./Азерб. нефтяное хозяйство. 1981. № 6. С. 60
8. А.с. 861356 СССР.1992. Патенты: 4322515 США. 1982. Заявка 1158142 Японии. 1982. Пат 209029 ЧССР. 1984. 151174 ГДР. 1982. 2068005 Англия. 1983.
9. Алиев А.Г., Дисс. канд. хим. наук. Баку. ИНХП АН АР. 1986. 152 с.
10. А.с. 1363747 СССР. 1987.
11. А.с. 876634 СССР. 1988.
12. А.с. 855104 СССР. 1981.
13. Алиев С.М., Алиев В.С., Гусейнов Н.И. и др. / Тезисы докладов I Нефтехимического симпозиума соц. стран. Баку. 1978. С. 138.

14. Исмаилов Р.Г., Алиев С.М., Везиров Ш.С. / ДАН Азерб. 1968. №8. С. 125.
15. Везиров Ш.С., Алиев С.М. Алиев Э.А. /Нефтехимия. 1981. Т.21. №1. С.28.
16. Азизов А.Г., Абдуллаев Я.Г., Асадов З.Г. и др. Синтез и применение реакционноспособных олигомеров и полимеров. Баку. ИНХП НАН АР. 1998. С. 181.
17. Везиров Ш.С., Алиев С.М. / Нефтехимия. 1983. Т.23. №23. С.323.
18. Везиров Ш.С., Алиев С.М., Зейналова Э.С. и др. /Азерб. химический журнал. 1986. №4. С.46.
19. Алиев С.М., Везиров Ш.С., Шахмедова Н.Ф. и др. /Высокомолекулярные соединения. 1980. 22 Б. №1. С.22.
20. Алиев С.М., Везиров Ш.С., Зейналова Э.С. /Нефтехимия. 1975. Т. 15. №14. С.555
21. А.с. 593469. СССР. 1976.
22. А.с. 604324. СССР. 1976.
23. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р. Химия алкенилфенолов. Баку. «РУЭМИ». 2002. 246 с.
24. Алиев С.М. Исмаилов Р.Г., Байрамов М.Р. /Азерб. химический журнал. 1967. №5. С. 56
25. Исмаилов Р.Г., Алиев С.М., Байрамов М.Р. и др. /Азерб. химический журнал. 1969. №6. С.100.
26. Исмаилов Р.Г., Алиев С.М., Майстер Э.И. /Азерб. химический журнал. 1996. №1. С. 29.
27. Алиев С.М., Исмаилов Р.Г., Мамедалиев Г.М. и др. /Азерб нефтяное хозяйство. 1967. №3. С. 38.
28. Алиев С.М., Исмаилов Р.Г., Байрамов М.Р. /Азерб. нефтяное хозяйство. 1968. №5. С. 34
29. Байрамов М.Р. /Дисс. докт. хим. наук. Баку. ИНХП. АН АР. 1983. 420с.
30. А.С. 704050 СССР. 1979.
31. Алиев С.М., Байрамов М.Р., Ибрагимова М.Д. /Азерб. хим. журнал. 1979. №6. С.11.
32. Байрамов М.Р., Алиев С.М., Алиева С.А. /Журнал Орган. химии. 1972. Т.8. №3. С.561.
33. А.С. 927796. СССР. 1992.
34. Алиев С.М., Везиров Ш.С., Ибрагимова М.Д. и др. /ВИНИТИ деп. №8261 - В87. 1987.
35. Алиев С.М., Байрамов М.Р., /Журн. Орган. химии. 1976. Т. 46. С. 435.
36. Байрамов М.Р., Алиев С.М., Сергеев В.А. /Успехи химии. 1986. Т. LV. №11. С. 1898.
37. Исмаилов Р.Г., Алиев С.М., Байрамов М.Р. /Доклады Академии Наук Азерб. 1970. Т. 26. №1. С.18.
38. Алиев С.М., Исмаилов Р.Г., Байрамов М.Р. и др. /Азерб. хим. журнал. 1969. №4. С.8.
39. А.с. 784300. СССР. 1980.
40. Алиев С.М., Байрамов М.Р., Ибрагимова М.Д. /Тезисы доклада VIII Всесоюзн. корд. совещ. по полистирольном пластикам НПО Пластполимер. Ленинград. 1975.С.79.
41. А.с. 478026 СССР.1975.
42. А.с. 1507776 СССР.1989.
43. Aliyev S.M., Bayramov M.R. /31<sup>st</sup> IUPAC, Macromolecular. Symposium, Merseburg. GDR. 1987.
44. Алиев С.М., Байрамов М.Р., Ибрагимова М.Д. и др. /Азерб. хим. журнал.1975. № 6. С.27
45. А.С. 927796. СССР. 1982.
46. Алиев С.М., Байрамов М.Р., Ибрагимова М.Д. /ВМС. 1979. т. А. XXI. №6. С.1368
47. Ибрагимова М.Д. Дисс... докт. хим. наук. Баку. ИНХП НАНА.2000.310 с.
48. Рзаев З.М., Ибрагимова М.Р., Ибрагимова М.Д. и др. /ВМС. 1987. Т. Б. 29. №2. С. 45.
49. Алиев С.М., Везиров Ш.С., Ибрагимова М.Д. и др. /Пластические массы. 1996. №2. С.10.
50. А.с. 1815962 СССР. 1992.
51. А.с. 443874 СССР. 1975.
52. А.с. 78300 СССР. 1979.

53. Ибрагимова М.Д. /Лакокрасочные материалы. 1998. №5. С.5.
54. А.с. 448742 СССР. 1975.
55. А.с. 671308 СССР. 1979.
56. А.с. 701102 СССР.
57. Байрамов М.Р., Алиев С.М., Гасымова Ш.З. /ВМС.1983.Т. 25 Б. №2. С.118
58. А.с. 1507776 СССР. 1989.
59. Алиев С.М., Байрамов М.Р., Крахмалец И.А. и др. /Тезисы докладов Всесоюзного совещ. по фенопластам. Кемерево. 1983. С.52.
60. А.с. 1240762 СССР. 1988.
61. А.с. 1052525 СССР. 1983.
62. Aliyev S.M., Aliyev V.S., Bayramov M.R. et al. /28<sup>th</sup> Microsymposium of macromolecules "Polymer composites", Prague. 1985. P.46.
63. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Азамедов Н.Г. и др. /Азерб. хим. журнал. 2005. №1. С.29.
64. А.с. 1070136 СССР. 1983; 1306066 1986; 835104 1982; 1028015 1981;
65. Гусейнов Н.И., Ибрагимова М.Д., Алиева А.Г. /Азерб. хим. журнал. 2007. №2. С.37.
66. Патент Азерб. I 2007. 2005.
67. А.с. 690027 СССР. 1975. Патенты: 4237041 США. 1980; 165761 Голландия. 1981. 1554805 Англия. 1980. 146062 Индия. 1979; 7734563 Франция. 1980; 1154019 Япония. 1983.
68. Алиев С.М., Гаджиев Т.А. и др. /Тезисы докладов на Всесоюзном совещании «Новые виды сырья для прогрессивных лакокрасочных материалов». Днепропетровск. 1982. С. 120
69. Патент 1703659. СССР. 1990.
70. Гаджиев Т.А. Дисс докт. техн. наук. Баку. ИНХП АН АР. 1992. 291 с.
71. Везиров Ш.С., Ибрагимова М.Д., Багирова Ш.Р. и др. /Лакокрасочные материалы. 1994. № 9-10. С. 3.
72. Ибрагимова М.Д. /Нефтехимия. 1998. Т.38. №5. С. 386.
73. А.С. 593469. СССР. 1994
74. Ибрагимова М.Д., Везиров Ш.С., Ахмедов Г.С. /Доклады Академии Наук Азерб. 1998. №3-4. С. 92.
75. Ибрагимова М.Д., Везиров Ш.С., Ибрагимов А.Г. и др. /Лакокрасочные материалы. 1995. № 3-4. С.8.
76. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г. /Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2004. №3 (18). С. 74.
77. Ибрагимова М.Д. /Лакокрасочные материалы. 1999. №10. С. 11.
78. Везиров Ш.С., Ибрагимова М.Д., Алиева Р.В. /Пластмассы. 1999. №5. С. 14.
79. А.С. 1740377 СССР. 1992.
80. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Алиева Р.В. /Азерб. хим. журнал. 2003. №4.С. 29.
81. Ибрагимова М.Д. /Нефтехимия. 2000. Т.40. №4. С. 315.
82. Ибрагимова М.Д., Везиров Ш.С., Азизов А.Г. и др. /Азерб. хим. журнал. 1997. №4. С.21.
83. Королев Г.В., Марченко А.П. /Успехи химии. 2000. Т. 69. №5. С. 447.
84. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л. /Успехи химии. 2001. Т.70. №5. .447.
85. Азизов А.Г., Ибрагимова М.Д., Меджидов А.А. и др. /Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2005. №4 (23). С.75.
86. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Юсифзаде Ф.Ю. и др. /Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2008. № 1 (33). С. 56.
87. Азизов А.Г., Ибрагимова М.Д., Меджидов А.А. и др. /Тезисы докладов IX Международной конференции по химии и физико-хим. олигомеров. Одесса. 2005. С.90.

