ISSN 2181-371X
SJIF: 5.305 VOLUME 4 ISSUE 31
INNOVATIONS IN TECHNOLOGY AND SCIENCE EDUCATION

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРНЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ N,N —ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ЭФИРОВ ХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Абдураимов Бахтияр Мавлянович,
Кандидат химических наук, доцент кафедры Химической технологии переработки нефти и газа Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент,
Исмаилов Бобурбек Махмуджанович,
д-р филос. (PhD) в обл. техн. наук, доцент кафедры Химической технологии переработки нефти и газа, и доцент отдела совместных образовательных программ Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент,
Уразов Фируз Бахтияр угли
Преподаватель кафедры Химической технологии переработки нефти и газа Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
Йулдашов Жавохир Зиядулло угли
Магистрант кафедры Химической технологии переработки нефти и газа Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Аннотация. *В статье приводятся результаты кинетических исследований сополимеризации мономерных четвертичных солей на основе N,N-диметиламиноэтилметакрилата и эфиров хлоруксусной кислоты с акрилонитрилом в присутствии инициатора радикальной полимерезации – динитрила азобисизомасляной кислоты.*

В результате экспериментальных данных определены кинетические параметры констант сополимеризации, факторы активности и полярности мономеров и показано, что при сополимеризации синтезированных солей с акрилонитрилом образуются сополимери, обогащенные звеньями мономерных солей, что обусловлено их большей полярностью по сравнению с акрилонитрилом.

Abstract.*The article presents results of kinetic studies of copolymerization of monomeric quaternary salts based on N, N-dimethylaminoethylmethacrylate and chloroacetate acid esters with acrylonitrile in the presence of the initiator of radical polymerization - dinitrile of azobisisobutyric acid.*

As a result of experimental data, kinetic parameters of copolymerization constants, activity factors and polarity of monomers are determined, and it is shown that copolymerization of synthesized salts with acrylonitrile produces copolymers

enriched with monomer salt links, which is due to their greater polarity compared to acrylonitrile.

Ключевые слова: *Сополимеризация, мономер, четвертичная соль, инициатор, N,N-диметиламиноэтилметакрилат, эфиры хлоруксусной кислоты, константы сополимеризации, факторы активности и полярности.*

Keywords: *Copolymerization; monomers; quaternary salt; initiator; N, N-dimethylaminoethylmethacrylate; chloroacetate acid ether; copolymerization constants; activity and polarity factors.*

ВВЕДЕНИЕ.

Особый интрес представляет исследование сополимеризации реакционноактивных мономеров с различными винильными мономерами, что придает сополимерам ряд ценных свойств.

ЛИТЕРАТУРА И МЕТОДОЛОГИЯ.

Нами получены и исследованы сополимеры на основе мономерных солей ДМАЭМА · ЭЭХУК и ДМАЭМА · ДЭХУК с акрилонитрилом. Выбор в качестве сомономера акрилонитрила обусловливается тем, что этот мономер является доступным и ценным, его полимеры и сополимеры находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства [1, 2, 4, 10-11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризацию солей ДМАЭМА · ЭЭХУК и ДМАЭМА · ДЭХУК с акрилонитрилом проводли при сравнительно низких температурах (30—50 °С) в присутствии радикального инициатора ДАК, в среде ДМСО [3]. Эксприментально установлено, что сополимеризация мономерных солей ДМАЭМА · ЭЭХУК и ДМАЭМА · ДЭХУК с акрилонитрилом как их полимеризация имеет радикальную природу и не протекает в отсутствии в системе инициатора.

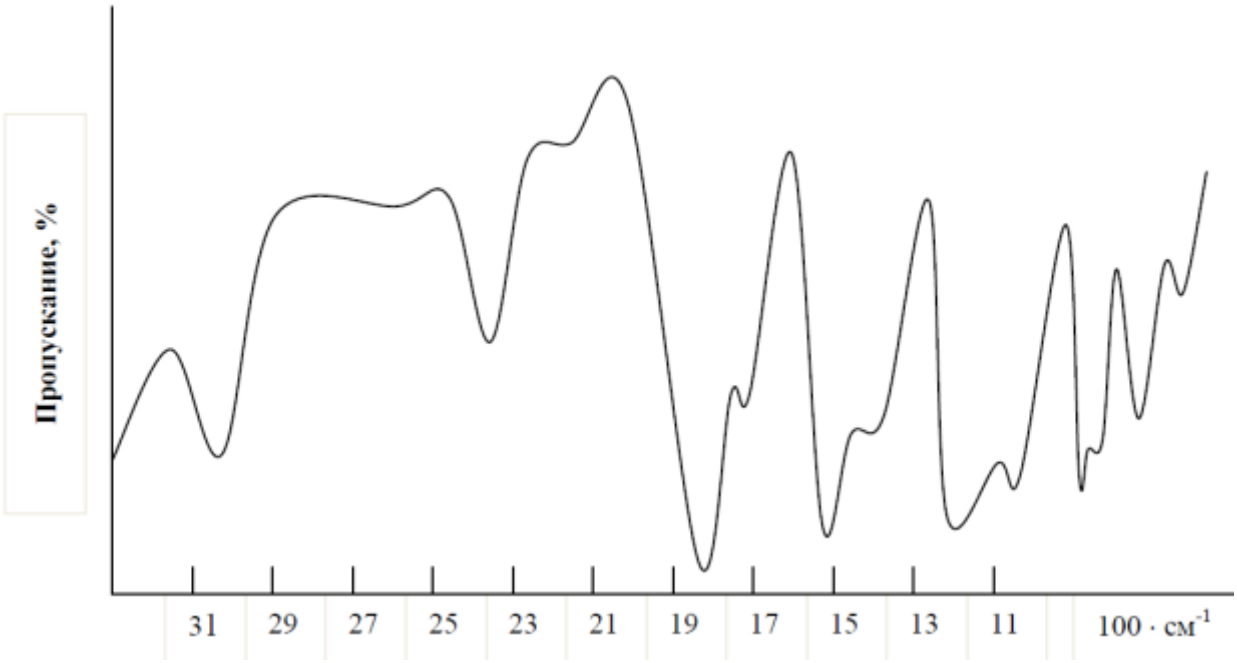


Рисунок 1. ИК-спектр сополимера ДМАЭМА×ЭЭХУК + акрилонитрил

Структура синтезированных сополимеров доказаны ИК - спектроскопией (рис.1,2), результатами элементного анализа, а также потенциометрическим титрованием. В ИК - спектрах сополимеров наблюдается полоса поглошения в области 1100 - 1285см$^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям сложноэфирной группы (-C-O-C-) и полоса поглошения в области 2260 см$^{-1}$, характерная для нитрильной гуруппы (C≡N) акрилонитрила. Исчезновение полосы поглощения в области 1600—1680 см$^{-1}$, наиболее характерной для двойных связей винильных групп, отмечает образование полимерных цепей за счет двойных связей винильных гурупп мономерных солей и акрилонитрила.

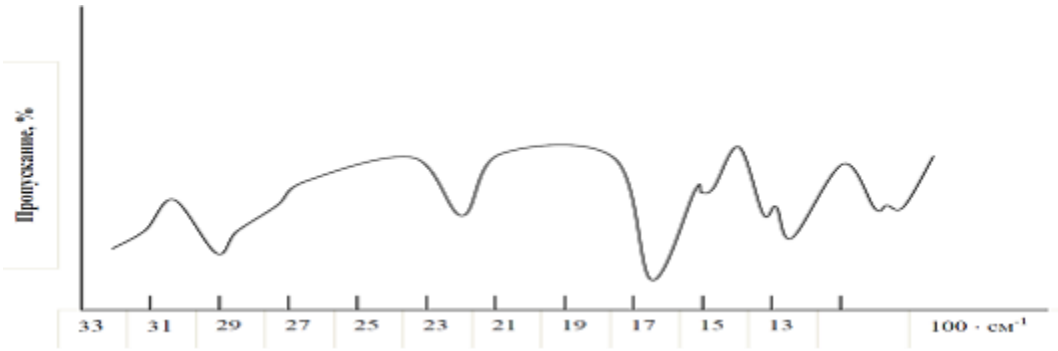


Рисунок 2. ИК-спектр сополимера ДМАЭМА×ДЭХУК + акрилонитрил

Как известно, акрилонитрил характеризуется высокой полимеризующейся способностью. С этой точки зрения важнейщие характеристики и процесса, и продуктов сополимеризации сильно зависят от состава исходной смеси сомономеров.

С целью определения влияния состава исходной смеси мономеров на состав сополимеров, сополимеризацию проводили при различных соотношения сомономеров (табл.1.). Состав сополимеров определяли по содержанию хлора.

Таблица 1.

Влияние исходного соотношения мономеров на состав сополимеров ДМАЭМА·ЭЭХУК и ДМАЭМА ×ДЭХУК с акрилонитрилом

Исходное соотношение, моль %		**Выход %**	**Содерж. хлора %**	**Состав сополимера, моль %**	
M_1	**M_2**			**M_1**	**M_2**
Сополимер ДМАЭМА·ЭЭХУК + акрилонитрил					
10	90	11,2	7,1	20	80
30	70	15,1	9,2	33	67
50	50	19,7	9,9	40	60
70	30	25,6	10,7	50	50
90	10	30,9	12,1	77	23
Сополимер ДМАЭМА · ДЭХУК + акрилонитрил					
10	90	10,2	7,0	17	83
30	70	16,3	7,2	49	51
50	50	20,1	7,6	55	45
70	30	25,5	7,8	63	37
90	10	31,2	8,0	88	12

Как видно из таблицы, с повышением концентрации в исходной смеси мономерных солей ДМАЭМА·ЭЭХУК и ДМАЭМА·ДЭХУК выход сополимера увеличивается.

Характер графической зависимости состава сополимеров от исходного соотношения сомономеров показал наличия азеотропа для обеих систем:

ДМАЭМА·ЭЭХУК с акрилонитрилом 35:65 моль% и ДМАЭМА·ДЭХУК с акрилонитрилом –55:45 моль % (рис 3).

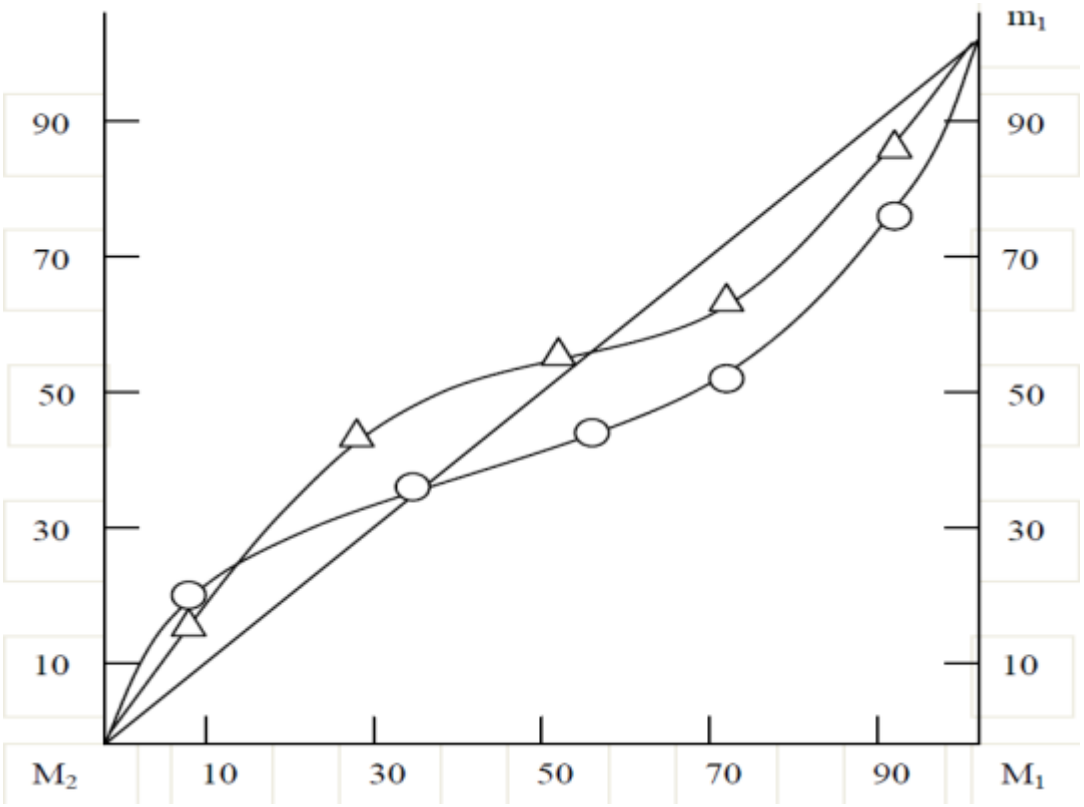


Рисунок 3. Зависимость состава сополимера от соотношения исходных мономеров: 1-ДМАЭМА· ЭЭХУК + АН, 2- ДМАЭМА·ДЭХУК + АН [ДАК] =0,01 моль/л, = 40 ^{0}C, M_2-акрилонитрил

Константы сополимеризации для этих пар мономеров расчитали методим Езриелова-Брохина, результаты которых приведены в табл.2.

По уравниею Алфрея – Прайса рассчитывали факторы полярности и активности. Эти значения для акрилнонитрила взяли из споровачных данных [4, 7-8].

Таблица 2.

Константы сополимеризации, факторы активности и полярности для сомономеров ДМАЭМА·ЭЭХУК с АН и ДМАЭМА·ДЭХУК с АН

r_1	r_2	$1/r_1$	$1/r_2$	$r_1 \cdot r_2$	Q_1	e_1	Q_2	e_2
Сополимер ДМАЭМА· ЭЭХУК + акрилонитрил								
0,38	0,22	4,55	2,63	0,08	10,40	0,77	0,66	1,20
Сополимер ДМАЭМА · ДЭХУК + акрилониткил								
0,68	0,47	1,47	2,13	0,32	4,50	2,27	0,60	1,20

Вычисленные значения констант сополимеризации показывают, что большую активность при сополимерезации проявляет соль ДМАЭМА·ДЭХУК (r_1 =0,68) по сравнению с ДМАЭМА·ЭЭХУК (r_1 =0,38). Найденные значения констант сополимеризации солей близки к значению акрилонитрила (r_2 =0,47). Это свидетельствует о том, что макрорадикал оканчивающийся звеном соли, взаимодействует как с акрилонитрилом, так и со своим мономером, чем объясняется мономеров к чередованию ($r_1 \cdot r_2 < 1$).

На основе найденных значений полярности радикала *e* для ДМАЭМА ·ЭЭХУК и ДМАЭМА·ЭЭХУК можно сказать, что с увеличением длины алкильного радикала эфирной части соли замешается полярность двойной связи от 2,77 (ДМАЭМА·ЭЭХУК) до 2,27 (ДМАЭМА·ДЭХУК). Удельная активность, являющаяся мерой резонансной стабилизации, также снижается с 10,4 до 4,5 соответственно.

Вероятность образования каждой связи в макромолекуле определяется удельным весом соответствующей элементарной реакции в общей скорости процессов роста цепи.

Исходя из найденных значений констант со полимеризации системы по формулам Уолла и Медведева [5-6, 9] вычисляли распределение звеньев сомономеров в макромолекуле, что позволило определить количество (в моль %) возможных связей звеньев сополимера полученного сополимеризацией ДМАЭМА·ЭЭХУК с акрилонитрилом и ДМАЭМА·ДЭХУК с акрилонитрилом, при различном исходном соотношении мономеров (табл.3)

Таблица 3.

Распределение звеньев ДМАЭМА·ЭЭХУК (M_1) - акрилонитрил (M_2) и ДМАЭМА·ДЭХУК (M_1) - акрилонитрил (M_2) в макромолекулах сопополимеров

Состав сополимера, моль %		Содержание связей различного типа в сополимере (f) мол %				Средняя дилина звеньев сополимера	
M_1	M_2	fm_1-fm_1	$fm_1 - fm_2$	$fm_2 - fm_1$	$fm_2 - fm_1$	L_1	L_2
1	2	3	4	5	6	7	8
Сополимер ДМАЭМА· ЭЭХУК + акрилонитрил							
20	80	1,53	27,97	27,97	42,0	1,05	2,52
33	67	3,76	34,72	34,72	26,8	1,10	1,77
40	60	5,39	36,80	36,80	20,8	1,14	1,57
50	50	8,46	38,46	38,46	14,6	1,22	1,38
77	23	25,25	35,08	35,08	3,9	1,73	1,11
Сополимер ДМАЭМА· ДЭХУК + акрилонитрил							
17	83	3,14	22,55	22,55	51,7	1,13	3,29
49	51	20,79	31,82	31,82	13,5	1,65	1,48
55	45	21,84	31,09	31,09	11,9	1,83	1,38
63	37	33,75	29,12	29,12	8,0	2,15	1,27
88	12	70,72	14,18	14,18	0,9	5,98	1,26

Как видно из таблицы, наибольшая вероятность чередования звеньев в системах ДМАЭМА ЭЭХУК –АН и ДМАЭМА ·ДЭХУК –АН наблюдается при равных мольных соотношениях исходных сомономеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных следований установлено, что при сополимеризации ДМАЭМА·ЭЭХУК с акрилонитрилом образуются сополимеры, обогащенные звеньями мономерных солей, что обусловлено их большей полярностью по сравнению с акрилонитрилом.

Использованные литературы:

1. Холбоев Ю.Х., Махсумов А.Г., Исмаилов Б.М. Исследование в области синтеза п-метил-азо непредельного α-нафтола и его применение // “INNOVATIONS IN TECHNOLOGY AND SCIENCE EDUCATION” ☑SJIF (2023)-5,305 (http://sjifactor.com/passport.php?id=22367). Volume 2 Issue 9, APRIL 2023 – P.668-674.
2. Пакшвер А.В., Геллер Б.Е. Химия и технология производства волокна нитрон. – М.: Госхимиздат. 1980. – 148 с.
3. Makhsumov A., Holboyev Y., Valeeva N., Ismailov B., Askarov I. Synthesis of 1-nicotinoylo-3-(meta-nitrophenyl)-thiourea derivatives with anti-inflammatory activity // J. E3S Web of Conferences, EDP Sciences 434, ICECAE 2023, p. 02032.
4. Кирпичников Г.А., Аверхо-Антович Л.А. Химия и технология синтетических каучуков. – Л.: Химия,1981. -527 с.

5. Липатов В.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М. Справочник по химии полимеров. – Киев: Наукова думка. 1984, -536 с.
6. Мартынова Т.В., Артамонова И.В., Годунов Е.Б. Практикум по курсу общей химии. М.: изд. Юрайт, 2019,-368 с.
7. Дерябина Г.И. Сополимеризация: учебное пособие. Изд. Самарский университет 2013, 48 с.
8. Shomurodov A.I., Ismailov B.M., Maxsumov A.G. Mannix reaksiyasi asosida monokarbon kislota propargil efirlarini piperidin bilan o‘zaro ta’sirlashuv reaksiyalari // “INNOVATIONS IN TECHNOLOGY AND SCIENCE EDUCATION 2-tom 9-soni ISSN 2181-371X ✔SJIF (2023)-5,305. Volume 2 Issue 9, APRIL 2023 – P.765-772.
9. Абдураимов Б.М., Исмаилов Б.М., Умаров Ш.Э.Полимерные добавки для упрочнения фарфоровой массы // J.: “INNOVATIONS IN TECHNOLOGY AND SCIENCE EDUCATION ✔SJIF (2023)-5,305 (http://sjifactor.com/passport.php?id=22367). Volume 3 Issue 20, March 2024 – P.157-165. https://doi.org/10.5281/zenodo.10969858
10. E.Mashayev, B.Ismailov, J.Ergashev, Sh.Omonov, A. Makhsumov. Research of N,N′-hexamethylene bis-[(o-cresolyl)-carbamate] in international chemicals databases // INTERNATIONAL CHEMICALS DATABASES. B INTERNATIONAL BULLETIN OF APPLIED SCIENCE AND TECHNOLOGY UIF=8.2 SJIF=5.955, IBAST ISSN: 2750-3402 (T. 3, Выпуск 11, cc. 397–401). https://doi.org/10.5281/zenodo.10209951
11. Mashayev E, Azamatov U, Maxsumov A, Ismailov B. **Synthesis and Study of Reducing the Corrosive Activity of Motor Fuels Using Additives of the MEE Series // AMERICAN Journal of Engineering, Mechanics and Architecture Volume 01, Issue 10, 2023, PP.75-78. ISSN (E): 2993-2637** https://grnjournal.us/index.php/AJEMA/article/view/1879