

ISSN 2091-5527
№ 2/2025

Ўзбекистон

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Ўзбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

УДК 541.64

ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИЕ СОПОЛИМЕРЫ АКРИЛОНИТРИЛА С N-МОРФОЛИН-2-ХЛОРПРОПИЛАКРИЛАТОМ

¹Махкамова Л.К., ²Абдукаримова С.А., ²Ботиров А.М., ²Атакузиева Д.Р.

¹Ташкентский химико-технологический институт

²Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова

Аннотация. В данной работе описаны исследования, проведенные с целью изучения особенностей сополимеризации акрилонитрила с производным морфолина в диметилформаидном и диметилсульфоксидном растворе в присутствии радикального инициатора динитрилизобисизомаляной кислоты. В качестве радикального инициатора использован аммоний персульфат. В качестве растворителя для синтезированных волокнообразующих сополимеров на основе акрилонитрила с N-морфолин-3-хлоризопропилакрилатом выбраны диметилформаид и диметилсульфоксид. С повышением температуры скорость синтеза сополимеров 1-хлор-3-пиперидино-2-пропилакрилата с акрилонитрилом в изученных растворителях увеличивается. Экспериментальными исследованиями показано, что сополимеризация в отсутствие инициатора не протекает и это указывает радикальный характер реакции. Установлены участия кратных связей обеих мономеров в процессе сополимеризации. Определен состав сополимеров, и это указывает, что образующийся на ранних стадиях сополимер обогащен звеньями 1-хлор-3-морфалин-2-пропилакрилата.

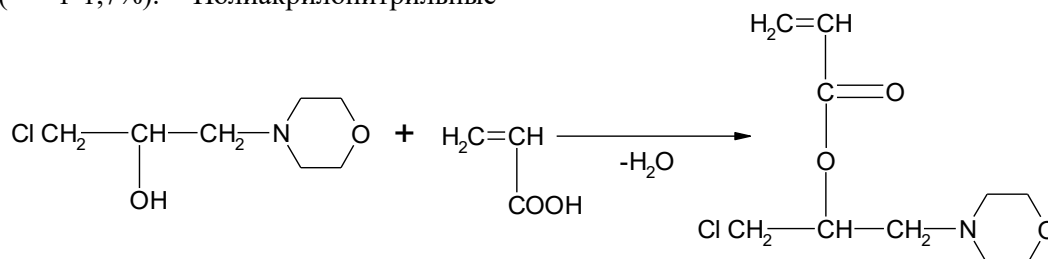
Ключевые слова: диметилформаид, диметилсульфоксид, инициатор, пиперидин, нитрон.

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 [1,2]. Их нередко называют «искусственной шерстью». Обладают максимальной светостойкостью, достаточно высокой прочностью и сравнительно большой растяжимостью (22-35%).

Одним из волокон, производящихся в республике является синтетическое волокно – нитрон на основе тройного сополимера, в состав которого наряду с акрилонитрилом (АН) $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (~92%) входят метилакрилат (МА) $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$ (~ 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) волокна 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, огнезащитность, бактерицидность и другие новые функциональные характеристики. [3-5]

Объекты и методы исследований. 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 [6]:



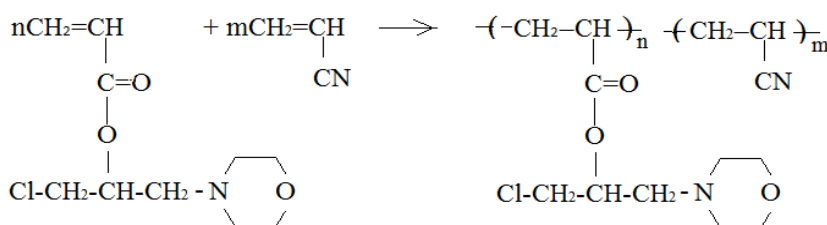
Сополимеризация акрилонитрила с МХИПА исследовалась гравиметрическим методом в среде органических растворителей в присутствии радикального инициатора при температурах 50-70 °С. Растворителями служили этанол, бензол, диметилформаид (ДМФ). Установлено, что сополимеризация

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 и их обсуждение. 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 группы; 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).

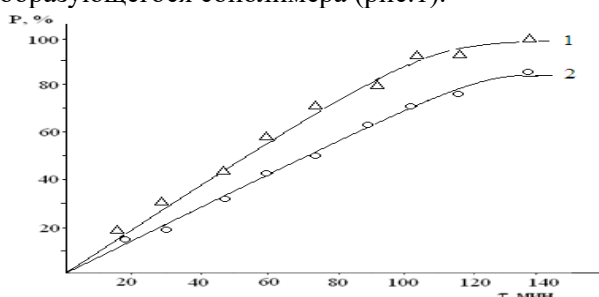


Рис.1. Зависимость выхода сополимера на основе акрилонитрила с МХИПА при соотношении: 1 - 0,97:0,03; 2 - 0,95:0,05 моль доли, T=60°C; растворитель ДМФ.

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 % Образцы получали в виде пленок путем растворения сополимера в диметилформамиде с последующим отливом.

Таблица 1

Зависимость состава сополимеров акрилонитрила (АН) с МХИПА (M₂) от соотношения мономеров в исходной смеси. ДАК= 5·10⁻³ моль-л, T=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

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%.

Формование волокон проводилось на лабораторной установке по водно-

- концентрация раствора для формования волокон, % 14-15
- температура раствора для формования волокон, °С 75-80
- вязкость раствора при 25 °С, Па·с 7,56-6,40
- температура, °С, 10
- скорость поъема волокна, м/мин 5
- концентрация диметилформамида в пластификационной ванне, % 25
- температура пластификационной ванны, °С 92-95
- пластификационная вытяжка волокна 7 раз
- температура кипения, °С 105
- время кипячения, мин 30

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:

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

Таблица 2

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

t, °C	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 3

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 4

Характеристики усадки полученных волокон. Температура нагревания 100 °C

Наименование волокна	Время нагревания, мин.		Усадка, %	
	30	60	7,6	18,8
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

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.

Выводы. Полученные данные показывают, что изучена сополимеризация акрилонитрила с

производным морфалина в диметилформамидном и диметилсульфоксидном растворе в присутствии радикального инициатора персульфат аммония и определен состав, структура синтезированных сополимеров. Показано, что соотношения звеньев мономеров в сополимерах не соответствуют их соотношению в исходной смеси. Это смещение соотношения является следствием разницы в активности сомономеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волкова А.Н. Синтез новых азотсодержащих производных тритерпеноидов лупанового ряда. Диссерт. канд.хим.наук. Новосибирск, 2014. –177 с.
2. 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, 2020, no.164, pp. 2312–2322. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.08.119
3. Chernikova E.V., Toms R. V., Gervald A. Yu., Prokopov N. I. 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 DOI: 10.1134/S1811238220010026
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. Toms R.V., Balashov M.S., Shaova A.A., Gervald A.Yu., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Grebenkina N.A., Chernikova E.V. Copolymers of Acrylonitrile and Acrylic Acid: Effect of Composition and Distribution of Chain Units on the Thermal Behavior of Copolymers. Polymer Science, 2020, vol. 62, no. 2, pp. 102–115. DOI: 10.1002/pi.6286
6. Л.К.Махкамова, Ш.А.Муталов, О.С.Махсумова. Синтез бинарных сополимеров акрилонитрила // Kimyo va kimyoviy texnologiya // 4'2022, 13-17 с. DOI: 10.34920/cce202243

СОДЕРЖАНИЕ

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокomпозитов

Улугова М.М., Панжиев О.Х., Негматов С.С., Талипов Н.Х., Бозорбоев Ш.А. Исследование физико-химических процессов формирования структуры водостойких композиционных материалов на основе модифицированных гипсовых вяжущих	3
Негматова К.С., Ходжаева Д.Н., Рузиева Б.Ю., Абед Н.С., Шамсиева С.С., Жалилов Ш.Н., Пирматов Р.Х. Исследование механизма взаимодействия в процессе модификации мочевиноформальдегидных смол с выбранными модифицирующими минеральными наполнителями путем применения современных физико-химических методов	8
Sayitova N.N., Ibragimova K.S., Tangyarikov N.S. Piro-, Rodo-, mezoporfirin va ularning komplekslarini 3D-metallar bilan suvsiz erituvchilarda erishi va erish jarayonlarini qiyosiy o'rganish	10
Исаева Н.Ф. Цеолитные адсорбенты: экологически безопасные решения для очистки природного газа и воды	13
Кулдеев Е.И., Негматов С.С., Тастанов Е.А. Изучение физико-химических характеристик руд диатомитовых месторождений Казахстана	15
Xushvaqto'v S.Y., Jurayev M.M., Bekchanov D.J., Muxamediev M.G. Tarkibida azot va oltingugurt tutgan funksional ion almashinuvchi materiallarga Pb (II) ionlarining sorbsiyasi	19
Xusenov A.Sh., Ashurov M.M., Abdullaev X.O., Raxmanberdiev G. Plyonkaning gidrofilligi va mexanik mustahkamligiga inulin va uning hosilalari ta'sirini aniqlash	22
Mirzoyeva G.A., Fayziyev J.B., Nazarov N.I. Rux oksidi asosida ftalotsianin birikmasining sintezida katalizatorning ta'siri va fizik-kimyoviy tahlili	25
Islomova Yu.O'., Abdushukurov A.K. N-akriloiloksokarbazolni polipropilen bilan modifikatsiyalash reaksiyasi	29
Qurbanova L.M., Eshmamatova N.B., Akbarov H.I., Bekmurodova M.E., Ismoilova M.D. Po'lat korroziyasida anilinning fosfatli birikmasi asosidagi ingibitorlarning fizik-kimyoviy xususiyatlari.....	31
Ibragimov T.E., Nurullaev Sh.P. Clay adsorbents Cr ⁶⁺ adsorption ionization	35

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

Xasanov J.N., Turaev A.N., Davulov Sh.B. Analysis of cast iron melting technology in electric arc furnace	39
Abdulhaqova Sh.B., Rasulov A.X. Kompozitsion materiallarni yaratishda ishlatiladigan talk turlarining xususiyatlarini o'rganish usullari	42
Ризаева Н.М., Сайдумаров Б.М. Исследование состояния поверхности стали на границе раздела металла и околонины при нагреве	43
Tursunbayev S.A., To'raxodjayev N.D., Nurdinov Z.B., Mardonaqulov Sh.O'., Hudayqulov Sh.O'., To'rayev A.N. Alyuminiy qotishmalarining korroziyabardoshliligiga germaniy elementini ta'siri	45
Каримов Ш.А., Шакиров Ш.М., Абдумаликова М. Кукун материаллари босим остида электроконтакти ширишда зичланувчанлиги ва электрокаршилиги	48
Khasanov J.N., Saidkhodjaeva Sh.N., Turaev A.N. Microstructure of gray cast iron and its effect on mechanical properties	52
Искандарова М, Атабаев Ф.Б., Турсунова Г.Р., Абдуллаев М.Ч. Влияние керамического кирпича физико-механические свойства портландцемента	55
Норхужаев Ф.Р., Аралова К.Б., Маматкулов Р.Ш., Аширов А.А. Технологические возможности способов упрочнения деталей машин и инструментов	57

3. Разработка и технология получения композиционных материалов

Улугова М.М., Панжиев О.Х., Негматов С.С., Талипов Н.Х., Бозорбоев Ш.А. Исследование физико-механических свойств и разработка технологии получения водостойких модифицированных композиционных материалов с применением модифицирующих добавок	60
Рахматова Н.Ф., Шахакимова А.А., Рахматуллаева Н.Т., Абдуллаева Д.К. Получение энергоносителей из нефтешлама и других вторичных ресурсов методом пиролиза	62
Xidirova M., Abdugapporova G., Mahkamov M., Shaxidova D. Epoksid smolasi, polietilen-poliamin va mahalliy bentonit gilmovalari asosida polimer kompozitsiyalar olish va ularning sorbsion xossalari o'rganish..	68
Жуманиязов А.Б., Тураходжаев Н.Д., Тухтамуродов Б.Т., Сабиров М.З. Получения качественных литейных изделий применяя правильные термобарьеры на 3D принтерах	72
Махкамова Л.К., Абдукаримова С.А., Ботиров А.М., Атакузиева Д.Р. Волокнообразующие сополимеры акрилонитрила с N-морфолин-2-хлорпропилакрилатом	74
Шакиров Ш.М., Каримов Ш.А., Даминов Л.О. Темир кукуни асосли композицияларни пресшлакда ён девор босими ва уни аниклаш	77