



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1435580 A1

(51)4 С 08 F 220/06

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4154500/23-05

(22) 01.12.86

(46) 07.11.88. Бюл. № 41

(71) Белорусский политехнический институт

(72) Л.М.Старкова, Н.П.Крутько и Е.В.Воробьева

(53) 678.744.322-13(088,8)

(56) Пономарева О.Д. и др. Исследование продуктов сополимеризации терпеновых углеводородов с метакриловой кислотой. Химия и химическая технология. Межвузовский сборник научных трудов, Пермь, 1978, с. 124-127.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИМЕРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ТЕРПЕНАМИ

(57) Изобретение относится к способам получения сополимеров непредель-

ных кислот, в частности метакриловой кислоты. Изобретение позволяет повысить выход сополимера, сократить время реакции и увеличить долю углеводородного компонента в сополимере. Это достигается за счет взаимодействия метакриловой кислоты с терпеном при их массовом соотношении 3-4:1 с дополнительным введением в исходную реакционную смесь конечного продукта реакции в количестве 0,01-0,05% от массы смеси метакриловой кислоты и терпенового углеводорода при следующей последовательности смешивания реагентов: метакриловая кислота - терпеновый углеводород - серная кислота - водный раствор конечного продукта. 2 табл.

(19) SU (11) 1435580 A1

Изобретение относится к области синтеза сополимеров метакриловой кислоты (МАК) с терпенами, применяемых в качестве поверхностно-активных диспергирующих агентов, коагулянтов и флокулянтов, а также в качестве структурообразователей почв, загустителей, для изготовления мембран, ионитов и т.д.

Целью изобретения является повышение выхода сополимера, сокращение времени реакции и увеличение доли углеводородного компонента в сополимере.

Используют метакриловую кислоту (х.ч.), очищенную перегонкой в вакууме, терпены: α -пинен, β -пинен и Δ^3 -карен (ч), полученные путем ректификации скипидара и очищенные перед синтезом с помощью перегонки.

Пример 1 (по известному способу). К 20 г α -пинена при перемешивании добавляют 4,9 г концентрированной серной кислоты, 50 г метакриловой кислоты (массовое соотношение терпен:МАК 1:2,5) и 125 г воды. Смесь нагревают на кипящей водяной бане при перемешивании до момента загустевания реакционной массы. Время реакции 2 ч. Полученный продукт высушивают, измельчают, промывают эфиром от непрореагировавших исходных компонентов.

Выход продукта 58,7% от массы пинена и метакриловой кислоты. Дополнительную очистку сополимера проводят путем 4-кратного переосаждения эфиром из спиртового раствора.

Сополимер представляет собой белую или желтоватую стекловидную твердую массу, измельчающуюся в порошок, растворим в воде и этаноле.

Примеры 2 и 3 (по известному способу). Соотношение реагентов, порядок смешивания, компонентов и очистка продукта реакции аналогичны примеру 1. Отличие заключается в использовании в качестве терпенового углеводорода β -пинена и Δ^3 -карена. Время реакции до момента загустевания массы составляет 2,5 ч. Выход продуктов с β -пиненом 56,2%, с Δ^3 -кареном 58,1%.

Пример 4 (контрольный). Соотношение метакриловой кислоты и α -пинена, количество серной кислоты и воды, а также очистка конечного продукта аналогичны примеру 1. Отличие заключается в том, что изменяется поря-

док смешивания реагентов. Реагенты смешивают в следующей последовательности: метакриловая кислота - терпеновый углеводород - серная кислота - вода. Нагревание до момента загустевания массы в течение 1,5 ч. Выход продукта 65,2%.

Пример 5 (контрольный). Порядок смешивания реагентов, количество серной кислоты и воды, а также очистка продукта аналогичны примеру 4. Отличие заключается в соотношении МАК: α -пинен, которое составляет 3,5:1 (т.е. смешивают 70 г МАК, 20 г α -пинена, 4,9 г серной кислоты и 125 г воды). Время реакции 1,5 ч. Выход продукта 70,0%.

Пример 6. Порядок смешивания реагентов, количество серной кислоты и воды, соотношение МАК и α -пинена, а также очистка продукта аналогичны примеру 5. Отличие заключается в дополнительном введении в исходную реакционную смесь конечного продукта реакции - сополимера α -пинена и метакриловой кислоты в количестве 0,025% от массы смеси реагентов (МАК и терпенового углеводорода). Порошок сополимера растворяют в нужном количестве воды (в данном случае в 125 мл воды) и вводят в виде водного раствора в реакционную смесь.

Время реакции 40 мин, выход продукта 80,3%.

Примеры 7-16. Осуществляют предлагаемый способ при определенной последовательности смешивания компонентов, при соотношениях МАК:терпен и количествах конечного продукта, вводимого в исходную смесь реагентов, а также в количествах, выходящих за данные пределы, и аналогично примеру 6.

Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2.

Результаты синтеза и характеристики сополимеров МАК с β -пиненом и Δ^3 -кареном (примеры 7 и 8) идентичны сополимеру на основе α -пинена.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

55. Способ получения сополимера метакриловой кислоты с терпенами путем их взаимодействия в присутствии серной кислоты и воды при нагревании, отличающийся тем, что,

с целью повышения выхода сополимера, сокращения времени реакции и увеличения доли углеводородного компонента в сополимере, процесс проводят в присутствии 0,01-0,05% от реакционной смеси сополимера метакриловой кислоты с терпеном, взаимодействие мет-

акриловой кислоты с терпеном осуществляют при их массовом соотношении 3-4:1 при следующей последовательности смешивания реагентов: метакриловая кислота - терпеновый углеводород - серная кислота - водный раствор конечного продукта.

Таблица 1

Параметры способа	Показатели по примеру															
	известному			предлагаемому												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Соотношение МАК:терпеновый углеводород (мас.ч.)	2,5:1	2,5:1	2,5:1	2,5:1	3,5:1	3,5:1	3,5:1	3,5:1	3:1	4:1	2,5:1	4,5:1	3,5:1	3,5:1	3,5:1	3,5:1
Количество сополимера, введенного в исходную реакционную смесь, % от смеси МАК - терпен	-	-	-	-	-	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,01	0,05	0,008	0,06
Выход продукта, % от смеси МАК - терпен	58,7	56,2	58,1	65,2	70,0	80,3	78,4	79,5	76,2	72,6	69,7	68,1	79,0	82,5	75,4	82,2
Время реакции, ч	2,0	2,5	2,5	1,5	1,5	0,67	0,85	0,70	0,67	0,85	0,70	0,85	0,85	0,67	1,0	0,67

Примечание: В примерах 1,4-6, 9-16 в качестве терпенового углеводорода используют *d*-пинен, в примерах 2,7 - *d*-пинен, в примерах 3,8 - *δ*3-карен.

Таблица 2

Свойства	Показатели по примеру															
	известному			предлагаемому												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Кислотное число, мг КОН/г	574	572	573	558	527	492	495	490	498	502	497	498	490	488	501	486
Кинематическая вязкость 1%-ного раствора в 0,002 н. HCl, 30°С, сСт	1,012	0,995	1,001	1,022	1,008	1,004	1,000	1,005	1,005	1,010	1,002	0,998	1,004	1,007	0,996	1,01
Цвет	Слабо окрашен	Окрашен	Окрашен	Слабо окрашен	Слабо окрашен	В/ц	В/ц	В/ц	В/ц	В/ц	В/ц	В/ц	В/ц	В/ц	В/ц	В/ц
Элементный состав, мас.%, углерод	59,61	59,59	59,67	60,95	61,02	62,53	62,60	62,56	62,42	61,89	62,44	62,50	62,58	62,46	62,12	62,49
водород	7,28	7,32	7,35	7,53	7,59	7,95	7,91	7,95	7,96	7,90	7,91	7,88	7,99	7,85	7,93	7,87
Количество элементарных звеньев терпенового углеводорода, мас.%	12,0	12,0	12,0	15,5	19,7	23,9	23,8	24,0	23,8	23,8	23,8	23,8	23,9	24,0	23,8	24,0

Составитель В.Полякова

Редактор Н.Гуныко

Техред М.Дидык

Корректор С.Шекмар

Заказ 5608/21

Тираж 434

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4