

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЭПИХЛОРИДРИНА С ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Сафаев У.А., Ходжаев Ш.Ф., Тагирова Л.М., Фозилова С.С.

Аннотация: В статье приводятся результаты кинетических исследований самопроизвольной полимеризации эпихлоргидрина с диметиламиноэтилметакрилатом.

Обработкой синтезированных полимеров с едким натром получены ионообменная смола и показано, что они являются эффективными при извлечении катионов меди, никеля, кобальта из сточных вод гальванических и металлургических производств.

Ключевые слова: полимерный комплекс, самопроизвольная полимеризация, эпихлоргидрин, диметиламиноэтилметакрилат, мономерный амин, олигомер.

Abstract:

Key words: polymeric complex, spontaneous polymerization, epichlorohydrin, dimethylaminoethylmethacrylate, monomeric amine, oligomer.

Синтез новых олигомеров и полимеров на основе эпихлоргидрина с заранее заданными свойствами, модификация существующих имеет большое теоретическое и практическое значения. Они широко используются в природоохранных мероприятиях в качестве флокулянта, флотоагента, ионита, адсорбента и т.д. [1,2].

В этом аспекте перспективным путем получения олигомеров и полимеров являются реакции полимеризации эпихлоргидрина с вторичными и третичными аминами. Особый интерес представляют полимерные комплексы при взаимодействии эпихлоргидрина (ЭХГ) с мономерным амином – диметиламиноэтилметакрилатом [ДМАЭМА].

Изучение самопроизвольной полимеризации эпихлоргидрина с диметиламиноэтилметакрилатом при различных молярных соотношениях исходных компонентов показало, что наибольший выход полимера достигается при эквимольном соотношении реагирующих компонентов. Скорость полимеризации, протекающей при взаимодействии эпихлоргидрина с диметиламиноэтилметакрилатом в стационарном периоде пропорциональна концентрации эпихлоргидрина в степени 1,10; диметиламиноэтилметакрилатом в степени 1,01. На основании кинетических исследований общая скорость процесса самопроизвольной полимеризации эпихлоргидрина с диметиламиноэтилметакрилатом описывается уравнением:

$$V = K[\text{ЭХГ}]^{1,0} \cdot [\text{ДМАЭМА}]^{1,01}$$

Эти результаты свидетельствуют о том, что в реакцию самопроизвольной полимеризации, по-видимому, в основном вступают участвующие в реакции кватернизации аминсоединений молекулы эпихлоргидрина. Следует отметить, что при взаимодействии эпихлоргидрина с азотсодержащими соединениями имеет место солеобразование в промежуточном продукте за счет высокой реакционной способности атома галоида эпихлоргидрина и нуклеофильности азотсодержащих мономеров, что способствует усилению активности функциональных групп, приводящей к протеканию самопроизвольной полимеризации.

Изучение влияния температуры показало, что скорость самопроизвольной

полимеризации эпихлоргидрина с диметиламиноэтилметакрилатом зависит от обратного значения температур в интервале 30-60°C, подчиняется уравнению Аррениуса. Вычисленные суммарные энергии активации процессов соответственно составляют 63,04 кДж/моль, что близко к значению энергии активации в реакциях Меншуткина, сопровождающихся солеобразованием.

Наличие четвертичной аммониевой группы в структуре олигомера, полученного на основе соединения эпихлоргидрина с диметиламиноэтилметакрилатом было доказано снятием УФ-спектров олигомерного соединения. Так, в области 246-248 см⁻¹ имеется полоса поглощения, подтверждающая наличие аммониевых четвертичных групп.

Для выяснения реакции взаимодействия эпихлоргидрина с N, N- диметиламиноэтилметакрилатом были сняты УФ-спектры исходных компонентов и их смесей во времени, а также конечных продуктов при комнатной температуре. Наличие четвертичной аммониевой группы в структуре олигомера, полученного на основе соединения эпихлоргидрина с диметиламиноэтилметакрилатом было доказано снятием УФ-спектров олигомерного соединения (рисунок 1). Так, в области 246-248 см⁻¹ имеется полоса поглощения, подтверждающая наличие аммониевых четвертичных групп.

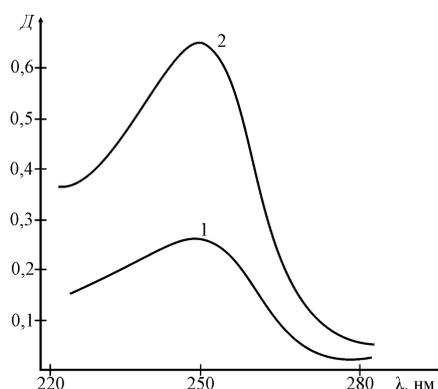


Рис. 1. УФ-спектры олигомера эпихлоргидрина с диметиламиноэтилметакрилатом при различных концентрациях в этаноле 1-0,5 моль/л; 2-1,0 моль/л.

Как указывалось, выше, при взаимодействии эпихлоргидрина с диметиламиноэтилметакрилатом получается нерастворимый аммониевый полимер трехмерной структуры, что подтвердилось данными ИК-спектроскопии.

Таким образом, методом самопроизвольной полимеризации получены при взаимодействии эпихлоргидрина с диметиламиноэтилметакрилата - нерастворимый полимерный комплекс, который содержит четвертичные аммониевые группы.

Трехмерные продукты, полученные при взаимодействии эпихлоргидрина с диметиламиноэтилметакрилатом в ОН-форме, были использованы в качестве ионообменных смол.

Полученная анионообменная смола подвергалась физико-химическим и механическим испытаниям. В данной работе изучены обменная емкость, сорбционные свойства по отношению к двухвалентным металлам (кобальт, никель, медь), термическая, химическая устойчивость и набухаемость синтезированного ионита.

Для оценки эффективности сорбционных свойств синтезированного нами ионита проводили сравнение с сорбционными свойствами ионитов данного класса (таблица 1.).

Таблица 1

Сравнительные основные физико-химические характеристики ионитов

И ИЗВЕСТНЫХ ИОНИТОВ

Ионит на основе	Температура полимеризации, °С	Насыпной вес, м ³ /г.	СОЕ (мг-экв/г) по 0,1 н		Сорбция		
			NaOH	HCl	по Cu ⁺⁺ из раствора CuSO ₄ (5 г/л)	по Ni ⁺⁺ из раствора NiSO ₄ (5 г/л)	по Co ⁺⁺ из раствора CoSO ₄ (5 г/л)
ЭХГ+ДМАЭМА	20	0,63	4,08	3,2	4,0	3,65	3,15
ЭХГ+ВП	50	0,50	-	4,3	1,4	1,2	1,0
ВБХ+ДМАЭМА	50	0,56	3,2	1,6	1,0	2,8	3,0

Как видно из данных таблицы по сорбционным свойствам по отношению к ионам двухвалентных металлов, синтезированный ионит обладает лучшими сорбционными свойствами, чем иониты сравнения, полученные на основе диметиламиноэтилмет-акрилата с винилбензилхлоридом (ВБХ) и эпихлоргидрина с винилпиридином (ВП). В пользу синтезированного нами ионита следует отметить, что с одной стороны, реакция самопроизвольной полимеризации эпихлоргидрина с диметиламиноэтилметакрилатом протекает при относительно низких температурах по сравнению с продуктами-ионитами на основе диметиламиноэтилметакрилата с винилбензилхлоридом и эпихлоргидрина с винилпиридином (табл. 1), с другой стороны винилпиридин и винилбензилхлорид являются более труднодоступными мономерами, чем эпихлоргидрин и диметиламиноэтилметакрилат.

Результаты исследования химической стойкости ионитов показали, что ионит на основе эпихлоргидрина с диметиламиноэтилметакрилатом обладает достаточной химической стойкостью.

Таким образом, полученная ионообменная смола, имеющая высокие сорбционные свойства, отличается повышенной химической устойчивостью, что обусловлено пространственно разветвленной структурой ионита.

На основании проведенных испытаний можно сделать вывод о том, что ионит, полученный самопроизвольной полимеризацией эпихлоргидрина в присутствии мономерных и полимерных аминов, являются эффективными при извлечении катионов меди, никеля, кобальта из сточных вод гальванических и металлургических производств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фозилов С. Ф., Шарипова Н. У., Султонов Г. Н., Хожиев Р. У., Фармонов Х. Ф. Исследование самопроизвольной полимеризации эпихлоргидрина с бензоксазолинонами и альфа-аминокислотами / Молодой ученый. - 2014. № 6. -С. 62-64.
2. Р.Ф. Амбарцумова, Л.Я. Космачева. О реакции эпихлоргидрина с 2-аминобензотиазолом и его производными / Химия гетероциклических соединений. - 2001. № 7. -С. 998-1001.
3. Smith J.T. The mechanist of the crosslinking of epoxide reactions by amines / Polymer. -1991. -V.2, № 1. -P. 92-108.