

Изучение радикальной полимеризации гетероциклических эфиров метакриловых кислот

Фозилов С. Ф.¹, Мавлонов Б. А.², Норова М. С.³, Очилов У.⁴

¹Фозилов Садриддин Файзуллаевич / Fozilov Sadriddin Fayzullayevich - кандидат химических наук, доцент;

²Мавлонов Бобохон Арашович / Mavlonov Boboxon Arashovich - кандидат химических наук, доцент;

³Норова Мавлуда Сайфидиновна / Norova Mavluda Sayfidinovna – магистр;

⁴Очилов Улмас / Ochilov O'lmas - магистр,

Бухарский инженерно-технологический институт,

г. Бухара, Республика Узбекистан

Аннотация: экспериментально определены кинетические параметры и исследована радикальная полимеризация гетероциклических эфиров метакриловых кислот (ГЭМК) в органических растворах, определено, 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.

Ключевые слова: радикал, водорастворимых, гетероциклических эфиров метакриловых кислот, полимер, исследования, синтез, кинетика, реакция, инициатор, мономер.

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 [1-3]. 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 общих 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 непоселенного 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:

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

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]=3,5·10⁻³ моль/л, [БОТММА] = 0,5 моль/л. Константу скорости полимеризации определяли по уравнению $LgK=LgV - (nLg[I] + mLg[M])$.

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 323 К до 353 К 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 1.

Таблица 1. Зависимость константы скорости полимеризации и суммарной энергии активации гетероциклических эфиров метакриловых кислот от температуры

С_м = 0,5 моль/л; С_и = 3,5 · 10⁻³ моль/л.

| Мономеры | Температура, К | Выход полимера, % | V.106 моль /л.с | K.104 , C-1 | Ea, 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-БОММА | 323 | 3,10 | 3,120 | 2,650 | 66,10 |
| | 333 | 5,00 | 6,260 | 5,300 | |
| | 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 | |
| БОТММА | 333 | 3,40 | 28,33 | 11,91 | 84,60 |
| | 343 | 6,20 | 52,48 | 22,12 | |
| | 353 | 8,30 | 69,16 | 29,15 | |
| БТОММА | 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 V₀ с использованием значения K_{расп} (12·10⁻⁶·⁻¹С), из литературы и f = 0,57 вычислены отношения констант K_p/K₀^{0,5}, для температур 333, 343 и 353 К. Для проверки достоверности рассчитанных значений отношений K_p/K₀^{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-СІ,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.