

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

Абдураимов Бахтиёр Мавлянович

*канд. тех. наук., доцент Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: abduraimov@mail*

Хандамов Даврон Абдикадирович

*канд. хим. наук., доцент Ташкентского химико-технологического института,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: ikramov2003@list.ru*

INVESTIGATION OF COPOLYMERIZATION OF MONOMERS SALTS BASED ON N,N- DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE AND CHLOROACETIC ACID ESTERS WITH ACRYLONITRILE

Bakhtiyor Abduraimov

*Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

Davron Handamov

*Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Tashkent Chemical-Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

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 полимеризации – 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 сополимеры, 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.

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

Нами получены и исследованы сополимеры на основе мономерных солей ДМАЭМА·ЭЭХУК и ДМАЭМА·ДЭХУК с акрилонитрилом. Выбор в

качестве сомономера акрилонитрила обуславливается тем, что этот мономер является доступным и ценным, его полимеры и сополимеры находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства [1, 148 с, 2, 527 с].

Сополимеризацию солей ДМАЭМА·ЭЭХУК и ДМАЭМА·ДЭХУК с акрилонитрилом проводили при сравнительно низких температурах (30—50 °С) в присутствии радикального инициатора ДАК, в среде ДМСО. Экспериментально установлено, что

сополимеризация мономерных солей ДМАЭМА·ЭЭХУК и ДМАЭМА·ДЭХУК с акрилонитрилом как их полимеризация имеет радикальную природу и не протекает в отсутствие в системе инициатора.

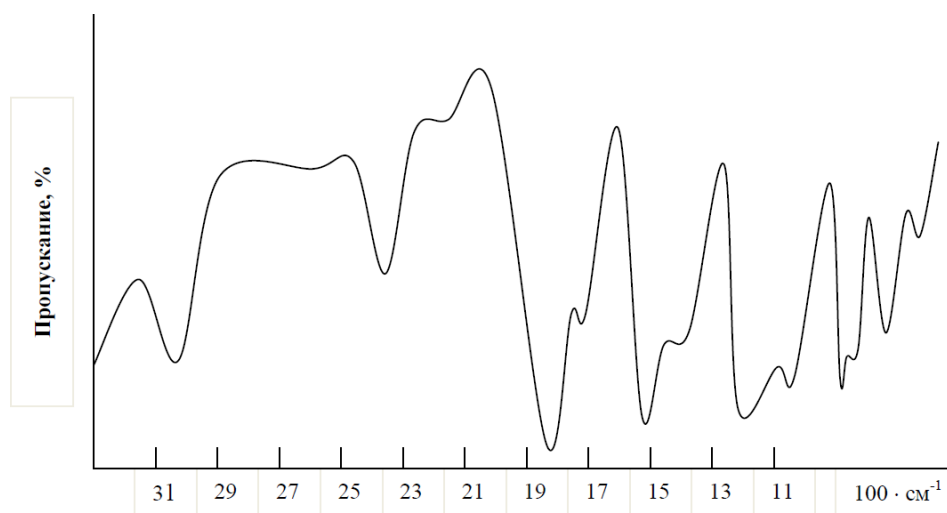


Рисунок 1. ИК-спектр сополимера ДМАЭМА·ЭЭХУК + акрилонитрил

Структура синтезированных сополимеров доказаны ИК - спектроскопией (рис.1,2), результатами элементного анализа, а также потенциометрическим титрованием. В ИК - спектрах сополимеров наблюдается полоса поглощения в области 1100 - 1285 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям сложноэфирной группы (-C-O-C-) и полоса поглощения в области 2260 см^{-1} , характерная

для нитрильной группы ($\text{C} \equiv \text{N}$) 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 групп мономерных солей и акрилонитрила.

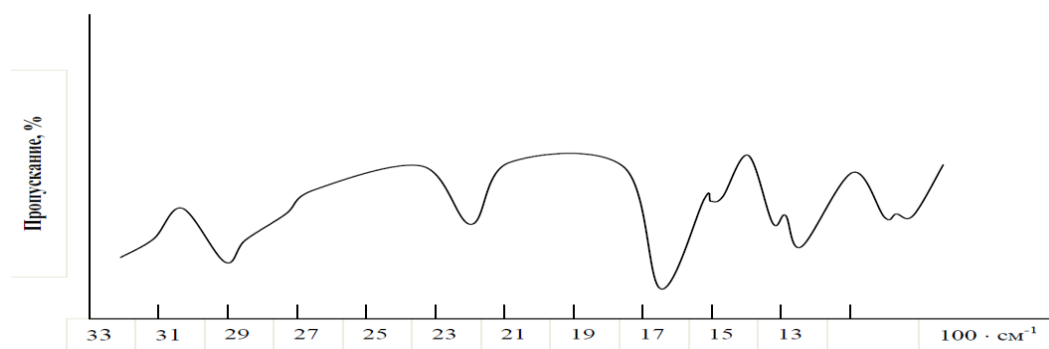


Рисунок 2. ИК-спектр сополимера ДМАЭМА·ДЭХУК + акрилонитрил

Как известно, акрилонитрил характеризуется высокой полимеризующей способностью. С этой точки зрения важнейшие 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).

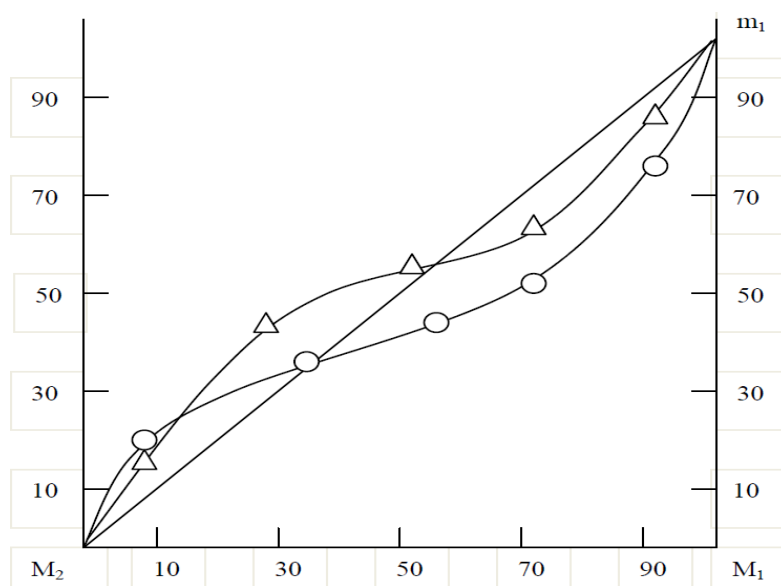


Рисунок 3. Зависимость состава сополимера от соотношения исходных мономеров: 1-ДМАЭМА·ЭЭХУК + АН, 2- ДМАЭМА·ДЭХУК + АН [ДАК]=0,01 моль/л, = 40 °С, M₂-акрилонитрил

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

По уравнению Алфрея – Прайса рассчитывали факторы полярности и активности. Эти значения для акрилонитрила взяли из справочных данных [3, 536 с].

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 + акрилонитрил								
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 сополимеризации 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·ДЭХУК можно сказать, что с увеличением длины алкильного радикала эфирной части соли замещается 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 сополимеризации системы по формулам Уолла и Медведева [4, 368 с, 5, 48с.] 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 сополимеров

Состав сополимера, моль %		Содержание связей различного типа в сополимере (f) мол %				Средняя длина 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.

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

Список литературы:

1. Пакшвер А.В., Геллер Б.Е. Химия и технология производства волокна нитрон. – М.: Госхимиздат. 1980. – 148 с.
2. Кирпичников Г.А., Аверхо-Антонович Л.А. Химия и технология синтетических каучуков. – Л.: Химия, 1981. - 527 с.
3. Липатов В.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М. Справочник по химии полимеров. – Киев: Наукова думка. 1984, -536 с.
4. Мартынова Т.В., Артамонова И.В., Годунов Е.Б. Практикум по курсу общей химии. М.: изд. Юрайт, 2019,- 368 с.
5. Дерябина Г.И. Сополимеризация: учебное пособие. Изд. Самарский университет 2013 . 48 с.