

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-МЕТАКРИЛОИЛАМИНОХИНАЗОЛОНА-4

Мухиддинжон Султанович Мехмонов

Заведующий кафедрой “Естественных наук” Ургенчского филиала Ташкентской медицинской академии, кандидат химических наук

Умирбек Аманбаевич Матниёзов

Магистр 1-курса факультета “Естественных наук” Ургенчского государственного университета

Камолбек Купалович Машарипов

Магистр 1-курса факультета “Естественных наук” Ургенчского государственного университета

АННОТАЦИЯ

Приводятся результаты изучения кинетики фотоиницированной полимеризации 2-метакрилоиламинохиназолон-4 в среде апротонного растворителя, определены кинетические константы, характеризующие реакции роста и обрыва полимерных цепей.

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

ABSTRACT

Kinetic reaction of polymerization of 2-methacryloilamino-khinazolone-4 in the media of aprotic solvent by photoinitiating was studied and kinetic parameters of this reaction was determined.

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

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее простая композиционная система состоит лишь из мономера и фотоинициатора. Фотоинициатор, содержащий так называемую хромофорную группу, поглощает квант излучения определенной длины волны, переходит в возбужденное состояние и диссоциирует на два возбужденных свободных радикала, активность которых зависит от их строения (это стадия инициирования). Важно,

чтобы максимум интервала длин волн поглощения фотоинициатора совпадал с максимумом спектральной полосы излучения источника света. В этом случае эффективность излучения источника света наибольшая. Далее (это стадия роста цепи) возбужденный свободный радикал фотоинициатора присоединяется к ненасыщенной двойной (виниловой) связи мономера и раскрывает ее. При этом образуется новая одинарная химическая связь возле атома углерода и новый радикал (неспаренный электрон) возле другого углеродного атома (алкильный радикал). Многократное присоединение свободного радикала к ненасыщенным двойным связям молекул мономеров приводит к образованию длинной полимерной цепи с неспаренным электроном в ее конце (макрорадикалу). Рост полимерной цепи завершается ее обрывом (это стадия обрыва цепи) путем взаимодействия с другим активным радикалом (рекомбинация, квадратичный обрыв), молекулой ингибитора (ингибирование или замедление) или другим путем (например, диспропорционированием).

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. Так же известно [1], что при фотоинициированной полимеризации образуются полимеры с сравнительно большей молекулярной массой отличающиеся от олигомеров с многими физико-химическими и механическими свойствами.

Представляло интерес нахождение кинетических закономерностей фотополимеризации 2-метакрилоиламинохиназолона-4 (МАХ) 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-2-метакрилоиламинохиназолона-4 (ПМАХ).

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Кинетику фотополимеризации МАХ исследовали в растворе диметилформамида (ДМФА) с помощью метода вращающегося сектора под действием ультрафиолетового облучения ($\lambda = 365$) в присутствии ДАК. Полимеризация МАХ в отсутствие радикального инициатора не происходит. При кинетических измерениях глубина конверсии не превышает 5%. Сравнительно низкая вязкость среды обеспечивает необходимый теплообмен и разогревания жидкости в

дилатометре не происходит. Процесс полимеризации МАХ изучали в растворе диметилформамида при концентрации мономера 0,025-0,10 моль/л при температуре 298-313 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ

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 МАХ 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 МАХ в ДМФА показывают, что процесс полимеризации протекает по радикальному механизму и описывается следующим уравнением:

$$V = K \cdot [ДАК]^{0,53} \cdot [ММАХ]^{1,26}$$

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

$$E = \frac{1}{2} E_{\text{ин.}} + (E_p - \frac{1}{2} E_0)$$

где: $E_{\text{ин.}}$, 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 МАХ. Для определения скорости инициирования полимеризации МАХ использовали малые количества эффективного ингибитора – *n*-бензохинона $(0,23 - 1,85) \cdot 10^{-3}$ моль/л при концентрации ДАК $0,22 \cdot 10^{-3}$ 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 МАХ при различной температуре можно определить скорость инициирования [2]. С использованием скорости инициирования и скорости полимеризации МАХ вычислено отношение $K_p/K_0^{0,5}$ по уравнению общей скорости полимеризации:

$$V = V_{\text{ин.}}^{0,5} \cdot K_p/K_0^{0,5} \cdot [\text{МАХ}]$$

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

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 $P = 1$.

Таблица 1

Определение скорости иницирования и величины $K_p/K_o^{0,5}$
 при полимеризации МАХ ($[ДАК] = 0,22 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Т, К	[X] • 10 ³ моль/л	тинд, сек.	V _{ин} • 10 ⁷ моль/л•с	V • 10 ⁷ моль/л•с	K _p /K _o ^{0,5} • 10 ³	Е	Е _{p-1/2E_o}
						кДж/моль	
[МАХ] = 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 времени жизни растущего радикала скорость фотополимеризации 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 МАХ в ДМФА
 ($[МАХ] = 0,05$ моль/л; $[ДАК] = 0,22 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Т, К	t, сек.	V _{пр} /V _{непр}	t/τ	τ, сек.	K _p /K _o * 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:

$$K_p/K_o = \tau \cdot V/[MAX].$$

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что МАХ со стабилизирующим фрагментом легко полимеризуется под действием ультрафиолетового облучения в присутствии радикального инициатора – ДАК.

2. Процесс фотополимеризации протекает по радикальному механизму, а обрыв растущих цепей происходит по бимолекулярному механизму.

3. Получается ПМАХ с повышенной термо- и теплостойкостью, высокими физико-механическими показателями и более совершенной микроструктурой.

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