

UOT:678.028.296: 541.64: 546.62

**METAKRİLOİLSALİSİL TURŞUSUNUN RADİKAL
POLİMERLƏŞMƏSİ REAKSİYASININ XÜSUSİYYƏTLƏRİ****N.Ş. Rəsulzadə¹, E.Ə. İbadov¹, B.H. Babayev²**

¹AMEA Polimer Materialları İnstitutu,
AZ 5004 Sumqayıt şəh., S.Vurğun küç.124; e-mail: ibadovelvin1984@mail.ru
Azərbaycan Texnologiya Universiteti,
AZ 2011 Gəncə şəhəri, Ş.İ.Xətai pr, 103

Metakriloloilsalisil turşusunun radikal polimerləşməsi reaksiyasının sürətinə və alınan polimerlərin mol. kütləsinə monomer və inisiator qatılığının təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, monomerin qatılığının artması reaksiya sürətinin artmasına və mol. kütləsinin azalmasına səbəb olur. Alınan polimerlərin mol kütləsinin və aktivləşmə enerjisinin qiymətinin nisbətən aşağı olması ($E_a=15.4$ kkal/mol) zəncirin monomer vasitəsilə ötürülməsi reaksiyasının baş verməsini göstərir. Zəncirin monomer vasitəsilə ötürülməsi reaksiyasının sabiti hesablanmışdır ($C_m = 3.2 \cdot 10^{-3}$). Polimerin mol. kütləsi Mark-Xuvink tənliyi ilə təyin edilir. Bunun üçün tənlikdəki sabitlər hesablanmışdır ($\alpha=2$, $k=0.82$). Metakriloloilsalisil turşusunun radikal polimerləşmə reaksiyasının mexanizmi təklif olunmuşdur.

Açar sözlər: Metakriloloilsalisil turşusu, polimetakriloloilsalisil turşusu, radikal polimerləşmə reaksiyasının kinetikasi, polimerləşmə reaksiyasının aktivləşmə enerjisi.

Son onilliklər ərzində yüksək molekullu birləşmələr sahəsində elmi yeniliklər tibdə, kənd təsərrüfatında və qida sənayesində bir çox problemlərin həllində mühüm rol oynamışdır. Nəticədə zəhərsiz, yüksək aktivliyə və uzunmüddətli təsirə malik yeni polimer materialların alınması üçün bir çox texnologiyalar işlənib hazırlanmışdır. Məlum bioloji aktiv birləşmələr əsasında daha effektiv və uzun müddətli təsirə malik yeni monomerlər, polimerlər və kompozit materialların alınması sahəsində də yüksək nəticələr əldə edilmişdir [1,2].

Potensial bioloji aktivliyə malik monomerlərdən salisil turşusunun allil- və vinil efirlərinin və onlar əsasında homo və birləşmə polimerlərin alınması da aktual məsələlərdəndir. Bu sahədə ədəbiyyatda geniş

məlumat verilmişdir [3-4]. (Asetil)salisil turşusunun allil-, vinil və metakrilol kimi doymamış efirlərinin metilmetakrilat, stiro, polietilen makromonomerləri ilə radikal birləşmə polimerlərinin alınması texnologiyası işlənib hazırlanmış, alınan polimer materiallarının antibakterial xassələri öyrənilmiş, onlardan antimikrob polietilen kompozisiyalarının alınması üçün polimer əlavələr kimi istifadə olunması sahəsində tədqiqatlar aparılmışdır [5].

Məqalədə antibakterial monomer olan metakriloloilsalisil turşusunun (MST) radikal polimerləşmə reaksiyasının bəzi kinetik və termodinamik parametrləri və xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi sahəsində əldə edilmiş nəticələr və onların müzakirəsi təqdim edilir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

MST monomeri salisil turşusunun metakrilol anhidridi ilə efirləşmə reaksiyası nəticəsində əldə edilir.

MST-nin radikal polimerləşməsi şüşə ampulada, DMFA məhlulunda (1 mol/l), 0.2% benzoil peroksidi (BP) iştirakı ilə 70 °C temperaturda həyata keçirilir. Reaksiya

temperaturu və götürülmüş inisiatorun və monomerin qatılığı uyğun olaraq dəyişdirilir (cədvəl 1.). Alınan polimer məhlulu çökdürülür, bir neçə dəfə yuyulur və sabit çəki alınana kimi vakuum quruducuda qurudulur. Ağ rəngli toz şəklində olan polimetakriloloilsalisil turşusunun (PMST)

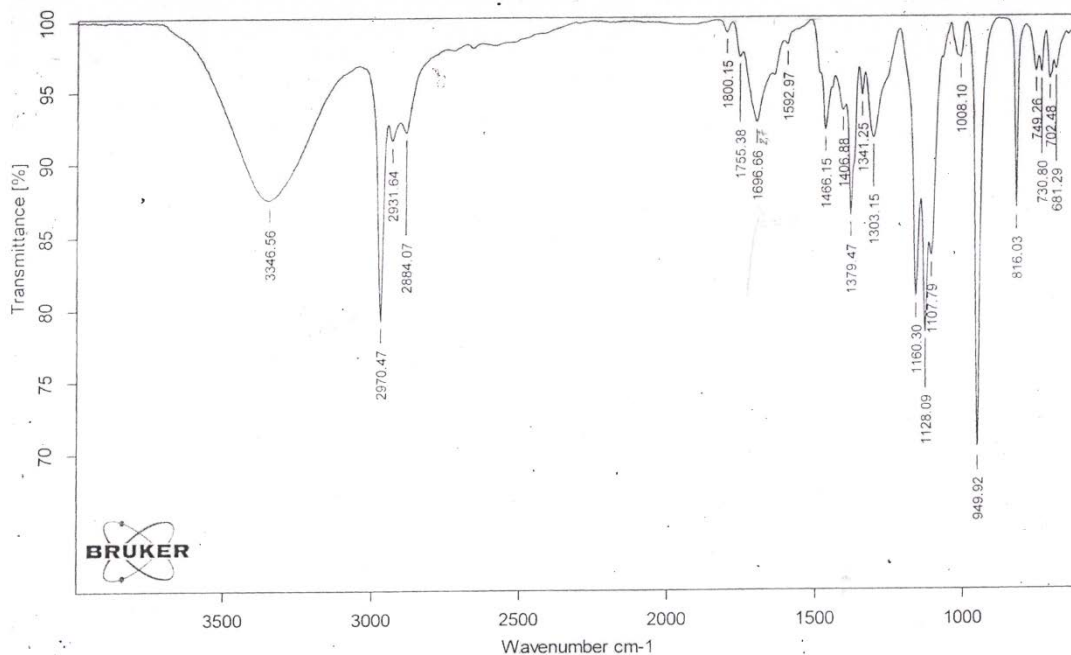
göstəriciləri aşağıdakı kimidir: $T_{gr}=142\text{ }^{\circ}\text{C}$,
xarakteristik özlülük (DMFA-da)

$[\eta]=0.32\text{ dl}/q$ aproton həlledicilərdə
(DMFA, DMSO, su, etanol) yaxşı həll olur.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Polimerlərin tərkib və quruluşu İQ-spektr və titrləmə üsulları ilə təyin edilmişdir. Polimer təbəqənin İQ-spektrində 1755 sm^{-1}

(karbonil), 681 sm^{-1} (fenil), 3346 sm^{-1} (hidroksil) zolaqlarında udulma müşahidə olunur.



Şəkil 1. PMST-nin İQ-spektri

Monomer və inisiatorun qatılıqlarının polimerləşmə reaksiyasının sürətinə və polimerləşmə dərəcəsinə təsiri öyrənilmişdir.

MST-nin benzoil peroksidi (BP) iştirakı ilə həlledici (DMFA) mühitində radikal polimerləşməsi reaksiyasında reaksiya sürətinin inisiatorun (BP) və monomerin qatılıqlarından asılılığı reaksiyanın monomərə (m) və inisiatora (n) görə tərtibini müəyyən etməyə imkan verir.

Bunun üçün 1-ci cədvəldəki nəticələrə görə (təcrübə 5-8) $\lg v = f(\lg [M])$ asılılığı əyrisi qurulur. Bu asılılığı ifadə edən düz xəttin absis oxuna meyl bucağının tangensi monomərə görə reaksiya tərtibinin qiymətinə bərabər olur.

İnisiatora görə polimerləşmə reaksiyası tərtibini təyin etmək üçün inisiatorun müxtəlif

qatılıqları ilə (təcrübə 7-10) polimerləşmə reaksiyalarının sürətləri arasındakı loqarifmik asılılıq əyrisi qurulur.

$$\lg v = f(\lg [I])$$

Alınan düz xəttin absis oxuna meyl bucağının tangensi inisiatora görə reaksiya tərtibinin qiyməti olacaqdır [6]. Reaksiyanın monomərə (m) və inisiatora (n) görə tərtibi aşağıdakı kimidir:

$$m = 1.05 \text{ və } n = 0.51.$$

Alınmış təcrübə nəticələri MST-nin radikal polimerləşmə reaksiyasının sürət tənliyini aşağıdakı şəkildə yazmağa imkan verir:

$$v = K[I]^{0.51} \cdot [M]^{1.05}$$

Cədvəl 1. Metakriloilsalisilatın (M) radikal polimerləşməsi reaksiyası sürətinin (ν) monomerin qatılığından $[M]$, inisiatorun qatılığından $[BP]$ və temperaturdan asılılığı

Təc.№	$[M]$ mol/l	$\lg[M]$	$[BP]$ mol/l	$\lg(BP)+3$	T, K	$1/T(10^{-3})$	$\nu (10^5)$ mol/l·san	$\lg k+5$
1	1.00	0	3.7	3.568	338	2.95	2.2	10.06
2	1.00	0	3.7	3.568	343	2.91	4.8	10.4
3	1.00	0	3.7	3.568	348	2.87	8.4	10.64
4	1.00	0	3.7	3.568	353	2.83	15.6	10.91
5	1.5	0.176	3.7	3.568	343	2.91	8.5	10.47
6	1.2	0.079	3.7	3.568	343	2.91	6.3	10.43
7	0.8	0.096	3.7	3.568	343	2.91	3.8	10.4
8	1.0	0	3.3	3.518	343	2.91	3.2	10.24
9	1.0	0	4.2	3.623	343	2.91	4.7	10.36
10	1.0	0	2.0	3.301	343	2.91	2.8	10.3

Cədvəldən görüldüyü kimi polimerləşmə reaksiyasının sürəti temperaturun artması ilə artır. MST-nin polimerləşməsi reaksiyasının

sürət sabitinin loqarifmasının $1/T$ -dən asılılığı ($\lg K-1/T$) qrafikindən aktivləşmə enerjisi (Arrenius düsturu ilə) hesablanmışdır:

$$\lg K = \text{const} - \frac{E}{4.57T} \quad \text{və} \quad E = 15.4 \text{ kkal./mol}$$

Polimerləşmə reaksiyasının monomera görə birtərtibli və E -nin qiymətinin nisbətən aşağı olması zəncirin monomer vasitəsilə ötürülməsi ehtimalının yüksək olmasını göstərir.

Bu ehtimalı təsdiq etmək üçün MST-nun

radikal polimerləşməsi reaksiyasında zəncirin monomer vasitəsilə ötürülməsi sabiti C_m hesablanmışdır (cədvəl 2).

Polimerləşmə dərəcəsinin (P) polimerləşmə sürətindən (ν) asılılığı qrafikindən C_m hesablanmışdır: $C_m = 3.2 \times 10^{-3}$

Cədvəl 2. Zəncirin monomer vasitəsilə ötürülməsi sabitin hesablanması üçün göstəricilər:(inisiator-BP, $T=70^\circ\text{C}$, kütlədə polimerləşmə)

№	Mol.kütləsi	\bar{P}	$\nu (10^5)$ mol/l·san
1	9000	65	2.8
2	7600	52	4.0
3	6200	43	5.5
4	5500	30	7.4

Təcrübi nəticələrin müzakirəsi üçün alınan polimerlərin mol. kütləsinin qiymətlərinin təyin olunması vacibdir. Bunun üçün polimer məhlullarının xarakteristik özlülüyünün qiymətinə əsaslanan Mark-Xuvink tənliyindən istifadə olunur :

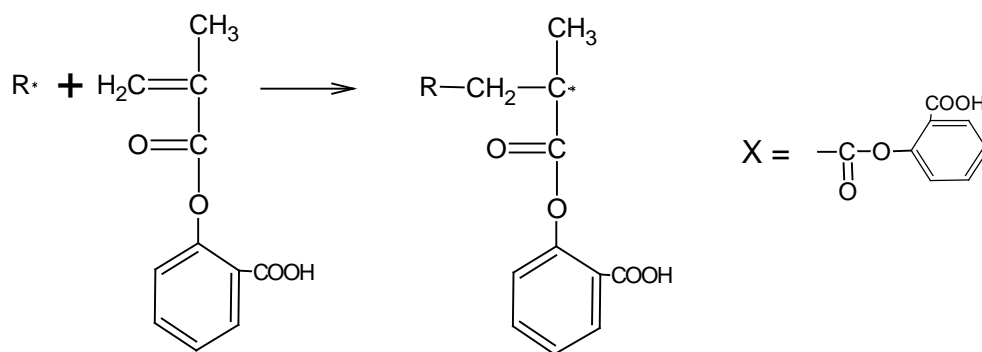
$$[\eta] = K \cdot M^\alpha$$

Tənlikdəki empirik sabitlər (K və α) aşağıdakı kimi təyin olunmuşdur. Hissəli çökdürmə yolu ilə PMST-i 5 fraksiyaya ayıraraq mol. kütlələri və xarakteristik özlülülükləri müəyyən edilmişdir.

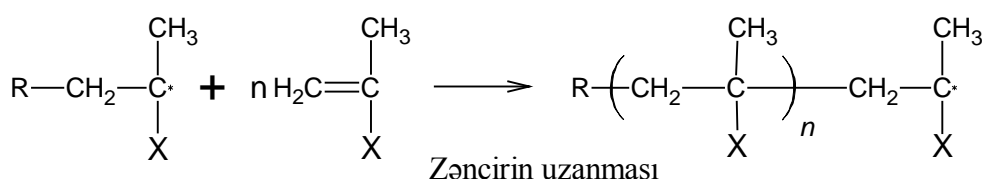
$P - [\eta]$ asılılığından istifadə edərək K və α -nın qiymətləri hesablanmışdır. PMST üçün Mark-Xuvink tənliyi aşağıdakı şəkildə yazıla bilər:

$$[\eta] = 10^{-4} [M]^{1.1}$$

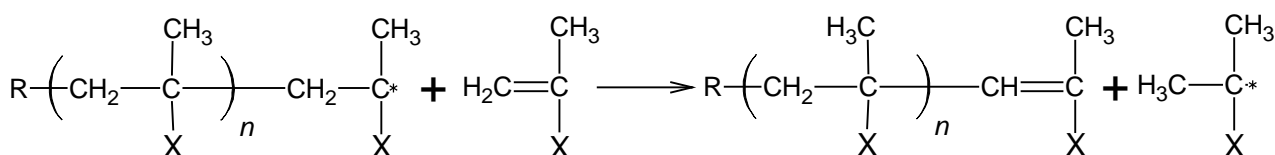
Alınmış təcrübi nəticələr MST-nin radikal polimerləşməsi reaksiyasının aşağıdakı sxem üzrə baş verməsini təsəvvür etməyə imkan verir:



Monomerin aktivləşməsi



Zəncirin uzanması



Zəncirin monomer vasitəsi ilə ötürülməsi

ƏDƏBİYYAT

1. Штильман М.И. Полимеры медико-биологического назначения. М.: Академкнига. 2006. 420 с.
2. Məmmədova S.M., Tapdıqov Ş.Z., Hübətova S.F., Səfərəliyeva S.F., Həsənova M.X., Zeynalov N.A. Poliakril turşusu əsaslı hidrogenlə doksorubisinin immobilizə olunması və şişmə qabiliyyətinin öyrənilməsi. // Kimya problemləri. 2016, № 4, səh. 377-385.
3. Донцова Э.П., Жарненкова О.А., Снежко А.Г., Узденский В.Б. Полимерные материалы с антимикробными свойствами. // Пластик, 2014, т. 131, № 1-2, с. 30-35.
4. Брель А.К., Лисина С.В. Синтез и фармакологическая активность новых производных салициловой кислоты и аспирина как потенциальных лекарственных препаратов. // Успехи современного естествознания. 2006, №1, с. 95-96.
5. Rasulzadeh N. Sh., Ibadov E.A. The Synthesis and Properties of Acrylic and Methacrylic Ether of Salicylic Acid. // International Journal of Research Studies in Science, Engineering and Technology. 2017, vol. 4, Issue 3, pp. 1-3.
6. Торопцова А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высоко-молекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, 416с.

REFERENCES

1. Stilman M.I. Polymers of medical-biological purpose. Moscow: Akademkniga Publ. 2006, 420 p.

2. Mammadova S.M., Tapdigov Sh.Z., Humbatova S.F., Safaraliyeva S.F., Hasanova M.Kh., Zeynalov N.A. Research into Hydrogel Swelling Capacity on the Basis of Polyacrylic Acid and Immobilization of Doxorubicin Thereupon. *Kimya Problemleri – Chemical Problems*. 2016, no.4, pp. 377-385. (In Azerbaijan).
3. Doncova Je.P., Zharnenkova O.A., Snezhko A.G., Uzdenskiy V.B. Polymer materials with antimicrobial properties. *Plastiks*. 2014, vol. 131, no. 1-2, pp. 30-35. (In Russian).
4. Brel A.K., Lisina S.V. Synthesis and pharmaceutical activity of new derivatives of salicylic acid and aspirin as potential medical preparation. *Uspehi sovremennogo estestvoznaniya - Advances in current natural sciences*. 2006, no. 1, pp. 95-96. (In Russian).
5. Rasulzadeh N. Sh., Ibadov E.A. The Synthesis and Properties of Acrylic and Methacrylic Ether of Salicylic Acid. *International Journal of Research Studies in Science, Engineering and Technology*. 2017, vol. 4, no. 3, pp. 1-3.
7. Toropcova A.M., Belogorodskaja K.V., Bondarenko V.M. Laboratory practical work for chemistry and technology of high-molecular compounds. Leningrad: Himiya Publ., 1972, 416 p.

FEATURES OF RADICAL POLYMERIZATION OF METHACRYLOYLSALICYLIC ACID

N.Sh. Rasulzadeh¹, E.A. Ibadov¹, B.H. Babayev²

¹*Institute of Polymer Materials*

S.Vurgun Str., 124, Sumgait AZ5004, Azerbaijan Republic; e-mail: ibadovelvin1984@mail.ru

²*Azerbaijan Technological University*

AZ 2011 Gəncə şəhəri, Ş.İ.Xətai pr, 103

Hətai ave., 103, AZ 2011, Ganja, Azerbaijan

Received 02.07.2017.

The influence of monomer and initiator concentration on the reaction rate and molecular mass under radical polymerization of methacryloylsalicylic acid has been studied. It found that as the monomer and initiator concentration rises, the rate of polymerization reaction grows together with drop in molecular mass. Obtaining of polymers with comparatively low molecular mass and the value of activation energy ($E_a=15.4$ kkal/mol) is indicative of the reaction of chain transfer via monomer ($C_m=3.2 \times 10^{-3}$). Molecular mass of polymers is defined by viscosimetric method through the use of Mark-Huvinik equation. With that end in view, coefficients ($\alpha = 2$, $k = 0.82$) of the given equation for polymethacryloylsalicylic acid. Mechanism of radical polymerization of the monomer in question was suggested.

Key words: *methacryloylsalicylic acid, polymethacryloylsalicylic acid, kinetics of radical polymerization reactions, activation energy of polymerization reaction.*

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Н.Ш. Расулзаде¹, Е.А. Ибадов¹, Б.Г. Бабаев²

¹*Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана
AZ 5004 Сумгайыт, ул С. Вургуна, 124; e-mail: ibadovelvin1984@mail.ru*

²*Азербайджанский технологический университет
AZ 2011 Генджа, пр. Шах Исмаил Хатаи, 103*

Изучено влияние концентрации мономера и инициатора на скорость реакции и мол. массу при радикальной полимеризации метакрилоилсалициловой кислоты. Установлено, что с повышением концентрации мономера и инициатора увеличивается скорость реакции полимеризации, одновременно в обоих случаях наблюдается уменьшение мол.массы. Получение полимеров со сравнительно низкой мол.массой и величиной энергии активации ($E_a=15.4$ ккал/моль) указывает на передачу цепи через мономер ($C_m=3.2 \times 10^{-3}$). Мол.массы полимеров определены вискозиметрическим методом, используя уравнение Марка-Хувинка. С этой целью вычислены коэффициенты ($\alpha=2$, $k=0.82$) данного уравнения для полиметакрилоилсалициловой кислоты. Предложен механизм радикальной полимеризации исследуемого мономера.

Ключевые слова: метакрилоилсалициловая кислота, полиметакрилоилсалициловая кислота, кинетика радикальной полимеризации, энергия активации реакции полимеризации

Redaksiyaya daxil olub 02.07.2017.