СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АКРИЛОНИТРИЛА И ПРОИЗВОДНЫМИ МОРФОЛИНА

Л. К. Махкамова
Докторант, Ташкентский химико-технологический институт

О. С. Максумова
Профессор, Ташкентский химико-технологический институт

АННОТАЦИЯ

В данной работе описаны исследования, проведенные с целью изучения особенностей сополимеризации акрилонитрила с производным морфолина в диметилформамидном и диметилсулфоксидном растворе в присутсвии радикального инициатора динитрилазобисизомасляной кислоты.

Ключевые слова: акрилонитрил, морфолин, волокна, диметилформамид, сополимеры.

COPOLYMERS BASED ON ACRYLONITRILE AND MORPHOLINE DERIVATIVES

L. K. Makhkamova
Doctorate Student, Tashkent chemical-technological institute

O. S. Maksumova
Professor, Tashkent chemical-technological institute

ABSTRACT

This paper describes the studies carried out to study the features of copolymerization of acrylonitrile with a morpholine derivative in dimethylformamide and dimethylsulfoxide solutions in the presence of a radical initiator dinitrilazobisisobutyric acid.

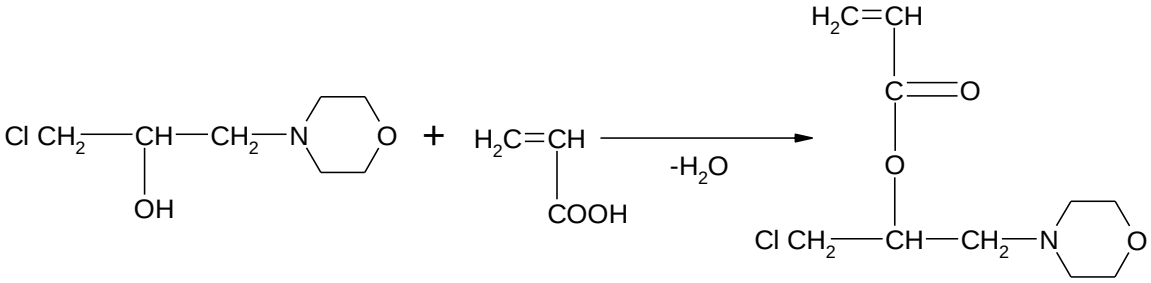
Keywords: acrylonitrile, morpholine, fibers, dimethylformamide, copolymers.

ВВЕДЕНИЕ

Полиакрилонитрильные волокна обладают хорошим комплексом потребительских свойств. По своим механическим свойствам ПАН волокна очень близки к шерсти, и в этом отношении они превосходят все остальные химические волокна. Их нередко называют «искусственной шерстью». Обладают максимальной светостойкостью, достаточно высокой прочностью и сравнительно большой растяжимостью (22-35%).

МЕТОДОЛОГИЯ

Одним из волокон, производящихся в республике является синтетическое волокно – нитрон на основе тройного сополимера, в состав которого наряду с акрилонитрилом (АН) CH_2=CHCN (~92%) входят метилакрилат (МА) CH_2=$CHCOOCH_3$ (~ 6%), как сополимер, нарушающий регулярность строения макромолекулы и улучшающий эластические свойства волокон, имеющий ту же скорость полимеризации, что и АН и итаконовая кислота (ИтК) (~ 1-1,7%). Полиакрилонитрильные (ПАН) волокона характеризуются низкой гигроскопичностью, сравнительно большой жесткостью и электризуемостью. Введение в полимер новых активных групп позволяет улучшить потребительские свойства текстильных материалов и изделий: повысить окрашиваемость, гигроскопичность, снизить сминаемость и загрязняемость, а также придать антистатичность, огнезашищенность, бактерицидность и другие новые функциональные характеристики. В связи с этим нами представляет интерес синтез бинарных волокнообразующих сополимеров на основе акрилонитрила с азотсодержащими и кислородсодержащими соединениями. В качестве азот и кислородсодержащего реагента выбран непредельный сложный эфир – N-морфолин-3-хлоризопропилакрилат (МХИПА). Его синтез осуществляли по следующей реакции [65]:



Структура полученных соединений определена ИК-спектральным анализом (табл.1).

Таблица 1

№	Название соединения	ИК-спектр		
		C=C	C=O	C-O-C
1.	МХИПА	1642	1728	1297

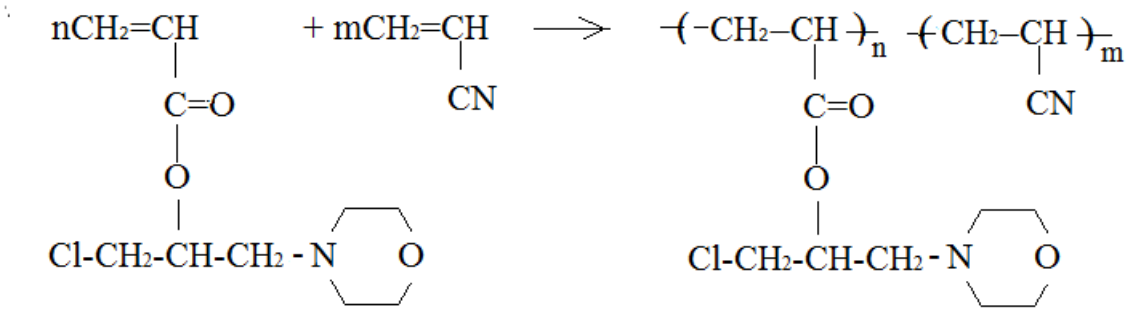
Сополимеризация акрилонитрила с МХИПА исследовалась гравиметрическим методом в среде органических растворителей в присутствии радикального инициатора при температурах 50-70 °С. Растворителями служили этанол, бензол, диметилформамид (ДМФ). Установлено, что сополимеризация значительно большей скоростью гомогенно протекает в среде ДМФ. Поэтому для дальнейших исследований в качестве растворителя был выбран ДМФ. В

качестве инициатора применяли ДАК. Полученные сополимеры представляют собой порошки белого цвета, растворяются в ДМФ, ДМСО.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав и структуру полученных сополимеров подтверждены данными элементного и ИК-спектрального анализов. В ИК-спектрах сополимеров обнаружены полосы валентных колебаний метильных и метиленовых групп в области 2800-3000 $см^{-1}$. Обнаружена новая полоса в области 2242 $см^{-1}$, характерная для нитрильной группе; пики при 1715 и 1103 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям сложноэфирной группы, полосы поглощения в области 1667-1644 $см^{-1}$ к валентным колебаниям карбонильной группы.

На основе экспериментальных результатов и ИК-спектрального анализа структуру полученных сополимеров можно описать следующей схемой:



Изучено влияние продолжительности реакции сополимеризации на выход образующегося сополимера (рис.1).

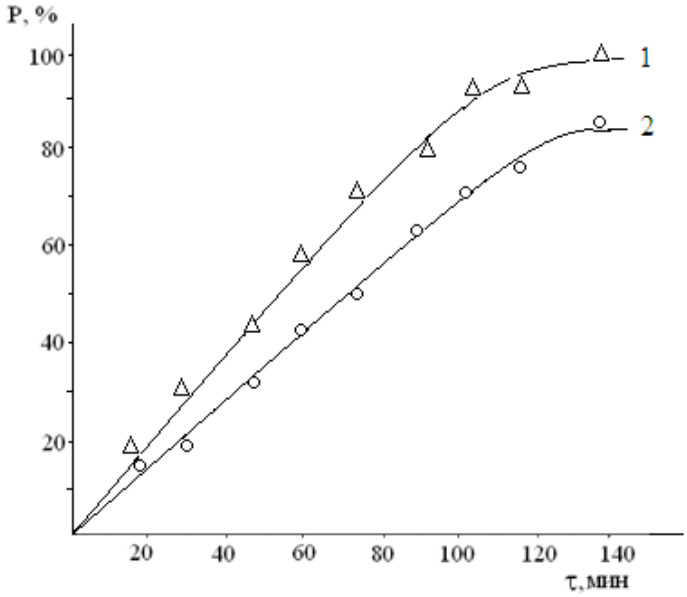


Рис.1. Зависимость выхода сополимера на основе акрилонитрила с МХИПА при соотношении: 1 - 0,97:0,03; 2 - 0,95:0,05 моль доли, T=60 ºC ; растворитель ДМФ.

Как видно из рисунка, при соотношении акрилонитрил: МХИПА равной 0,97:0,03 наблюдается наибольшая скорость реакции.

Изучено влияние продолжительности реакции сополимеризации на выход образующегося сополимера. При исследованиях изменяли продолжительность процесса полимеризации (60, 120, 150, 180 мин) и состав сополимера - АН: МХИПА = 95:5; 97:3 % (табл 1.). Образцы получали в виде пленок путем растворения сополимера в диметилформамиде с последующим отливом.

Таблица 2

Зависимость состава сополимеров акрилонитрила (АН) с МХИПА (M_2) от соотношения мономеров в исходной смеси. ДАК= $5 \cdot 10^{-3}$ моль-л, Т=60 ° С, ДМСО

Исходное соотношение, моль.доли		Выход,%	Состав сополимера, моль.доли	
АН	МХИПА		m_1	m_2
0,95	0,05	97,0	0,87	0,14
0,97	0,03	86,0	0,90	0,10

ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из таблицы соотношения звеньев мономеров в сополимерах отличаются от их соотношения в исходной смеси. Полученные результаты показали, что при содержании в сополимере 0,05 моль.доли МХИПА выход сополимера составлял до 97%.

В качестве растворителя для синтезированных волокнообразующих сополимеров на основе акрилонитрила с N-морфолин-3-хлоризопропилакрилатом выбраны диметилформамид и диметилсулфоксид.

Формование волокон проводилось на лабораторной установке по водно-диметилформамидному способу. В качестве осадителя ванны использован 50%-ный диметилформамидный раствор. Для формования волокон готовились 14-15%-ные диметилформамидные растворы сополимеров, которые имели вязкость 7,56 Па·с. Для формования волокон из синтезированных сополимеров выбраны следующие параметры:

- концентрация раствора для формования волокон, % 14-15
- температура раствора для формования волокон, ºС 75-80
- вязкость раствора при 25 ºС, Па·с 7,56-6,40
- температура, ºС, 10
- скорость поъема волокна, м/мин 5
- концентрация диметилформамида в пластификационной ванне, % 25
- температура пластификационной ванны, ºС 92-95

- пластификационная вытяжка волокна 7 раз
- температура кипения, ºС 105
- время кипячения, мин 30

Зависимость степени уплотнения волокна при формовании от типа растворителя и температуры осадительной ванны приведена в табл.2.

Таблица 3

Зависимость степени уплотнения волокна при формовании от типа растворителя и температуры осадительной ванны

Т, ºС	Растворители	
	диметилформамид	Диметилсульфоксид
10	1,63	1,60
20	-	1,86
35	1,58	1,90
40	-	-

Формование ПАН волокон сопровождается сложными физико-химическими и физическими процессами, зависящими от свойств прядильного раствора, геометрических характеристик фильер, условий формования и т.д. Далее проводилось исследование физико-механических свойств полученных волокон (табл.3).

Таблица 4

Зависимость физико-механических свойств полученного волокна от типа и содержания компонентов

Наименование волокна	Линейная плотность, Текс	Разрывная сила, н	Удлинение при разрыве, %
Нитрон	23 (0,29)	2,01	2,5
АН: МХИПА = 0,95:0,05	28 (0,33)	3,91	3,8
АН: МХИПА = 0,97:0,03	24 (0,30)	2,85	3,0

Из приведенных данных видно, что при близкой линейной плотности достигнуто повышенное значение относительной разрывной прочности и удлинение при разрыве модифицированных волокон.

Исследована термическая усадка формованных волокон в комнатной температуре и с кипячением. Характеристики усадки введены в таблицу 4.

Таблица 5

Характеристики усадки полученных волокон. Температура нагревания 100 ºС

Наименование волокна	Время нагревания, мин.		Усадка, %	
Нитрон	30	60	7,6	18,8
АН: МХИПА = 0,95:0,05	30	60	6,5	12,4
АН: МХИПА = 0,97:0,03	30	60	8,2	14,0

ВЫВОД

Как видно из таблицы усадка модифицированных волокон при кипячении 30 минут превосходит волокна нитрон, а при 60 минут усадка волокна нитрон 18,8, а модифицированного волокна с 0,05 моль.доли МХИПА составляет 6,5 и 12,4, а АН:МХИПА=0,97:0,03 моль.доли равны 8,2 и 14,0 соответственно.

REFERENCES

1. Волкова А.Н. Синтез новых азотсодержащих производных тритерпеноидов лупанового ряда. Диссерт. канд.хим.наук. Новосибирск, 2014. –177 с.

2. А.Г.Харитонович, В.С.Халейко, Л.А. Щербина. О механизме инициирования гомофазного синтеза волокнообразующих сополимеров акрилонитрила // Успехи в химии и химической технологии, 2008. –Том 22. –№ 5 (85). –С.92-94

3. Пенкин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2006. –683 с.

4. А.Е.Алтунина, О.В.Иванова, В.А.Сорокина, А.А.Колесников. Лабораторный практикум по технологии полимеров. ГОУВПО Иван.гос.хим.-технол. у-нт. Иванова, 2006. –48с.

5. Urinov U.K., Maksumova O.S. Polymerisation of N-morpholine-3-clorine-izopropylacrylate. European Applied Sciences, 2016. –№ 3. –P. 38-40.

6. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. Учебное пособие. — М.: Наука: МАИК Наука/Интерпериодика, 2002. –696 с.