Синтез сополимеров непредельной кислоты при различных концентрациях инициатора в реакционной смеси

Филатова Л.О.

Кафедра "Химическая технология биологически активных веществ и полимерных композитов", ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», г. Ярославль, Россия

Аннотация

Исследовательская работа посвящена определению влияния концентрации инициатора на кинетические закономерности процесса сополимеризации непредельной кислоты с неполярным сомономером. На основании полученных и обработанных экспериментальных данных установлено, что скорость процесса сополимеризации линейно зависит от концентрации инициатора в системе. Определенный порядок реакции по инициатору составил 0,42.

Ключевые слова: сополимеры непредельной кислоты, концентрация инициатора, синтез сополимеров, радикальная сополимеризация, влияние концентрации инициатора

1. Введение

Сополимеризация непредельных кислот с другими сомономерами открывает огромные возможности для получения широкого круга анионных сополимеров и позволяет целенаправленно управлять составом образующихся макромолекул, а, следовательно, и свойствами получаемых продуктов. В настоящее время карбоксилсодержащие сополимеры синтетического происхождения представляют значительный интерес в связи с постоянным расширением областей их практического применения, например, в качестве загустителей [1], смазочно-охлаждающих жидкостей при металлообработке [2], пластификаторов бетонных смесей [3], покрытий пероральных кишечнорастворимых твердых лекарственных форм (kollicoat® MAE 30 DP, kollicoat® MAE 100 P, eudragit® L 30 D-55, eudragit® L 100), носителей лекарств [4].

Для успешного получения сополимеров с заданным составом и требуемыми свойствами необходимы четкие представления о влиянии условий процесса сополимеризации (соотношение мономеров в мономерной смеси, концентрации мномеров и инициатора в системе, температуры, активностей сомономеров в реакции сополимеризации). В научной литературе достаточно большое количество работ посвящено процессам радикальной сополимеризации и в частности сополимеризации непредельных кислот. Анализируя работы по сополимеризации метакриловой кислоты с 1-винил-

1,2,4-триазолом [5], акрилонитрилом [6],стиролом [7] можно заключить, что метакриловая кислота в выбранных условиях является более активной по сравнению с указанными сомономерамии. Однако на основе этих данных нельзя утверждать, что акриловые кислоты в реакциях сополимеризации всегда более активны и, следовательно, увеличение их в реакционной смеси приводит к увеличению скорости сополимеризации. Это подтверждается, например работами Д.М.Каморина [8] с соавторами и Уринова У.К. с коллегами [9] о сополимеризации акриловой кислоты с метоксиполиэтиленгликольметакрилатом и с N-морфолин-3-хлоризопропилакрилатом соответственно.

Наряду с этим практически отсутствуют работы, посвященные изучению влияния концентрации инициатора в реакционной смеси на кинетику процесса сополимеризации непредельной карбоновой кислоты с нерастворимым в воде сомономером. Однако без этих знаний практически невозможно разработать технологию получения таких сополимеров с заданными характеристиками.

В связи с этим, целью настоящей работы является исследование радикальной сополимеризации непредельной кислоты и влияние концентрации инициатора на кинетику процесса.

2. Методическая часть

2.1 Методика проведения радикальной сополимеризации непредельной кислоты с неполярным сомономером

В толстостенный стеклянный реактор вместимостью 100 см^3 загружают расчетное количество растворителя, азоинициатора, непредельной кислоты и неполярного сомномера. Затем реактор закрывают пробкой из инертного материала по отношению к компонентам реакционной среды и фиксируют специальным металлическим устройством, обеспечивающим герметичность реактора. Реактор помещают в термостат. Температура в термостате поддерживается 70 ^{o}C. После проведения (со)полимеризации сополимер выделяют путем переосаждения содержимого реактора в избыток осадителя. Выделенный (со)полимер сушат в сушильном шкафу под вакуумном и температуре 65°C. Затем определяли конечную суммарную конверсию мономеров (выход полимера).

$$\text{выход} = \frac{\text{масса мономеров, превратившихся в полимер}}{\text{масса загруженных в реактор мономеров}}, (\text{массовый } \%)$$

При расчете выхода полимера в мольных % сделать допущение, что непредельная кислота и неполярный сомономер в ходе реакции сополимеризации расходуются с равной скоростью. [10]

2.2 Определение порядка реакции по инициатору

Для определения порядка реакции по инициатору проводят серию экспериментов, позволяющих определить скорость реакции сополимеризации при различных концентрациях инициатора в реакционной смеси (6 различных концентраций) при одинаковых концентрациях мономеров в мономерной и в реакционной смеси. Затем рассчитывают скорость реакции для каждой концентрации инициатора в реакционной смеси. Строят зависимость логарифма скорости реакции сополимеризации от логарифма концентрации инициатора (рисунок 3).

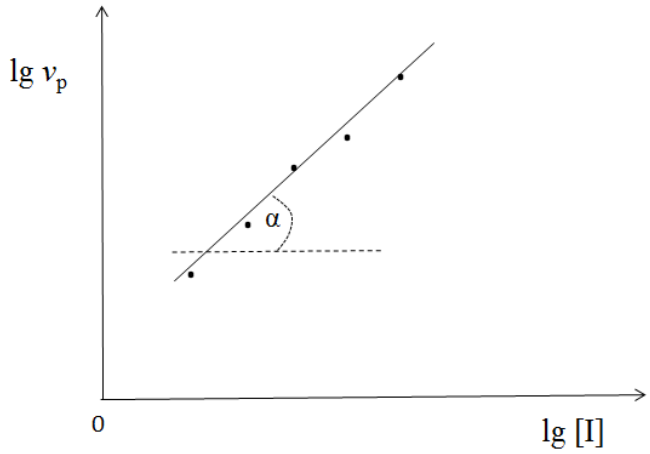

Рисунок 1- Зависимость скорости реакции от концентрации инициатора в реакционной смеси в логарифмических координатах.
Тангенс угла (α) наклона полученной зависимости равен порядку реакции по инициатору. [10]

3. Экспериментальная часть

Эксперимент проводится по данным, приведённым в таблице (табл. 1)

Таблица 1 – Условия проведения радикальной сополимеризации непредельной кислоты с неполярным сомономером

Непредельная кислота в смеси с неполярным сомономером, Массовый %	20
Концентрация азоинициатора в реакционной смеси, моль/л	0,02
	0,04
	0,06
	0,08
	0,1

Рассчитанные массы и объемы веществ, которые необходимы для проведения реакции сополимеризации, приведены в таблице (табл.2)

Таблица 2 - Массы и объемы веществ для проведения сополимеризации при различных условиях (содержание непредельной кислоты в смеси с неполярным сомономером, концентрация азоинициатора)

Содержание непредельной кислоты в смеси с неполярным сомономером, %	Концентрация азоинициатора, моль/л	Вещества	m, г	V, мл
20	0,02	Непр.к-та	0,416	0,41
		Сомономер	1,66	2,44
		Р-ль	5,15	5
		Инициатор	0,058	
20	0,04		0,0516	
20	0,06		0,0773	
20	0,08		0,1031	
20	0,1		0,1289	

Результаты экспериментов приведены в таблице (табл. 3).

Непредельная кислота в смеси с неполярным сомономером, Массовый %	Концентрация азоинициатора в реакционной смеси, моль/л									
	0,02		0,04		0,06		0,08		0,1	
	Время, ч	Выход массовый (мольный) %	Время, ч	Выход массовый (мольный) %	Время, ч	Выход массовый (мольный) %	Время, ч	Выход массовый (мольный) %	Время, ч	Выход массовый (мольный) %
20	1	-	1	1,95	1	2,47	1	3,55	1	4,11
	2	3,84	2	3,99	2	6,41	2	5,77	2	8,36
	4	7,44	4	8,12	4	7,95	4	10,35	4	13,93
	6	10,95	6	12,63	6	16,05	6	19,63	6	19,8
	8	14,53	8	17,23	8	20,36	8	24,38	8	26,96

Таблица 3 – Полученные экспериментальные данные при различных условиях (содержание непредельной кислоты в смеси с неполярным сомономером, концентрация азоинициатора) и временах реакции

Определение порядка реакции по инициатору

Для определения порядка реакции по инициатору проводилась серия экспериментов, позволяющих определить скорость реакции сополимеризации при различных концентрациях инициатора в реакционной смеси (0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 моль/л) при одинаковых концентрациях мономеров в мономерной и в реакционной смеси. Затем рассчитывалась скорость реакции для каждой концентрации инициатора в реакционной смеси.

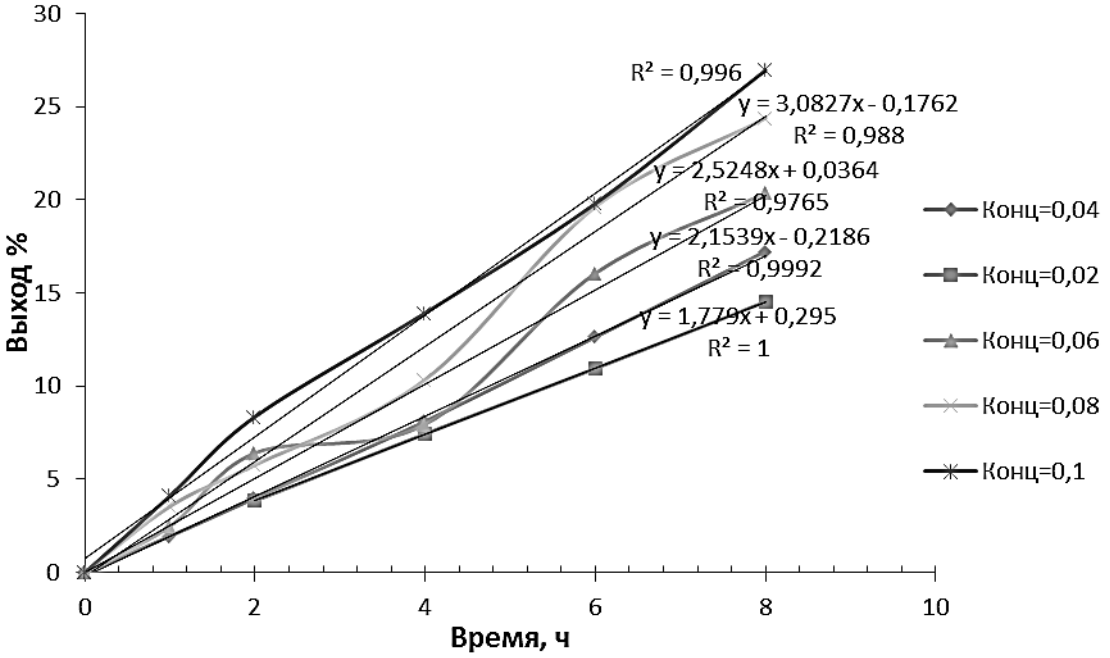

Рисунок 2- Кинетическая зависимость сополимеризации непредельной кислоты с неполярным сополимером при изменении концентрации инициатора; концентрации инициатора: ■ – 0,02 моль/л, ♦ - 0,04 моль/л, ▲ – 0,06 моль/л, х – 0,08 моль/л, ж- 0,1 моль/л.

Исходные данные приведены в таблице 1.

В результате эксперимента мы сделали вывод о том, что при увеличении концентрации инициатора в растворе увеличивается выход продукта.

Затем, рассчитав скорость реакции для каждой концентрации инициатора в реакционной смеси, строим зависимость логарифма скорости реакции сополимеризации от логарифма концентрации инициатора (рисунок 3).

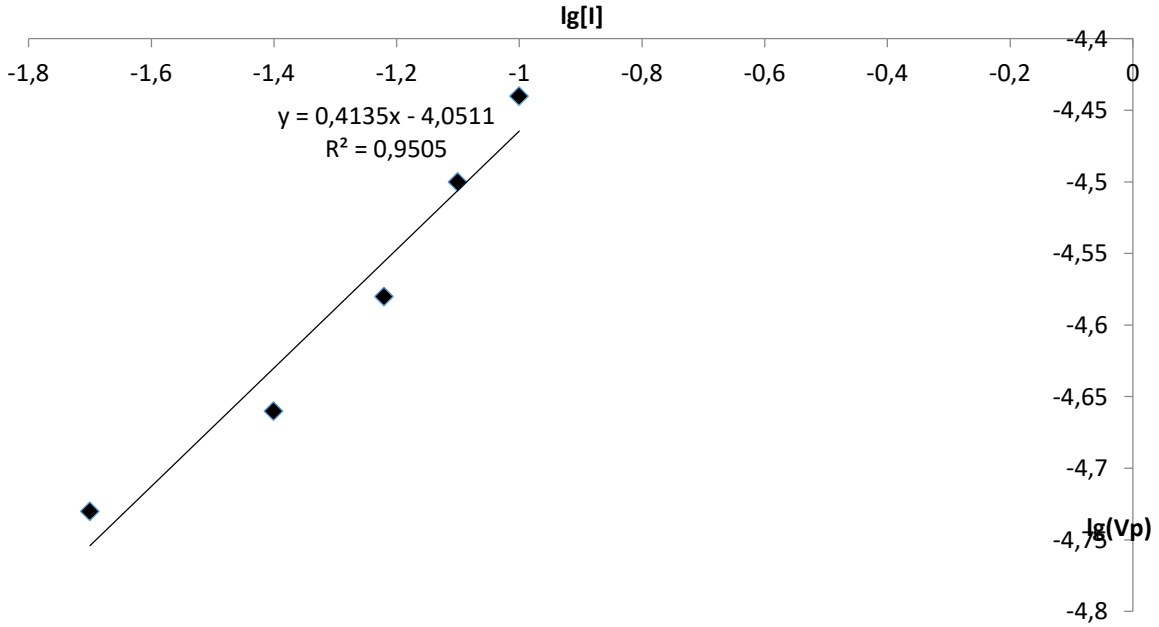

Рисунок 3- Зависимость скорости реакции от концентрации инициатора в реакционной смеси в логарифмических координатах

Тангенс угла (α) наклона полученной зависимости равен порядку реакции по инициатору:

$$tg\alpha = \frac{\lg(Vp)}{\lg[I]} = \frac{0{,}05}{0{,}12} = 0{,}42$$

Классическое уравнение полимеризации определяет значение порядка по инициатору 0,5. В нашем случае порядок по инициатору равен 0,42. Это говорит о том, что возможно протекание реакции рекомбинации и диспропорционирования с вероятностью 84% и реакции рекомбинации макрорадикала и первичного радикала с вероятностью 16%.

4.Заключение

Изучен процесс радикальной сополимеризации неполярного сомономера с непредельной кислотой, произведено исследование кинетики данной реакции в зависимости от концентрации инициатора. Максимальное значение выхода сополимера за 8 часов реакции составило 26,96% в случае концентрации инициатора 0,1 моль/л, тогда как при концентрации инициатора 0,02 моль/л – 14,53%. Это говорит о том, что выход продукта прямо пропорционален количеству инициатора в реакционной системе и времени термостатирования.

Литература

1. **Савинова М.В.** Синтез, термочувствительные и загущающие свойства гидрофобно-модифицированных водорастворимых (мет)акриловых полимеров: диссертация. - 02.00.06. - Нижний Новгород – 2019. -148 с.;
2. **Дуросова Е.Ю.** Синтез, свойства и применение анионактивных сополимеров (мет)акриловой кислоты и нитрила акриловой кислоты: диссертация. – 10.06.2004. – Ярославль – 2004;
3. **Петрунина К.П., Хризанфоров Д.Н., Балабанова Ф.Б., Самуилов Я.Д.** Синтез и исследование производных сополимера стирола и малеинового ангидрида в качестве пластификаторов для бетонных смесей // Вестник технологического университета. - Т.20, №1 – 2017. - 65 с.;
4. **Volga Bulmus, Monica Woodward, Lianne Lin, Niren Murthy, Patrick Stayton*, Allan Hoffman*** A new pH-responsive and glutathione-reactive, endosomal membrane-disruptive polymeric carrier for intracellular delivery of biomolecular drugs. // Journal of Controlled Release №93 – 2003. – 105-120 с.;
5. **Прозорова Г.Ф., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Поздняков А.С., Емельянов А.И., академик Трофимов Б.А.** Радикальная сополимеризация 1-винил-1,2,4-триазола с метакриловой кислотой. – Доклады академии наук. - Т.454, № 3 – 2014. - 298–299 с.;
6. **Тимошенко Н.В., Филатов С.Н.** Сополимеризация акрилонитрила и метакриловой кислоты в водной среде // Успехи в химии и химической технологии. – Т.15, №3 (119) – 2011. – 45 с.;
7. **Беганцова Ю.Е., Захарова О.Г., Зайцев С.Д., Ю.Д. Семчиков Ю.Д.** Сополимеризация стирола с метакриловой кислотой в Θ-растворителе. Статья. — Вестник Нижегородского университета Н.И. Лобачевского. — Серия: химия. — 2001. — №1. — С. 43-46;
8. **Каморин Д.М., Ширшин К.В., Орехов Д.В., Сивохин А.П., Садиков А.Ю., Казанцев О.А., Панина Е.А.** Радикальная сополимеризация акриловой кислоты и метоксиполиэтиленгликольметакрилата в водном растворе. Пластические массы. 2017;(1-2):6-8;
9. **Уринов У.К., Хамрокулов Ж.Б., Максумова О.С.** Синтез сополимеров N-морфолин-3-хлор-изопропилакрилата с акриловой кислотой // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2019. № 7(61). URL: http://7universum.com/ru/nature/archive/item/7483
10. **Тагер А.А.** Физико-химия полимеров. Издание 4-е, переработанное и дополненное. – М.: Научный мир, 2007;

Филатова Лада Олеговна – студентка группы ХТХ-49 ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», e-mail: nevermoreee3@yandex.ru

Научный руководитель – Комин Артем Владимирович, канд. хим. наук, доцент кафедры «Химическая технология биологически активных веществ и полимерных композитов" ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», e-mail: kominav@ ystu.ru