

Химические науки

УДК 547.38.541.64.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ**

Б. А. Мавланов, Бухарский Инженерно-технологический институт, e-mail: batavlanov@mail.ru (Бухара, Узбекистан)

Г. А. Худойназарова Бухарский государственный университет, e-mail: akieyna1967@umail.uz (Бухара, Узбекистан)

Г. А. Гафурова Бухарский Инженерно-технологический институт (Бухара, Узбекистан)

Резюме. Изучены кинетики радикальной сополимеризации гетероциклических эфиров метакриловых кислот со стиролом при малых конверсиях. Определены константы сополимеризации, а также вероятность чередования мономерных звеньев.

Ключевые слова и выражения: синтез, модификация, мономер, полимер, стабилизатор, полимеризация, инициатор, гетероциклических эфиров, молекулярной массы, индукционного периода, ингибированной полимеризации.

Мақолада метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари билан стиролнинг сополимерланиш жараёни қуйи конверсияда ўрганилган. Сополимерланиш доимийликлари аниқланиб, макромолекула занжирида мономер бўғинларнинг такрорланиш эҳтимоллиги тўғрисида ҳулоса чиқарилган.

Калит сўзлар: синтез, модификация, мономер, полимер, стабилизатор, полимерлаштириш, инициатор, гетероциклик эфирлар, молекуляр масса, индукцион давр, ингибирланган полимерланиш.

С развитием исследований в направлении технологии синтеза, модификации и переработки крупнотоннажных полимеров возникает необходимость не менее существенно развивать исследования по синтезу полимеров, обладающих комплексом ценных свойств.

Особенный интерес представляет исследование процессов синтеза полимеров как водорастворимых, так и используемых в качестве стабилизаторов промышленных полимеров. При этом могут быть решены весьма актуальные экологические и экономические проблемы, что определяется стабильностью и долговечностью полимеров[1-6]. В этом плане представляется необходимым проводить научные работы в направлении создания новых полимеров на основе метакриловых мономеров, содержащих термо- и светостабилизирующие, бактерицидные

группы, которые могут быть использованы в качестве стабилизирующих добавок к виниловым полимерам.

Основные кинетические закономерности реакции полимеризации исследовали в среде диоксана и бензола при концентрации мономеров 0,1 – 0,8 моль/л, концентрация инициатора $1 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^3$ моль/л, в интервале температур 333 – 353К, dilatометрическим и гравиметрическим методами. Из результатов проведенных экспериментов зависимости скорости реакции полимеризации от различных факторов видно, что с повышением температуры, концентрации инициатора и мономера наблюдается закономерное увеличение начальной скорости процесса полимеризации и выхода полимера, соответственно общей кинетических параметров реакции полимеризации использовали начальные участки кинетических кривых (до 10%-ной конверсии). Определение порядка реакции по мономеру и по инициатору позволяет выявить процессы полимеризации, передачу, обрыв цепи и др. Для определения порядка реакции по мономеру проводили серию опытов по полимеризации БОТММА, 6-Cl-БОММА, 6-Br-БОММА, БОТММА, БОММА, БТТММА, ФИММА и БТММА с различными концентрациями мономера при постоянной концентрации инициатора откуда, видно что тангенс угла наклона полученной прямой в логарифмических координатах численно равен 1,42; 1,39; 1,36; 1,52; 1,41; 1,20; 1,30 и 1,43 соответственно (в среде диоксана). Несколько повышенный порядок по мономеру, по-видимому связан с некоторыми факторами, которые могут иметь место в полимеризационной системе, связанные с образованием специфических комплексов молекул мономера с другими компонентами системы за счет неподеленного электрона азот- и серосодержащих гетероциклических групп или возможного участия мономера в актах передачи цепи.

На основании кинетических параметров исследована радикальная полимеризация гетероциклических эфиров метакриловых кислот (ГЭМК) в органических растворах. Установлено, что процесс стационарной скорости полимеризации описывается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} &\text{в диоксане } V=K[\text{БОММА}]^{1,42}[\text{ДАК}]^{0,52} ; \quad V=K[6\text{-Cl-БОММА}]^{1,39}[\text{ДАК}]^{0,58} \\ &\text{в диоксане } V=K[6\text{-Br-БОММА}]^{1,36}[\text{ДАК}]^{0,60}; \quad V=K[\text{БОТММА}]^{1,52}[\text{ДАК}]^{0,52} \\ &\text{в бензоле } V=K[\text{БОТММА}]^{1,53}[\text{ДАК}]^{0,57}; \quad V=K[\text{БОММА}]^{1,42}[\text{ДАК}]^{0,56} \\ &\text{в ДМСО } V=K[\text{БОТММА}]^{1,40}[\text{ДАК}]^{0,52}; \quad \text{в ДМФА } V=K[\text{БОТММА}]^{1,42}[\text{ДАК}]^{0,53} \\ &\text{в диоксане } V=K[\text{БТТММА}]^{1,20}[\text{ДАК}]^{0,52}; \quad V=K[\text{ФИММА}]^{1,30}[\text{ДАК}]^{0,50} \\ &\text{в диоксане } V=K[\text{БТММА}]^{1,43}[\text{ДАК}]^{0,56} \end{aligned}$$

которые, в основном согласуются с закономерностью радикальной полимеризации.

При полимеризации с различной концентрацией ДАК при постоянной концентрации мономера определяли порядок реакции по инициатору. Значение порядка реакции по концентрации инициаторов указывает на бимолекулярный механизм обрыва цепи.

Реакции полимеризации гетероциклических эфиров метакриловых кислот в изученных растворителях протекают практически без индукционного периода с постоянной начальной скоростью. Согласно полученным данным, повышение концентрации мономера и инициатора приводит к увеличению скорости полимеризации. Зная значение порядка реакции по мономеру и по инициатору, можно определить константу скорости полимеризации. Константа скорости реакции полимеризации зависит от температуры и не связана с концентрацией реагирующих веществ.

Влияние температуры на скорость полимеризации гетероциклических эфиров метакриловых кислот исследовали при температурах 333-353 К. Из результатов исследований видно, что повышение температуры на 10°С способствует увеличению начальной скорости полимеризации в 2,0-3,5 раз. Эта закономерность характерна для свободно-радикальной полимеризации метакриловых мономеров. Скорость и константу скорости реакции полимеризации рассчитывали при постоянной концентрации инициатора и мономера $[ДАК]=3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[БОТММА]=0,5$ моль/л. Константу скорости полимеризации определяли по уравнению

$$\text{Lg}K = \text{Lg}V - (n\text{Lg}[I] + m\text{Lg}[M]).$$

Энергия активации процесса полимеризации гетероциклических эфиров метакриловых кислот, которая оказалась равной соответственно 61,90 – 84,60 кДж/моль, соответствует значениям энергии активации радикальной полимеризации гетероциклических эфиров метакриловых кислот. Заметное уменьшение характеристической вязкости с повышением температуры от 323К до 353К объясняется тем, что при этом возрастает скорость распада инициатора и соответственно увеличивается концентрация свободных радикалов. Это, в свою очередь, приводит к росту скорости обрыва цепи и соответственно уменьшению молекулярной массы полимера.

Результаты кинетических параметров полимеризации приведены в таблице.

Зависимость константы скорости полимеризации и суммарной энергии активации гетероциклических эфиров метакриловых кислот от температуры

$$C_M = 0,5 \text{ моль/л}; C_I = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

| Мономеры | Температура, К | Выход полимера, % | $V \cdot 10^6$ моль /л.с | $K \cdot 10^4, C^{-1}$ | $E_a,$ КДж/моль |
|----------|----------------|-------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------|
| БОММА | 323 | 3,80 | 2,920 | 3,820 | 69,63 |
| | 333 | 6,40 | 5,060 | 6,560 | |
| | 343 | 11,8 | 9,160 | 2,020 | |
| 6-Cl- | 323 | 3,10 | 3,120 | 2,650 | |

| | | | | | |
|----------------|-----|------|-------|-------|-------|
| БОММА | 333 | 5,00 | 6,260 | 5,300 | 66,10 |
| | 343 | 8,10 | 10,00 | 8,580 | |
| 6-Br- БОММА | 223 | 4,23 | 1,050 | 1,580 | 61,90 |
| | 333 | 5,86 | 1,460 | 1,730 | |
| | 343 | 9,93 | 2,480 | 3,750 | |
| БОТ- ММА | 333 | 3,40 | 28,33 | 11,91 | 84,60 |
| | 343 | 6,20 | 52,48 | 22,12 | |
| | 353 | 8,30 | 69,16 | 29,15 | |
| БОММА | 333 | 1,70 | 6,590 | 6,990 | 84,57 |
| | 343 | 2,80 | 24,14 | 25,54 | |
| | 353 | 6,00 | 49,99 | 52,95 | |
| БТТММА | 333 | 2,71 | 22,53 | 23,84 | 77,44 |
| | 343 | 3,29 | 44,09 | 47,21 | |
| | 353 | 9,53 | 78,99 | 78,98 | |
| ФИММА | 333 | 8,20 | 2,530 | 3,970 | 73,10 |
| | 343 | 10,6 | 5,500 | 6,540 | |
| | 353 | 12,3 | 11,03 | 9,780 | |
| БТММА | 333 | 5,00 | 31,20 | 3,730 | 62,11 |
| | 343 | 8,50 | 53,10 | 6,340 | |
| | 353 | 16,5 | 103,0 | 11,91 | |

Порядок по инициатору равен 0,5 что свидетельствует обрыву цепи протекает за счет рекомбинации радикалов. Из величин V_0 с использованием значения $K_{расп}$ ($12 \cdot 10^{-6} \text{ }^{-1}\text{C}$) из литературы и $f = 0,57$ вычислены отношения констант $K_p/K_0^{0,5}$, для температур 333, 343 и 353 К. Для проверки достоверности рассчитанных значений отношений $K_p/K_0^{0,5}$ проведена серия опытов по радикальной полимеризации ГЭМК при различных концентрациях эффективного ингибитора гидрохинона.

Установлено, что зависимость индукционного периода процесса полимеризации гетероциклических эфиров метакриловых кислот в присутствии ДАК, от концентрации введенного гидрохинона носит линейный характер, а стационарная скорость полимеризации после индукционного периода практически равна скорости не ингибированной полимеризации. Полученные данные свидетельствуют о достаточной эффективности используемого ингибитора.

Литература:

1. Яриев О. М., Бешимов Б. М., Джалилов А. Т., Мавланов Б. А. Синтез и исследование радикальной полимеризации бензтиазолтионметилметакрилата // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. -1988. №1.- с.89-92.

2. Аскарлов М. А., Ёриев О. М., Назаров И. И. Мавлонов Б. А. 6-Cl,2-оксо,3-бензоксазолинметилметакрилатнинг олиниши ва радикал

полимерланиши// ДАН Республики Узбекистан.- 1992. №1. 32-34 б.

3. Яриев О. М., Мавланов Б. А., Мустафаев Х. М., Бешимов Б. М. Особенности радикальной полимеризации N,α – бензоксазолтионметилметакрилата.// Деп.Рук. УзНИИТИ Ташкент. №1662, Уз.- 1992.

4. Мустафоев Х. М., Яриев О. М., Кодиров Т. Дж., Мавланов Б. А. Синтез и исследование радикальной полимеризации 6-бромбензоксазолметил-метакрилата// Узб.хим.журнал. – 1994. -№2.- с.61-62.

5. Мавлонов Б. А., Равшанов К. А., Ёриев О. М., Худойназарова Г. А. 1-бензтриазолилметилметакрилатнинг олиниши ва радикал полимерланиши// Ўзбекистон Фанлар академияси маърузалари.- 1995. - №9-10.-с.46-48.

6. Мавлянов Х. Н., Мавланов Б. А. Синтез и изучения радикальных полимеризации N-фталимидометилметакрилата//Узб.хим.журнал.- 1997. - №4.-с. 46-49.

Mavlanov B. A., Hudojnazarova G. A., Gafurova G. A. Issledovanie kineticheskikh zakonomernostej radikal'noj polimerizacii geterociklicheskih jefirow/ B. A. Mavlanov, G. A. Hudojnazarova, G. A. Gafurova // JeNZh «Nauka. Mysl': jelektronnyj periodicheskij zhurnal». - № 1. - 2015.

Abstract. It is studied kinetics radical copolymerization of heterocyclic aethers methacrylic acid with styrene at small conversion. Alternation of monomeasured links is defined copolymerization constants, and also probability.

Keywords: synthesis, updatings, monomeasures, polymer, the stabilizer, polymerisation, the initiator, heterocyclic aethers, molecular weight, the induction period, polymerisation.

— ● —

Сведения об авторах

Бобохон Арашович Мавланов - Бухарский Инженерно-технологический институт, доцент кафедры химии (Бухара, Узбекистан).

Гулбахор Акиевна Худойназарова - Бухарский государственный университет, доцент кафедры химии (Бухара, Узбекистан).

Гулноз Алихоновна Гафурова - Бухарский Инженерно-технологический институт, преподаватель кафедры химии (Бухара, Узбекистан).

© Б. А. Мавланов, Г. А. Худойназарова, Г. А. Гафурова, 2015.
© «Наука. Мысль: электронный периодический журнал», 2015.

— ● —

Подписано в печать 30.05.2015.

© «Наука. Мысль: электронный периодический журнал», 2015.

Запрещается перепечатка статей без разрешения редакции.

При использовании материала ссылка на журнал обязательна.