www.wordlyknowledge.uz Volume: 1, Issue: 2, 2023

ИЗУЧЕНИЕ СУСПЕНЗИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА С ГЕКСАГИДРО-1,3,5-ТРИАКРИЛИЛТРИАЗИНОМ

Мирхамитова Дилором Худайбердиевна
доктор химических наук,
профессор кафедры «Химическая технология», Алмалыкский филиал Ташкентского Государственного технического университета, Республика Узбекистан, г.Алмалык.
Азизова Холида Муминовна
докторант, Националный университет Узбекистана,
100174, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Университетская, д. 4

Жадилова Дилнавоз Абдулазазовна
Студент кафедры «Химическая технология», Алмалыкский филиал Ташкентского Государственного технического университета, Республика Узбекистан, г.Алмалык.

Аннотация :Высококачественные ионобменные материалы, в основном, получены сополимеризацией гидрофобных мономеров, диспергированных в водной среде, с последующим введением в звенья полимера ионогенных групп путем химических превращений. В этом отношении сополимеризация акрилонитрила с малыми количествами многофункциональных мономеров представляет особый интерес, поскольку акрилонитрил частично растворяется в воде и имеет полярную группу, а эти свойства должны отразится как на процессе формирования полимерно-мономерных частиц, так и на кинетике сополимеризации.

Для полученных сшитых гранулированных сополимеров на основе АН с целью их дальнейшей химической модификации и получения ионообменных смоль была проведена суспензионная сополимеризация АН с гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазином (ГТТ).

Для стабилизации капель мономеров использован крахмал. В качестве инициатора использовали ДАК. Кинетические исследования реакции проводили весовым методом.

Ключевые слова: сополимеризация, порообразователь, стабилизатор, порядко реакции

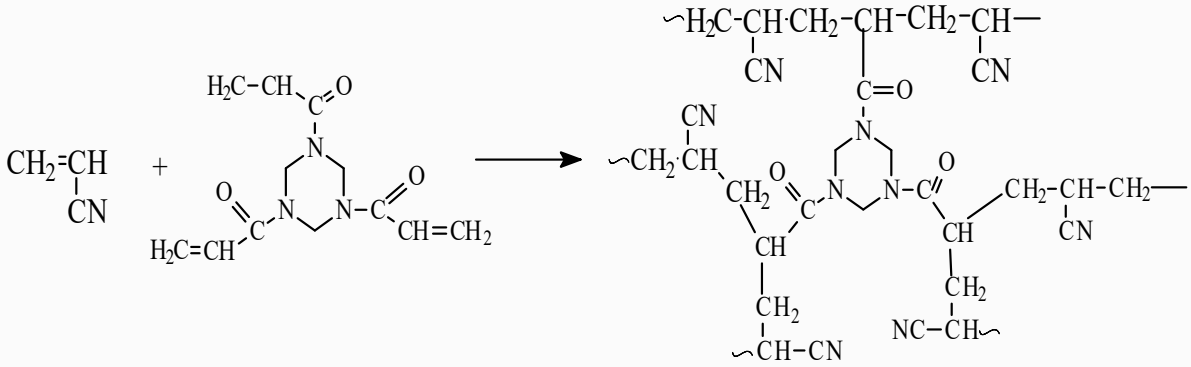
ВВЕДЕНИЕ

Сополимеризацию акрилонитрила со сшивающим агентом гексагидро-1,3,5-триакрилитриазином (ГТТ) осуществляли суспензионным методом в присутствии динитрил-азо-изомасляной кислоты в качестве инициатора (до 1 масс.% от массы смеси мономеров), стабилизатор-водорастворимый крахмал, при температуре 343 К в среде насыщенного водного раствора NaCl (дисперсионная среда), при комнатной температуре, скорость вращения мешалки 327-350 об/мин, продолжительность реакции до 5 часов.

Гранулированный сополимер не растворяется в растворителях полиакрилонитрила, что свидетельствует о наличии сшитой структуры.

Структуру образовавшего сополимера между реагирующими компонентами можно схематически иллюстрировать следующим образом:

www.wordlyknowledge.uz Volume: 1, Issue: 2, 2023



В ИК-спектре сополимера обнаружены следующие частоты поглощения 2240 $см^{-1}$ – валентное колебание нитрильной группы (γ_{CN}), 1647 $см^{-1}$ – валентное колебание карбоксила амидной группы ($\gamma_{C=O}$), 1445 $см^{-1}$ – деформационное колебание CH_2 – группы (γ_{CH2}), 2924 $см^{-1}$ – асимметричное валентное колебание метиловой группы.

Как известно, процесс сополимеризации зависит от реакционной способности реагирующих мономеров, что и определяет макромолекулярную структуру продукта. При изучении влияния состава исходной мономерной смеси на выход сополимера содержание ГТТ в мономерной смеси составляло 5 моль.%, концентрация порообразователя толуола 30% от массы смеси мономеров. После завершения реакции сополимеры отмывали теплой дистиллированной водой и сушили до постоянной массы при 343К.

Результаты изучения влияния соотношения мономеров АН и ГТТ на сополимеризацию приведены в таблице 1.

Из табл.1 выдно что с увеличением содержания ГТТ выход сополимера увеличивается, что свидетельствует о высокой реакционной способности сшивающего агента в данной системе.

Таблица 1

Зависимость выхода сополимера АН:ГТТ от содержания ГТТ

Содержание ГТТ, масс.%	Выход сополимера, %
1	18,06
2	24,5
3	35,56
4	48,0
5	58,3

Для изучения влияния продолжительности реакции на процесс сополимеризации реакцию проводили суспензионным методом, используя ДАК, в качестве инициатора. Дисперсионной средой служил 1%-ный водный раствор крахмала. Объемное соотношение между диспергируемой смесью и дисперсионной средой (водный модуль) равнялось 1:4. Полученные по изучению влияния продолжительности реакции сополимеризации на выход продукта приведены на рис.2.

www.wordlyknowledge.uz Volume: 1, Issue: 2, 2023

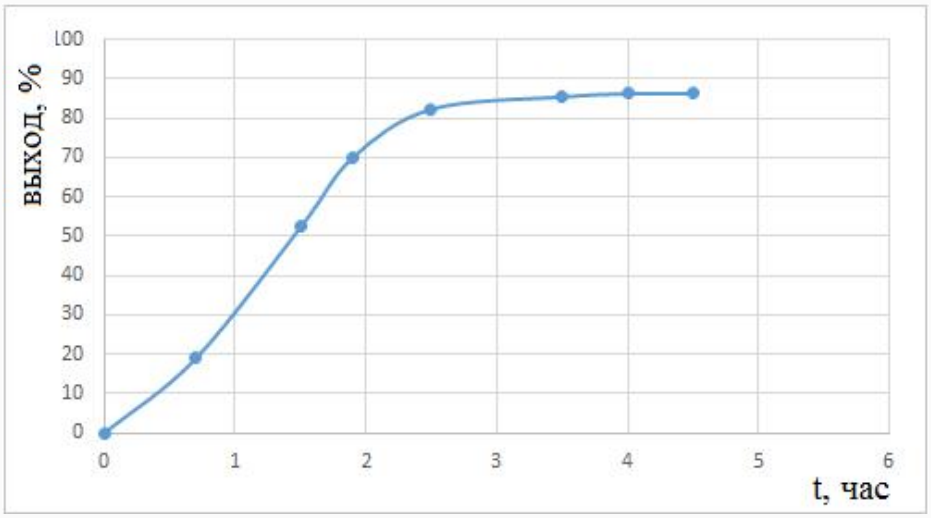


Рис. 2. Зависимость выхода сополимера от продолжительности реакции. Условия реакции: ч=0,5-3,0 час, Т=343К, V=37-350 об/мин, [I]=1 масс.%.

Из представленных данных рис. 2 видно, что выход сополимера достигает 86,2%, в зависимости от условий реакции. Получены гранулы сополимера в виде сферических белых шариков.

Для изучения влияния концентрации инициатора на скорость реакции сополимеризации АН с ГТТ реакцию проводили при различных концентрациях инициатора ДАК. Сополимеризацию АН с ГТТ изучали при температуре 343К в течение 1 часа. Соотношение мономеров АН:ГТТ составляло 95,0:5,0 моль.%.

Концентрация инициатора изменялось в интервале 0,5-1,5 масс.%. Полученные экспериментальные данные по зависимости выхода сополимера от концентрации инициатора отражены на рис.3. Как видно из рис.3 выход сополимера составляет 25; 38; 49; 58 и 59,1%, т.е. с увеличением концентрации активных центров – радикалов возрастает и число растущих целей в полимере.

Для определения порядка реакции по инициатору «n» реакцию проводили в течении 1 часа при содержании 5 моль.% ГТТ, (рис.3).

Из логарифмической зависимости скорости сополимеризации от концентрации ДАК рассчитывали порядок реакции по концентрации инициатора «n», что составляет 0,7. Это соответствует обычным закономерностям радикальной полимеризации в условиях гетерофазной полимеризации.

Толуол является одним из основных факторов сополимеризации мономеров, проводимых в эмульсии и оказывает влияние на выход продукта, размер частиц, стабильность и т.д.

С целью изучения влияния количества толуола на порообразование реакцию сополимеризации проводили в течение 1 часа при соотношении АН:ГТТ= 95,0:5,0 моль.%. концентрация инициатора составляла 1% от веса смеси мономеров. Концентрацию толуола варьировали от 0,3 мл до 1,5 мл. полученные данные по изучению влияния концентрации толуола приведены на рис.3. Как видно из рис.3 изменение концентрации толуола от 0,3 мл до 1,5 мл не оказывает существенного влияния на выход сополимера.

www.wordlyknowledge.uz Volume: 1, Issue: 2, 2023

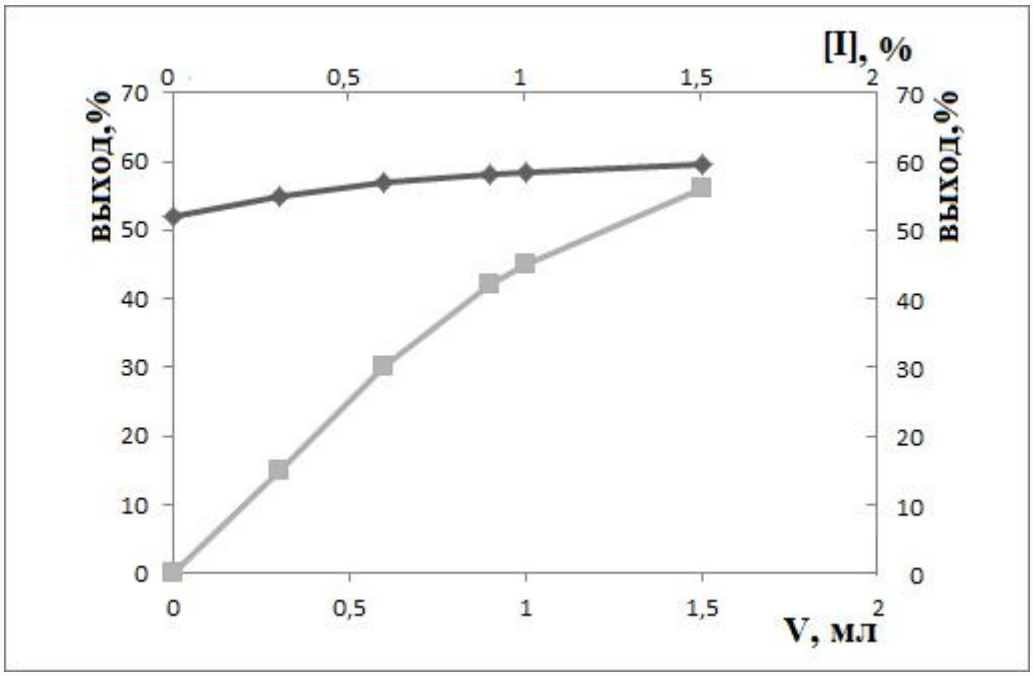


Рис.3. Зависимость выхода сополимера от концентрации инициатора и толуола. Условия реакции: τ=1 час, Т=343К, V=327-350 об/мин, [I]=1 масс.%.

Для изучения влияния температуры на скорость реакции сополимеризации АН:ГТТ реакцию проводили при 338-353К, концентрация ДАК составляла 1% от массы смеси мономеров. Данные полученные по изучению влияния температуры на реакцию сополимеризации представлены на рис 4.

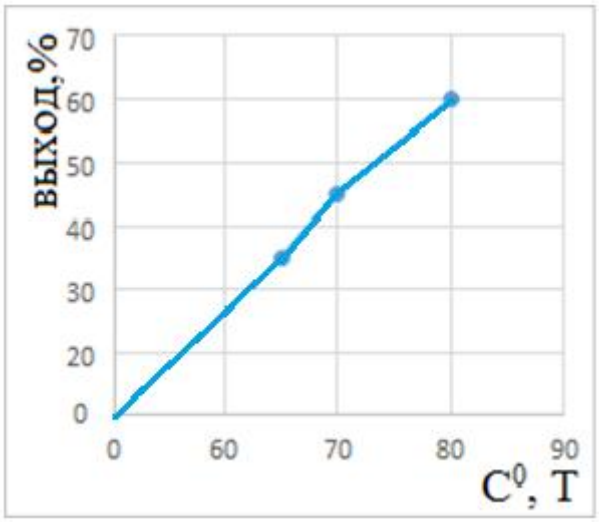


Рис.4. Зависимость выхода сополимера от температуры. Условия реакции: τ=1 час, Т=343К, V=327-350 об/мин, [I]=1 масс.%.

Как видно, из приведенных данных рис.4, выход сополимера и скорость реакции возрастают с повышением температуры и значение суммарной энергии активации сополимеризации рассчитанное, на основании логарифмической зависимости скорости

www.wordlyknowledge.uz Volume: 1, Issue: 2, 2023

полимеризации от $\left[\frac{1}{T}\right]$, составляло 12,8 кДж/моль, что согласуется с закономерностями обычной радикальной полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ергожин Е.Е., Таусарова Б.Р., Ашкеева Р.К., Тугелбаева Л.М. Исследование комплексообразующей способности ионитов с различными группами по отношению к ионам некоторых тяжелых и переходных металлов // Вестник КазНУ. – 2013. - № 1 (69). – с. 84-89.
2. Зильберман Е.Н. реакции нитрилов. – М.: Химия, 1972. – 448 с.
3. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М., Мусаев У.Н. Модификации сополимеров акрилонитрила с целью получения гранулированных сорбентов // Вестник НУУз. –2005. - № 4. – с. 36-38.
4. Салдадзе К.М., Копылова – Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). – М.: Химия, 1980. – 336 с.
5. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М., Рамазанов А.Х. Исследование процесса сорбции ионов меди новым комплекситомна основе АН // Универсум. – 2016. - № 8 (26)
6. Polina Tereschuk, Juarez L.F. Da Silva. Ethanol and water adsorption on close-packed 3d, 4d, and 5d transition – metal surfaces: a density functional investigation with van der Waals correction // J. Phys. Chem. C. – 2012. Vol. 116/ - P. 24695 – 24705.doi:10.1021/jp308870d