

УДК 547.12.541.57

А. ОРИПОВ, В. Н. АХМЕДОВ, Б. А. МАВЛАНОВ, Л. Р. ДЖУРАЕВА

ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ (МЕТ)АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ СО СТИРОЛОМ

Бухарский инженерно-технологический институт, Бухара, Узбекистан

Аннотация. Приведены результаты исследования радикальной сополимеризации гетероциклических эфиров метакриловых кислот со стиролом. Определено влияние состава исходной смеси мономеров на состав сополимера. Реакцию проводили при различных мольных соотношениях сомономеров.

Ключевые слова: радикал, сополимеризация, инициатор, ингибитор, мономер, сополимер.

Совместной полимеризацией гетероциклических производных метакриловых 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. [1-3].

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

С целью определения влияния состава исходной смеси мономеров на состав сополимера, реакцию проводили при различных мольных соотношениях при суммарной концентрации сомономеров 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 (таблица 1).

Таблица 1 – Зависимость состава сополимеров гетероциклических эфиров метакриловых кислот со стиролом от исходного соотношения мономеров
 $C_m = 0,8$ моль/л, $C_i = 0,005$ моль/л, $T = 343K$

Исходное соотношение мономеров, %		Выход сополимера, %	Содержание азота, %	Состав сополимера моль, %	
M_1	M_2			M_1	M_2
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
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

Это обусловлено значительно большей активностью радикалов, образованных из молекул гетероциклических эфиров (мет)акриловых кислот по сравнению со стирольными радикалами.

Как видно из таблицы 1, состав сополимеров бензоксазолонилметилметакрилата, 6-хлорбензоксазолтионилметилакрилата, 6-бромбензоксазолонилметилакрилата, бензоксазолтионилметилакрилата со стиролом, во всем интервале исходных соотношений мономеров 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 мономерным звеном m_1 присоединяет в актах роста как "свой" так и "чужой" радикал, предпочитая присоединять только "чужой".

Расчет констант сополимеризации проводили по дифференциальному уравнению Майо-Льюиса [3, 4] и аналитическому методу Езриелева и Роскина [5]. Согласно проведенным расчетам 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 (таблица 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 стерическим, резонансным и полярным эффектами. Для оценки резонансного и полярного эффекта наиболее общей распространённой является полуколичественная схема Q-e, предложенная Алфреем и Прайсом [6]. 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.

Вычисленные значения констант сополимеризации свидетельствуют о том, что макрорадикалы, оканчивающиеся звеньями гетероциклических эфиров метакриловых 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 (таблица 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

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 приводит к увеличению значения Q и e . Увеличение полярности, по-видимому, определяется электродонорным характером гетероциклической группы и повышением поляризуемости двойной связи мономера.

Литература

- [1] Кучанов С.И. Количественная теория радикальной сополимеризации с участием инициаторов // Высокомолек. соед. – 1993. – Т. 35, № 2. – С. 199-205.
- [2] Мавлянов Х.Н., Мавланов Б.А., Ёриев О.М. Фталимидометилметакрилат билан стиролнинг радикалли сополимерланиши // УзФА маърузалари. – 1997. – № 10. – С. 37-40.
- [3] Худойназарова Г.А., Мавланов Б.А., Равшанов К.А., Ёриев О.М. Стирол ва бензотриазолилметилметакрилатнинг сополимерланишини урганиш // “Узбекистон кимё журна-ли”. – 1998. – № 6. – С. 35-37.
- [4] Майо Г. Образование статистических сополимеров // Химия и технология полимеров. – М.: Мир, 1967. – № 5. – С. 3-25.
- [5] Езриелев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. Аналитический метод вычисления констант сополимеризации // Высокомолек. соед. – 1969. – А.11, № 8. – С. 1670-1680.
- [6] Price F.P. Computer programme for the visualza. – 1967. – Vol. 8, N 1.

Summary

A. Oripov, V. N. Axmedov, B. A. Mavlanov, L. R. Djuraeva

STUDY OF RADICAL SOPOLYMERIZATION OF HETEROCYCLIC ETHERS OF (MET)AKRYL ACIDS WITH STYRENE

In given work explored the results of radical copolymerization of heterocyclic ethers metacryl acids with styrene. The certain influence of the composition source mixture monomer on composition copolymer. The reaction conducted under different mol correlations of comonomers.

Key words: radical, copolymerization, initiator, inhibitor, monomer, copolymer.