

## Исследование кинетики радикальной полимеризации гетероциклических эфиров метакриловых кислот

Наргиза Замировна Адизова  
Бухарский инженерно-технологический институт

**Аннотация:** В данной статье приводится подробная информация об исследовании кинетики радикальной полимеризации гетероциклических эфиров метакриловых кислот.

**Ключевые слова:** полимер, мономер, инициатор, гетероциклические эфиры, ингибитор

## Study of the kinetics of radical polymerization of heterocyclic esters of methacrylic acids

Nargiza Zamirovna Adizova  
Bukhara Engineering and Technology Institute

**Abstract:** This article provides detailed information on the study of the kinetics of radical polymerization of heterocyclic esters of methacrylic acids.

**Keywords:** polymer, monomer, initiator, heterocyclic ethers, inhibitor

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 свето-стабилизирующие, 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, дилатометрическим 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-СІ-БОММА, 6-Br-БОММА, БОТММА, БТО-ММА, 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:

$$\text{в диоксане } V=K[\text{БОММА}]^{1,42}[\text{ДАК}]^{0,52}; V=K[\text{6-СІ-БОММА}]^{1,39}[\text{ДАК}]^{0,58}$$

$$\text{в диоксане } V=K[\text{6-Br-БОММА}]^{1,36}[\text{ДАК}]^{0,60}; V=K[\text{БОТММА}]^{1,52}[\text{ДАК}]^{0,52}$$

$$\text{в бензоле } V=K[\text{БОТММА}]^{1,53}[\text{ДАК}]^{0,57}; V=K[\text{БТОММА}]^{1,42}[\text{ДАК}]^{0,56}$$

$$\text{в ДМСО } V=K[\text{БОТММА}]^{1,40}[\text{ДАК}]^{0,52}; \quad \text{в ДМФА}$$

$$V=K[\text{БОТММА}]^{1,42}[\text{ДАК}]^{0,53}$$

$$\text{в диоксане } V=K[\text{БТТММА}]^{1,20}[\text{ДАК}]^{0,52}; V=K[\text{ФИММА}]^{1,30}[\text{ДАК}]^{0,50}$$

$$\text{в диоксане } V=K[\text{БТММА}]^{1,43}[\text{ДАК}]^{0,56}$$

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<sup>0</sup>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<sup>-3</sup> 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

$C_M = 0,5$  моль/л;  $C_I = 3,5 \cdot 10^{-3}$  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- 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-	223	4,23	1,050	1,580	

БОММА	333	5,86	1,460	1,730	61,90
	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	
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.

### Использованная 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  $N,\alpha$  – бензоксазолтионметилметакрилата./ Деп.Рук. УзНИИТИ Ташкент. №1662, Уз.-1992.

4. 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.

5. Кулдашева Ш. А., Ахмаджанов И. Л., Адизова Н. З. Закрепление подвижных песков пустынных регионов сурхандарьи с помощью солестойких композиций //научные исследования. – 2020. – С. 101.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. 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.

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

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

13. 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.

14. 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.

15. Zamirovna A. N., Bahodirovna Z. R. KIMYO FANIDAN “OQSILLAR” MAVZUSINI O ‘QITISHDA ILG’OR PEDAGOGIK TEXNOLOGIYALARNING ROLI //PEDAGOGS jurnali. – 2022. – T. 22. – №. 2. – С. 49-51.

16. 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.

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

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

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

20. Адизова Н. З., Мухамадиев Б. Т. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ И НЕОБРАБОТАННОГО СЫРЬЯ //ТА’ЛИМ VA RIVOJLANISH TAHLILI ONLAYN ILMIY JURNALI. – 2021. – T. 1. – №. 5. – С. 33-38.