



СИНТЕЗ БИНАРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА

Махкамова Латофат Кобил кизи¹, Максумова Ойтура
Ситдиқовна², Муталов Шухрат Ахмаджонович³

¹ базовый докторант, Ташкентский химико-технологический институт

Республика Узбекистан, г. Ташкент,

² доктор химических наук, профессор,

Ташкентский химико-технологический институт

Республика Узбекистан, г. Ташкент,

³ доктор химических наук, профессор,

Шахрисабский филиал

Ташкентского химико-технологического института

Республика Узбекистан, г. Ташкент

<https://doi.org/10.5281/zenodo.5773913>

ИСТОРИЯ СТАТЬИ

Принято: 01 декабрь 2021 г.

Утверждено: 05 декабрь 2021 г.

Опубликовано: 08 декабрь 2021 г.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

синтез, бинарная
сополимеризация, 1-хлор-
3-пиперидино-2-
пропилакрилат,
акрилонитрил,
константа
сополимеризации.

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты синтеза бинарных сополимеров с различным содержанием мономерных звеньев методом радикальной сополимеризации 1-хлор-3-пиперидино-2-пропилакрилата с акрилонитрилом в среде органических растворителей при 30-60 °С в присутствии радикального инициатора с использованием методики свободно-радикальной полимеризации не до высоких степеней превращения гравиметрическим методом. В качестве радикального инициатора использован персульфат аммония (ПА). Растворителем служили вода, диметилформамид.

Среди нитрилов используемых в промышленности, важным мономером является акрилонитрил. Производные акрилонитрила и материалы получаемые на его основе обладают широким спектром практически полезных и уникальных свойств, что являются перспективными и интересными соединениями органического синтеза. Они применяются в качестве антимикробных веществ, флокулянтов редкоземельных металлов, ингибиторов

волокнообразующих полимеров и сополимеров со специальными свойствами и др.. В связи с этим расширение арсенала волокнообразующих полимеров на основе акрилонитрила, изучение их свойств имеет теоретическое и практическое значение.

При получении волокнообразующих полимеров на основе акрилонитрила, основным способом синтеза является радикальная сополимеризация в растворе, так как этот метод имеет ряд преимуществ и



недостатков. К преимуществам способа относятся дальнейшее использование прядильных растворов при формировании волокна, а также при сополимеризации в органических растворителях применяемое оборудование значительно меньше подвергается коррозии [1].

В современном органическом синтезе неуклонно растет интерес к использованию более безопасных органических растворителей. Большое внимание среди них, уделяют ионным жидкостям, отличающимися негорючестью и возможностью неоднократного использования их в рецикле [2]. Авторами изучены закономерности радикальной полимеризации и сополимеризации его с метилметакрилатом в ионных жидкостях на основе 1,3-диалкилзамещенного имидазола [3]. Показано, что реакции полимеризации и сополимеризации в среде жидких органических солей приводят к образованию (со)полимеров с высоким выходом и высокой молекулярной массой. Другими авторами синтезированы сополимеры акрилонитрила и акриловой кислоты в среде ДМСО [4]. Показано, что с увеличением доли акриловой кислоты в сополимере возрастает вклад ионного механизма циклизации, что способствует расширению температурного интервала циклизации и снижению интенсивности теплового потока. Исследования авторов позволили предложить новый путь для управления свойствами сополимера АН – АК при его термообработке, а именно сочетание РАФТ механизм с дозированным введением сомономера в

полимеризации. В данной работе исследована прививочная радикальная сополимеризация полиакрилонитрила (ПАН) и лигнина [5]. Изучением соотношения реагирующих компонентов на ход реакции показано, что присоединение акрилонитрила к молекулам лигнина приводит к увеличению молекулярной массы сополимеров. В данном исследовании использовался поли(акрилонитрил-со-метилметакрилат) сополимер, который был синтезирован на основе сомономеров акрилонитрила (АН) и метилметакрилата (ММА) методом радикальной полимеризации [6]. Полимеризация проводилась с использованием персульфата калия в качестве инициатора при соотношении мономеров АН и ММА равной 1:1. Проанализированы новые экологичные методы синтеза сополимеров акрилонитрила в ионных жидкостях и сверхкритических средах [7].

В работе авторы осуществили псевдоживую радикальную бинарную сополимеризацию акрилонитрила с метилакрилатом, стролом и трет-бутилакрилатом в массе в присутствии агента обратимой передачи цепи дибензилтретиокарбоната [8]. Показаны условия получения сополимеров акрилонитрила с узким молекулярно-массовым распределением.

Целью данной работы является синтез бинарных сополимеров на основе акрилонитрила с непредельным азотсодержащим сложным эфиром, исследование их строения и свойств. В качестве азотсодержащего сложного эфира выбран 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилат.



Бинарную сополимеризацию 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилата (ХППАК) с акрилонитрилом (АН) проводили в среде органических растворителей при температурах 30-60 °С в присутствии радикальных инициаторов. Растворителем служили вода, диметилформамид. В этих условиях в воде процесс протекает гетерогенно, а в диметилформамиде гомогенно и с высокой скоростью.

Сополимеризация ХППАК с АН исследовалась гравиметрическим

методом. При этом в одной серии опытов реакция проводилась с малыми степенями превращения – для расчета констант сополимеризации r_1 и r_2 , в другом – до глубокой степени конверсии с целью изучения свойств синтезированных сополимеров. Для определения влияния соотношения исходных мономеров на состав образующихся сополимеров сополимеризацию ХППАК с АН проводили в широком диапазоне соотношений мономеров (табл.1).

Таблица 1

Зависимость состава сополимеров ХППАК (M_1) с АН (M_2) от соотношения мономеров в исходной смеси в среде ДМФА. $[PA]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $t=40$ °С.

Исходное соотношение, моль.доли		Содержание хлора, %	Выход, %	Состав сополимера, моль.доли	
M_1	M_2			m_1	m_2
0,20	0,80	3,35	2,3	0,24	0,76
0,35	0,65	5,40	3,5	0,36	0,64
0,50	0,50	6,36	4,9	0,42	0,58
0,65	0,35	8,20	6,0	0,54	0,46
0,80	0,20	9,60	7,4	0,63	0,37

Как видно из таблицы 1, соотношения звеньев мономеров в сополимерах не соответствуют их соотношению в исходной смеси. Это смещение соотношения определяется вследствие разницы в активности сомономеров. При соотношении ХППАК и АН 0,20:0,80 образуется сополимер, обогащенный звеньями ХППАК. Он растворим в воде, однако, с увеличением относительной доли АН в растворе, в образующихся

макромолекулах возрастает доля звеньев АН и сополимер уже не растворяется в воде.

На основании зависимости состава сополимеров от соотношения мономеров в исходной смеси были определены константы сополимеризации для системы АН-ХППАК по методике. ИК-спектры сополимеров на основе ХППАК и АК при соотношениях 0,35:0,65 и 0,65:0,35, полученные при малых степенях превращения приведены на рис.1,2.

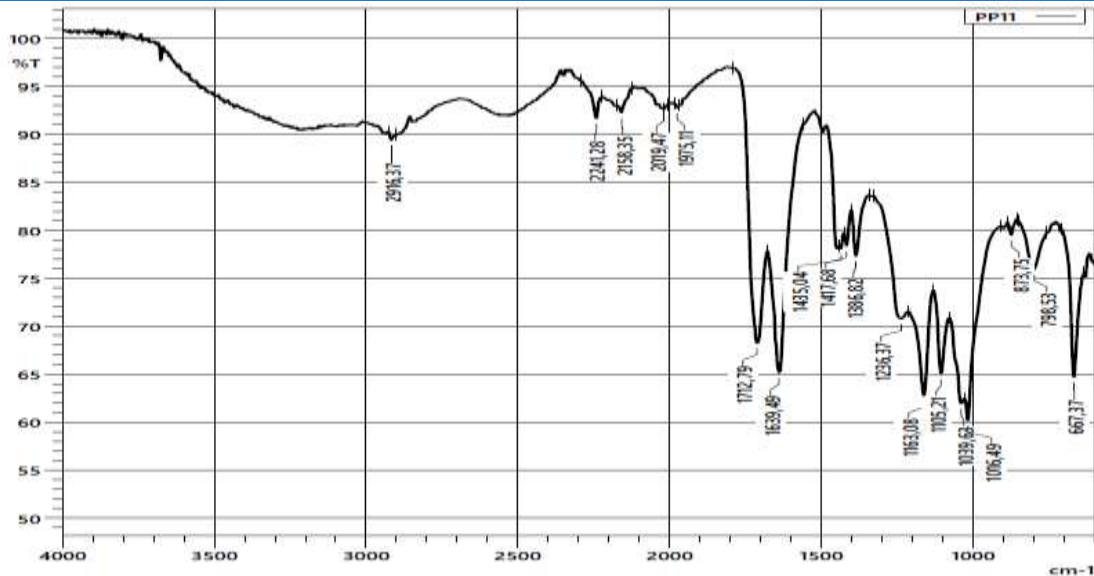


Рис.1. ИК-спектр сополимера на основе ХППАК с АН при соотношении 0,35:0,65.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают получение нового сополимера ХППАК с АН. В спектре образцов сополимеров обнаруживаются полосы поглощения, характерные для фрагментов как ХППАК в областях 1705-1712 и 1016-1236 см^{-1} (сложный эфир), при 1635-1639 см^{-1} валентные колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$, так и наблюдаются полосы поглощения

валентных колебаний нитрильных $\text{C}\equiv\text{N}$ групп в области 2241-2243 см^{-1} и деформационных симметричных колебаний CH_2 при 1435 и 1448 см^{-1} , соответственно. Отсутствие в ИК-спектрах сополимеров полос поглощения, характерных для двойных $\text{C}=\text{C}$ связей, показывает, что реакция сополимеризации протекает во винильным группам исходных мономеров.

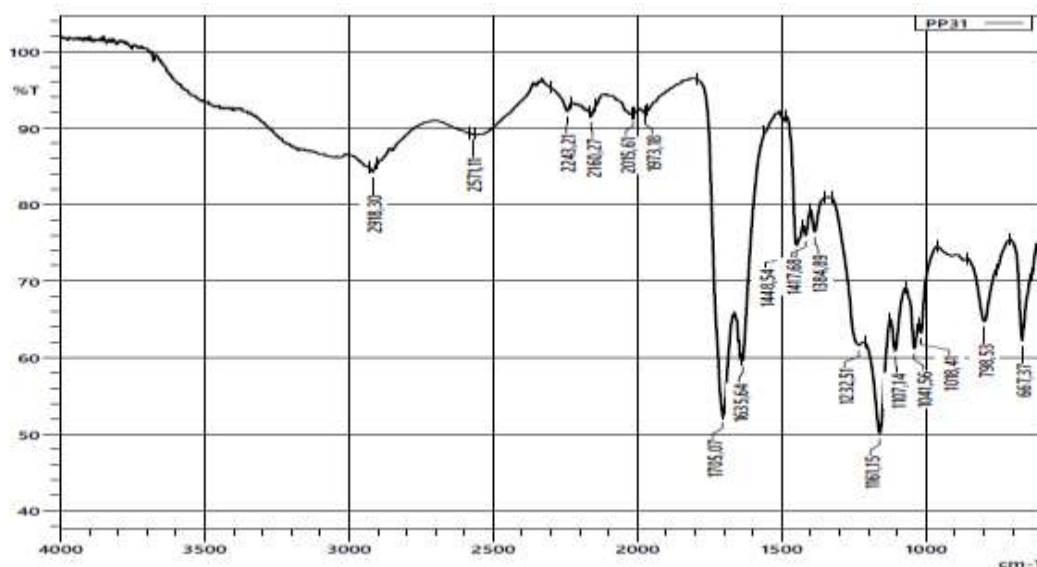




Рис.2. ИК-спектр сополимера на основе ХППАК с АН при соотношении 0,65:0,35.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М.Д.Гольдфейн, Б.А.Зюбин. Кинетика и механизм процессов получения волокнообразующих полимеров на основе акрилонитрила //Высокомолекулярные соединения, 1990. –Т.(А) 32. -№ 11. –С. 2243-2263.
2. Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M., Willauer H.D., Broker G.A., Rogers R.D. //Gren Chem., 2001. –V.3. -№ 4. –P. 156.
3. Я.С. Выгодский, О.А. Мельник, Е.И. Лозинская, А.С. Шаплов. Радикальная полимеризация и сополимеризация акрилонитрила в ионных жидкостях //Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2005. –Т.47. -№ 4. –С. 704-709.
4. R.V. Tomsa, M.S.Balashova, A.A.Shaova, A.Yu.Gerval'da, N.I. Prokopova, A.V. Plutalovab, N.A. Grebenkinac, and E.V. Chernikova. Copolymers of Acrylonitrile and Acrylic Acid: Effect of Composition and Distribution of Chain Units on the Thermal Behavior of Copolymers //Polymer Science, Series B, 2020, Vol. 62, No. 2, pp. 102–115.
5. Pansheng Liu, Nana Zhang, Yanbin Yi, Magdi E. Gibril, Shoujuan Wang, Fangong Kong. Effect of lignin-based monomer on controlling themolecular weight and physical properties of the polyacrylonitrile/lignin copolymer //International Journal of Biological Macromolecules, 164 (2020). –P.2312–2322.
6. Mohamed E. Shaheen, Ahmed R. Ghazy, El-Refaie Kenawy, Riyad A. Ghazy, Farouk El-Mekawy. Experimental studies on static laser light scattering of synthetized poly (acrylonitrile-co-methyl methacrylate) copolymer at room temperature //Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 224 (2020), 165773.
7. E.V. Chernikova, R. V. Toms, A. Yu. Gervald, and N. I. Prokopov. Fiber-Forming Acrylonitrile Copolymers: From Synthesis to Properties of Carbon Fiber recursors and Prospects for Industrial Production //Polymer Science, Series C, 2020, Vol. 62, No. 1, pp. 17–50
8. А.Г. Харитонович, Л.А.Щербина, О.Н.Осипенко, К.Ю.Устинов. Разработка ресурсосберегающей технологии получения волокнообразующих сополимеров акрилонитрила по диметилформамидному методу //ISSN 1683-0377. Труды БГТУ. Химия и технология органических веществ, материалов и изделий, 2015. -№4. –С.147-153.
9. Е.В. Черникова, З.А. Потеряева, А.В. Плуталова. Контролируемая сополимеризация акрилонитрила в массе по механизму обратимой передачи цепи //Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2014. –Т. 56. – № 2. –С. 119-127.
10. Пулатова Н.У., Максумова О.С. Синтез сложных эфиров на основе пиперидина //The scientific method. Warszawa, Poland 2017. –№10. –P.26-28.