

Свойства радикального сополимеризации гетероциклических эфиров

Наргиза Замировна Адизова
Бухарский инженерно-технологический институт

Аннотация: В данной статье приводится подробная информация о свойствах радикального сополимеризации гетероциклических эфиров.

Ключевые слова: полимер, гетероциклическое вещество, мономер, сополимер

Properties of radical copolymerization of heterocyclic ethers

Nargiza Zamirovna Adizova
Bukhara Engineering and Technology Institute

Abstract: This article provides detailed information on the properties of radical copolymerization of heterocyclic ethers.

Keywords: polymer, heterocyclic substance, monomer, copolymer

Совместной полимеризацией гетероциклических производных мет-акриловых мономеров со стиролом можно синтезировать новые сополимеры с диапазоном ценных физико-химических свойств. Это позволяет осуществить направленную химическую модификацию за счёт азот-, кислород-, галоген- и серосодержащих гетероциклических фрагментов в макроцепи при синтезе термо- и светостабильных полимеров. [1, 2].

Для этих целей в качестве исходных соединений были выбраны следующие мономеры: бензоксазолонилметилметакрилат (БОММА), 6-хлор-бензоксазолонилметилметакрилат (6-Cl-БОММА), 6-бромбензоксазолонилметилметакрилат (6-Br-БОММА), бензоксазолтионилметилметакрилат (БОТММА), фталидометилметакрилат (ФИММА), бензотриазолилметилметакрилат (БТММА), стирол.

С целью определения влияния состава исходной смеси мономеров на состав сополимера, реакцию проводили при различных мольных соотношениях при суммарной концентрации со мономеров 0,8 моль/л и инициатора [ДАК] = $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Состав сополимеров и константы относительной активности мономеров были определены при малых степенях превращений, по определению количества азота элементным анализом. Как видно, в случае

стирола образование азеотропной точки не наблюдается (табл.1). Это обусловлено значительно большей активностью радикалов, образованных из молекул гетероциклических эфиров (мет)акриловых кислот по сравнению со стирольными радикалами.

Таблица 1

Зависимость состава сополимеров гетероциклических эфиров метакриловых кислот со стиролом от исходного соотношения мономеров

$$C_M = 0,8 \text{ моль/л, } C_I = 0,005 \text{ моль/л, } T = 343\text{K}$$

Исходное соотношение мономеров, %		Выход сополимера, %	Содержание азота, %	Состав сополимера моль, %	
M ₁	M ₂			M ₁	M ₂
1	2	3	4	5	6
Бензоксазолонилметилметакрилат – стирол					
10	90	7,48	2,19	20,39	79,61
20	80	7,75	3,18	39,44	76,56
30	70	8,05	3,90	45,25	54,85
50	50	8,08	4,81	63,91	36,09
70	30	8,47	5,40	80,28	19,62
90	10	8,23	5,87	92,25	7,75
6-хлорбензоксазолонилметилметакрилат – стирол					
10	90	6,78	1,94	18,63	81,37
20	80	6,97	2,81	31,04	68,96
30	70	7,81	3,39	41,75	58,85
50	50	7,84	4,16	60,15	39,85
70	30	6,65	4,73	75,52	21,48
90	10	7,31	5,12	94,72	5,280
6-бромбензоксазолонилметилметакрилат-стирол					
10	90	3,6	1,64	15,77	84,23
30	70	5,8	2,93	36,64	63,36
50	50	6,3	3,69	56,09	43,91
70	30	7,2	4,22	75,50	24,50
90	10	7,82	4,57	92,57	7,420
Бензоксазолтионилметилметакрилат- стирол					
10	90	6,8	1,83	16,76	83,23
20	80	6,5	2,96	31,69	68,21
30	70	7,5	3,60	42,75	57,25
50	50	7,8	4,43	60,81	39,18
70	30	6,7	5,07	79,30	20,70
90	10	7,2	5,48	94,13	5,870
Фталимидометилметакрилат – стирол					
10	90	5,43	1,68	15,02	84,08
20	80	6,17	2,66	27,06	73,94
30	70	6,75	3,43	39,17	60,83
50	50	8,03	4,37	58,39	41,61
70	30	9,10	5,04	76,08	23,02
90	10	10,2	5,51	92,57	7,430
1	2	3	4	5	6
Бензотриазолилметилметакрилат – стирол					
10	90	6,80	2,21	20,00	80,00
20	80	7,30	3,40	34,81	65,19

30	70	7,70	4,13	46,02	53,98
50	50	7,55	5,20	66,48	33,52
70	30	7,80	5,93	84,50	15,50
90	10	8,10	6,25	93,70	6,300

Как видно из табл.1. состав сополимеров бензоксазолонилметилметакрилата, 6-хлорбензоксазолтионилметилакрилата, 6-бромбензоксазолонилметилакрилата, бензоксазолтионилметилакрилата со стиролом, соответствующих кривых приходит выше линии азеотропа, свидетельствуя о том, что во всем интервале исходных соотношений мономеров состав сополимера обогащается звеньями гетероциклических эфиров метакриловых кислот. Это объясняется, по видимому, значительно большей активностью молекул гетероциклических эфиров метакриловых кислот по сравнению со стиролом, то есть растущая молекулярная цепь с концевым моно мерным звеном m_1 присоединяет в актах роста как "свой" так и "чужой" радикал, предпочитая присоединять только "чужой".

Расчёт констант сополимеризации проводили по дифференциальному уравнению Майо-Льюиса [3,4] и аналитическому методу Езриелева и Роскина [5]. Согласно проведённым расчётам константы сополимеризации меньше единицы, что свидетельствует об образовании азеотропа.

Найденные значения констант сополимеризации для гетероциклических эфиров метакриловых кислот со стиролом показывают, что в реакциях сополимеризации более активным компонентом являются гетероциклические эфиры (мет)акриловых кислот (табл.1.) Значения констант сополимеризации показывают, что оба типа образующихся радикалов быстрее реагируют с чужим мономером, чем со своим, и в сополимерах наблюдается эффект чередования мономерных звеньев. Одной из причин такого явления, как известно, является различие в полярности мономеров и радикалов.

Известно, что рост цепи в реакции сополимеризации возможен только в том случае, если образующийся концевой радикал способен реагировать не только с мономером, из которого он образовался, но и с "чужим" мономером. Поэтому к факторам, определяющим состав сополимера, в первую очередь, относят реакционную способность мономеров и их радикалов. Связь между строением мономера и реакционной способностью из реакций со свободными радикалами определяется стеретическим, резонансным и полярным эффектами. Для оценки резонансного и полярного эффекта наиболее общей распространённой является полуколичественная схема Q-e, предложенная Алфреем и Прайсом [6, 7]. Для оценки состава и строения сополимеров определены константы относительных активностей мономеров, численные значения r_1 и r_2 , а также параметры удельной активности и полярности, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры сополимеризации гетероциклических эфиров метакриловых кислот со стиролом

Мономеры	r_1	r_2	$r_1 r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	Q_1	e_1
БОММА-стирол	1,50	0,41	0,6150	0,670	2,430	1,1700	-0,1000
6-Cl-БОММА-стирол	1,35	0,45	0,6070	0,740	2,222	0,4200	-0,0800
6-Br-БОММА-стирол	1,20	0,53	0,6360	0,830	1,880	3,2300	-0,1270
БОТММА-стирол	1,36	0,52	0,7000	0,735	1,923	0,3296	0,2928
ФИММА-стирол	1,23	0,59	0,7257	0,813	1,694	2,6000	-1,3500
БТММА- стирол	0,76	0,45	0,7920	0,568	2,220	0,3100	1,2800

Вычисленные значения констант со полимеризации свидетельствуют о том, что макрорадикалы, оканчивающиеся звеньями гетероциклических эфиров мет акриловых кислот, склонны более активно реагировать со своим мономером, чем со стиролом $r_1 > 1$; $r_2 < 1$ ($r_1 \cdot r_2 < 1$), что свидетельствует о склонности мономерных звеньев к чередованию в сополимерной цепи (табл.2).

На основании полученных значений констант сополимеризации по этой схеме были рассчитаны факторы удельной активности (Q_1) и полярности продукта присоединения радикала (e_1). Значение Q_2 и e_2 для стирола соответственно равны 0,74 и 0,40. Как видно из таблицы 2, введение в структуру сополимера звеньев гетероциклических эфиров метакриловых кислот увеличивается величины Q и e . Увеличение полярности, по-видимому, определяется электродонорным характером гетероциклической группы и увеличением поляризуемости двойной связи мономера.

Использованная литература

1. Кучанов С.И. Количественная теория радикальной сополимеризации с участием инифертеров.// Высокомолек. соед. –1993.-т.35.-№2.-с.199-205.
2. Кинетическая модель радикальной сополимеризации/ Литвиненко Г.И., Брун Е.Н., Каминский В.А., Иванов В.А.// Высокомолек. соед. –1992.-т.34.-№9.-с.22-33.
3. Рахматов М. С., Бердиева З. М., Адизова Н. З. Перспективы атмосферных оптических линий связи нового поколения //Современные материалы, техника и технология. – 2013. – С. 134-135.
4. Кулдашева Ш. А., Ахмаджанов И. Л., Адизова Н. З. Закрепление подвижных песков пустынных регионов сурхандарьи с помощью солестойких композиций //научные исследования. – 2020. – С. 101.
5. МАВЛАНОВ Б. А., АДИЗОВА Н. З., РАХМАТОВ М. С. изучение бактерицидной активности (со) полимеров на основе (мет) акриловых производных гетероциклических соединений //Будущее науки-2015. – 2015. – С. 207-209.

6. Адизова Н. З. и др. адсорбционные изотермы подвижных песков приаралья и бухара-хивинского региона //Universum: химия и биология. – 2020. – №. 8-2 (74). – С. 15-18.

7. Кулдашева Ш. А. и др. механизм структурообразования химического закрепления подвижных песков комплексными добавками //Министерство высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан Министерство инновационного развития Республики Узбекистан Академия наук Республики Узбекистан. – 2019. – С. 147.

8. Кулдашева Ш. А., Адизова Н. З. Оптимизация процессов химического закрепления подвижных почвогрунтов и песков Арала и Сурхандарьи //Universum: технические науки. – 2018. – №. 9 (54). – С. 36-40.

9. Сайдахмедов Ш. М. и др. Изучение депрессорных свойств многофункциональных полимеров на основе низкомолекулярного полиэтилена и частичного гидролизованного полиакрилонитрила //Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. – 2014. – №. 2. – С. 301-303.

10. Адизова Н. З., Мухамадиев Б. Т. Новейшие и функциональные пищевые продукты //Universum: технические науки. – 2021. – №. 10-2 (91). – С. 78-80.

11. Адизова Н. З. Изучение радикальной сополимеризации гетероциклических эфиров (мет) акриловых кислот со стиролом //Интернаука. – 2017. – №. 8-2. – С. 39-42.

12. Рахимов Ф. Ф., Адизова Н. З. АТМОСФЕРНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЛИНИИ СВЯЗИ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ //ИННОВАЦИИ, КАЧЕСТВО И СЕРВИС В ТЕХНИКЕ И ТЕХНОЛОГИЯХ. – 2014. – С. 107-109.

13. Адизова Н. З., Зайниева Р. Б. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ЗАКРЕПЛЕНИЮ ПОДВИЖНЫХ ПОЧВОГРУНТОВ И ПЕСКОВ //Proceedings of International Conference on Modern Science and Scientific Studies. – 2022. – Т. 3. – С. 17-22.

14. Zamirovna A. N., Bahodirovna Z. R. KIMYO FANIDAN “OQSILLAR” MAVZUSINI O ‘QITISHDA ILG’OR PEDAGOGIK TEXNOLOGIYALARNING ROLI //PEDAGOGS jurnali. – 2022. – Т. 22. – №. 2. – С. 49-51.

15. Nargiza A. DEVELOPMENT OF AN IMPROVED TWO-STAGE TECHNOLOGY FOR FIXING MOVING SOILS AND SANDS WITH THE USE OF A MECHANO-CHEMICAL DISPERSER //Universum: технические науки. – 2022. – №. 11-8 (104). – С. 26-29.

16. Zamirovna A. N., Alpkanolovich E. NATURE MOVING SOILS AND SANDS OF BUKHARA-KHIVA //Galaxy International Interdisciplinary Research Journal. – 2022. – Т. 10. – №. 3. – С. 63-69.

17. Zamirovna A. N. et al. ALYUMINIY SILIKATLAR ASOSIDAGI FASAD BO'YOQLARINI OLISH XUSUSIYATLARI //Innovative Society: Problems, Analysis and Development Prospects. – 2022. – С. 22-25.

18. Адизова Н. З. МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОЦЕССОВ //Universum: технические науки. – 2022. – №. 1-2 (94). – С. 63-65.

19. Адизова Н. З., Мухамадиев Б. Т. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ И НЕОБРАБОТАННОГО СЫРЬЯ //ТА'ЛИМ VA RIVOJLANISH TAHLILI ONLAYN ILMIY JURNALI. – 2021. – Т. 1. – №. 5. – С. 33-38.