

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3-МЕТИЛ-2-МЕТАКРИЛОИЛАМИНО-ХИНАЗОЛОНА-4
Мехмонов М.С.¹, Курбанова Н.Н.², Ибадуллаева М.О.³, Алимова М.М.⁴,
Рустамова Д.А.⁵ Email: Mehmonov1156@scientifictext.ru

¹Мехмонов Мухиддин Султанович – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой;

²Курбанова Нодира Наврузовна – старший преподаватель;

³Ибадуллаева Мукаддас Олимбоевна – ассистент,
кафедра естественных наук;

⁴Алимова Махлиё Махмуд кизи – студент;

⁵Рустамова Дилафруз Аскарбек кизи – студент,
лечебный факультет,
Ургенчский филиал

Ташкентская медицинская академия,
г. Ташкент, Республика Узбекистан

Аннотация: приводятся результаты изучения кинетики фотоиницированной полимеризации 3-метил-2-метакрилоиламинохина-золон-4 в среде апротонного растворителя, определены кинетические константы, характеризующие реакции роста и обрыва полимерных цепей. Для определения кинетических параметров реакции была изучена зависимость скорости реакции от концентрации мономера, инициатора, от температуры и интенсивности облучения. Для изучения порядка реакции по мономеру полимеризацию осуществляли при постоянной концентрации инициатора и при различных концентрациях мономера.

Ключевые слова: полимеризация, фотоиницированная, апротонный, аминохиназолон, реакции роста, обрыв цепей.

POLYMERIZATION OF 3-METHYL-2-METHACRYLOYLAMINOGLUCOSE-4
Mehmonov M.S.¹, Kurbanova Nodira K.N.², Ibadullaeva M.A.³, Alimova M.M.⁴,
Rustamova D.A.⁵

¹Mehmonov Mukhiddin Sultanovich – Candidate of chemical Sciences, Associate Professor, Head of the Department;

²Kurbanova Nodira Novruzovna – Senior Lecturer;

³Ibadullaeva Mukaddas Olimboevna – Assistant Professor,
DEPARTMENT OF NATURAL SCIENCES,

⁴Alimova Mahliyo Mahmud kizi - Student;

⁵Rustamova Dilafruz Askarbek kizi – Student,
MEDICAL FACULTY,

URGENCH BRANCH
TASHKENT MEDICAL ACADEMY,
TASHKENT, REPUBLIC OF UZBEKISTAN

Abstract: the results of the study of the kinetics of photoinitiated polymerization of 3-methyl-2-methacryloylaminoquinazolone-4 in the medium of aprotic solvent are presented, the kinetic constants characterizing the growth and breakage reactions of polymer chains are determined. To determine the kinetic parameters of the reaction, the dependence of the reaction rate on the concentration of the monomer, the initiator, the temperature and the intensity of irradiation was studied. To study the monomer reaction order, polymerization was carried out at a constant initiator concentration and at different monomer concentrations.

Keywords: polymerization, photoinitiating, aprotic, aminokhinazolone, kinetic parameters, reaction was determined.

УДК 541.64.678+547.3

Известно, что подбирая условия проведения полимеризации, можно получать полимеры с улучшенными физико-химическими свойствами, а также синтезировать растворимые в органических растворителях полимеры, способные участвовать в полимераналогичных реакциях. Также известно [1], что при фотоиницированной полимеризации образуются полимеры с сравнительно большей молекулярной массой отличающиеся от олигомеров с многими физико-химическими и механическими свойствами.

Представляло интерес нахождение кинетических закономерностей фотополимеризации 3-метил-2-метакрилоиламинохиназолон-4 (ММАХ) в присутствии динитрил-азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК) при различных температурах, содержании мономера и фотоинициатора, интенсивности светового облучения, а также определение некоторых характеристик полученного поли-3-метил-2-метакрилоиламинохиназолон-4 (ПММАХ).

Кинетику фотополимеризации ММАХ исследовали в растворе диметил-формаида (ДМФА) с помощью метода вращающегося сектора под действием ультрафиолетового облучения ($\lambda = 365$) в присутствии ДАК. Полимеризация ММАХ в отсутствии радикального инициатора не происходит. При кинетических измерениях глубина конверсии не превышает 5%. Сравнительно низкая вязкость среды обеспечивает необходимый теплообмен и разогревания жидкости в dilatометре не происходит. Процесс полимеризации ММАХ изучали в растворе диметилформаида при концентрации мономера 0,025-0,10 моль/л при температуре 298-313 К.

Для определения кинетических параметров реакции была изучена зависимость скорости реакции от концентрации мономера, инициатора, от температуры и интенсивности облучения. Для изучения порядка реакции по мономеру полимеризацию осуществляли при постоянной концентрации инициатора ($[ДАК] = 0,22 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и при различных концентрациях мономера.

Из логарифмической зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера вычисляли порядок реакции по мономеру, который равен 1,26. Это свидетельствует, что молекулы мономера участвуют в актах инициирования полимеризации. Небольшое расхождение обусловлено зависимостью константы скорости распада инициатора и эффективности инициирования от природы, образованием менее активных радикалов из молекул растворителя. Также допускают возможность образования комплексных соединений между мономером и инициатором и их последующим распадом [2-5].

Полимеризация ММАХ в ДМФА протекает с постоянной начальной скоростью, пропорциональной концентрации мономера в первой степени и квадратному корню из интенсивности излучения или концентрации инициатора. Во всех случаях с увеличением концентрации инициатора и продолжительности облучения растет скорость фотополимеризации. Данные кинетики фотополимеризации ММАХ в ДМФА показывают, что процесс полимеризации протекает по радикальному механизму и описывается следующим уравнением:

$$V = K * [ДАК]^{0,53} * [ММАХ]^{1,26} \quad (1)$$

Влияние температуры на скорость реакции полимеризации ММАХ изучали при температурах 298, 303, 308, 313 К ($[ММАХ] = 0,05$ моль/л, при одинаковой концентрации инициатора $[ДАК] = 0,22 * 10^{-3}$ моль/л).

Полученные данные свидетельствует о том, что повышение температуры от 298 до 313 К приводит к увеличению начальной скорости полимеризации. Такая закономерность характерна для свободно-радикальной полимеризации виниловых мономеров. На основании этих данных была построена логарифмическая зависимость скорости полимеризации от $1/T$ по уравнению Аррениуса и рассчитана значений суммарной энергии активации, которая равна 57,12 кДж/моль. Эффективная энергия активации полимеризации определяется выражением:

$$E = \frac{1}{2} E_{инн.} + (E_p - \frac{1}{2} E_0), \quad (2)$$

где: $E_{инн.}$, E_p и E_0 – энергии активации инициирования, роста и обрыва цепи. Полученные значения удовлетворительно согласуются с теорией радикальной полимеризации.

Как известно, что *n*-бензохинон ингибирует полимеризацию многих азотсодержащих мономеров, а также является ингибитором полимеризации ММАХ. Для определения скорости инициирования полимеризации ММАХ использовали малые количества эффективного ингибитора – *n*-бензохинона ($0,23 - 1,85$) $\cdot 10^{-3}$ моль/л при концентрации ДАК $0,22 * 10^{-3}$ моль/л. Полученные результаты свидетельствует о соблюдении пропорциональности индукционного периода концентрации введенного ингибитора, причем скорость полимеризации после израсходования ингибитора равна скорости полимеризации в его отсутствие. Линейная зависимость индукционного периода от концентрации ингибитора показывает, что с увеличением концентрации бензохинона увеличивается и индукционный период соответственно. Зная концентрацию введенного ингибитора и время индукционного периода, из кинетических данных ингибированной полимеризации ММАХ при различной температуре можно определить скорость инициирования [2]. С использованием скорости инициирования и скорости полимеризации ММАХ вычислено отношение $K_p/K_0^{0,5}$ по уравнению общей скорости полимеризации:

$$V = V_{инн.}^{0,5} * K_p/K_0^{0,5} * [ММАХ] \quad (3)$$

Кинетические параметры фотополимеризации показывают, что при постоянной интенсивности облучения в исследуемом интервале температур скорость инициирования почти не меняется. Величины $E_p - 1/2E_0$ согласуются с данными температурной зависимости скорости полимеризации (табл. 1).

Таблица 1. Определение скорости инициирования и величины $K_p/K_0^{0,5}$ при полимеризации ММАХ ($[ДАК] = 0,22 * 10^{-3}$ моль/л)

Т, К	[X] $\cdot 10^3$ моль/л	t _{инд} , сек.	V _{инн} $\cdot 10^7$ моль/л \cdot с	V $\cdot 10^7$ моль/л \cdot с	K _p /K ₀ ^{0,5} $\cdot 10^3$	E	E _p -1/2E ₀
						кДж/моль	
[ММАХ] = 0,05 моль/л : ДМФА							

298	0,23	750	6,13	1,61	3,42	57,12	35,70
	0,46	960	9,58				
	0,92	1860	9,89				
	1,85	3780	9,79				
303	0,23	500	9,20	2,11	4,40		
	0,46	1010	9,11				
	0,92	1950	9,43				
	1,85	4100	9,02				
308	0,23	490	9,39	3,00	6,16		
	0,46	990	9,29				
	0,92	1900	9,68				
	1,85	3850	9,61				
313	0,23	470	9,79	4,55	9,20		
	0,46	950	9,68				
	0,92	1860	9,89				
	1,85	3780	9,79				

Для определения констант роста и обрыва цепи полимеризацию проводили при нестационарном режиме, основанном на измерении скорости полимеризации в условиях прерывного освещения, при котором световые импульсы чередуются с периодом затемнения. Интервалы освещения и затемнения при вращении дисков были равны $P = 1$.

Для определения времени жизни растущего радикала скорость фото-полимеризации измеряли при различных периодах освещения. При этом была найдена скорость фотополимеризации при прерывном освещении (табл. 2).

Таблица 2. Определение величины K_p/K_o при фотополимеризации ММАХ в ДМФА ($[MMAH] = 0,05$ моль/л; $[ДАК] = 0,22 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

T, K	t, сек.	$V_{пр.}/V_{непр.}$	t/ τ	τ , сек.	$K_p/K_o \cdot 10^6$
298	0,94	0,7143	2,41	0,39	0,676
	1,87	0,6211	10,38	0,18	
	3,75	0,6025	26,78	0,14	
	7,50	0,5714	57,69	0,13	
	15,00	0,5404	-	-	

Построив зависимость $V_{пр.}/V_{непр.}$ от $\lg(t/\tau)$ и совместив ее с теоретической кривой, нашли сначала среднюю продолжительность жизни растущих радикалов – τ ср. [6], а затем K_p/K_o по формуле:

$$K_p/K_o = \tau \cdot V/[MMAH]. \quad (4)$$

Таким образом, изучением кинетики фотохимической полимеризации установлено, что ММАХ со стабилизирующим фрагментом легко полимеризуется под действием ультрафиолетового облучения в присутствии радикального инициатора – ДАК, процесс фотополимеризации протекает по радикальному механизму, а обрыв растущих цепей происходит по бимолекулярному механизму. Получается ПММАХ с повышенной термо- и теплостойкостью, высокими физико-механическими показателями и более совершенной микроструктурой.

Список литературы / References

1. Гизатуллин Р.Р., Леплянин Г.В. // Пласт. массы, 1991. № 5. С. 11-12.
2. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. С. 300.
3. Henrici-Olive G. und Olive S. Uber den Losungsmiteleinfluss bei der Radikalpolymerisation. // Die Makromolekulare Chemie, 1963. Bd. 68. S. 219-222.
4. Henrici-Olive G. und Olive S. Zur Polymerisation von Methyl-methacrylat in Brombenzol. // Die Makromolekulare Chemie, 1966. Bd. 96. S. 221-226.
5. Механизмы образования и свойства полимеров. / Под ред. Б.И. Айходжаева. Ташкент: Фан, 1981. С. 287.
6. Гладышев Г.П. Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата. АН КазССР, 1964. С. 322.