

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.К/ФМ/Т.36.01
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ

АБРАРОВА ЗИЁДА МУХИТДИНОВА

**АКРИЛОНИТРИЛДАН АКРИЛ КИСЛОТАСИ СИНТЕЗИ ВА
У АСОСИДАГИ СУПЕРАБСОРБЕНТЛАР**

02.00.06-Юқори молекуляр бирикмалар

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2019

**Кимё фанлари бўйича фалсафа (PhD) доктори диссертацияси
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on chemical
sciences**

Абрарова Зиёда Мухитдиновна

Акрилонитрилдан акрил кислотаси синтези ва
у асосидаги суперабсорбентлар.....3

Абрарова Зиёда Мухитдиновна

Синтез акриловой кислоты из акрилонитрила и
суперабсорбентов на ее основе.....21

Abrarova Ziyoda Muxitdinovna

Synthesis of acrylic acid from acrylonitrile and
superabsorbents based on it.....39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works.....42

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.К/ФМ/Т.36.01
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ

АБРАРОВА ЗИЁДА МУХИТДИНОВНА

**АКРИЛОНИТРИЛДАН АКРИЛ КИСЛОТАСИ СИНТЕЗИ ВА
У АСОСИДАГИ СУПЕРАБСОРБЕНТЛАР**

02.00.06-Юқори молекуляр бирикмалар

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2019

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2018.2.PhD/K122 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Полимерлар кимёси ва физикаси институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (polchemphys.uz) ҳамда «ZiyoNET» Ахборот таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:	Кудышкин Валентин Олегович кимё фанлари доктори, профессор
Расмий оппонентлар:	Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич кимё фанлари доктори, профессор Рафиков Адхам Салимович кимё фанлари доктори, профессор
Етақчи ташкилот:	Тошкент кимё - технология институти

Диссертация ҳимояси Полимерлар кимёси ва физикаси институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.27.06.2017. К/FM/Т.36.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2019 йил «_____» _____ соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7^б. Тел: (+99871) 241-85-94; факс: (+99871) 241-26-61, e-mail: polymer@academy.uz).

Диссертация билан Полимерлар кимёси ва физикаси институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (_____ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7^б. Тел: (+99871) 241-85-94).

Диссертация автореферати 2019 йил «_____» _____ куни тарқатилди.
(2019 йил «_____» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

С.Ш. Рашидова

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор, академик.

А.А. Атаханов

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш котиби, т.ф.д., катта илмий ходим.

Т.М.Бабаев

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси муовини, к.ф.д., профессор.

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда радикал полимерланиш усулида маълум тузилишли ва молекуляр оғирликка эга бўлган макромолекулаларни синтез қилиш имконини берувчи бир қатор ёндашувлар ишлаб чиқилган бўлиб, ҳозирги кунда улар орасида уч ўлчамли тузилишга эга бўлган макромолекулаларни синтез қилишга қаратилган тадқиқотлар алоҳида ўрин эгаллайди. Бундай полимерлар юқори бўкувчанлик хоссасига эга бўлиб, улар самарали эксплуатацион хусусиятлари туфайли тиббиётда санитар-гигиеник буюмлар ишлаб чиқаришда, фармацевтикада эрийдиган капсулалар, қишлоқ хўжалигида тупроқдаги намликни сақлаб турувчи воситалар сифатида қўлланилиши алоҳида аҳамият касб этади.

Бугунги кунда жаҳонда муҳим масалалардан бири, акрил кислотаси ва унинг ҳосилаларини полимерлаш йўли билан юқори бўкувчан гидрогеллар синтез қилиш ва тузилишини белгилаш ҳамда улар асосида истиқболли препаратлар яратиш, жараёни радикал-занжирли бошқариб, тармоқланган структурага эга полиакрил кислотаси синтез қилиш бўйича илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда. Бу борада акрил кислотасини чуқур конверсия даражасига қадар полимерлашда, уларнинг физик-кимёвий ҳамда эксплуатацион хоссаларини аниқлаш, махсус хоссали препаратлар, кўп миқдордаги намликни ютиш хоссасига эга юқори бўкувчан полимер гидрогеллар яратиш зарур.

Республикамызда маҳаллий хом ашёлар асосида импорт ўрнини босувчи ва экспортга мўлжалланган маҳсулотлар яратишни ривожлантиришда илмий изланишларни юқори даражада ташкил этиш ҳамда иқтисодий ўсиш суръатларини сақлаш ва маҳаллий ишлаб чиқаришни қўллаб-қувватлаш бўйича кенг қамровли чора-тадбирлар амалга оширилиб, рақобатбардош полимер маҳсулотларни ишлаб чиқариш борасида муҳим натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида¹ «...маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш...» вазифалари белгилаб берилган. Бу борада, акрил кислотасини чуқур конверсия даражасига қадар полимерланиш кинетикаси параметрларини аниқлаш, ушбу жараёнинг қонуниятларини аниқлаш, макромолекулаларнинг уч ўлчамли тузилишини шакллантириш усулларини бошқариш ва унинг асосидаги специфик хоссаларга эга бўлган маҳсулотларни яратишга йўналтирилган илмий-амалий тадқиқотлар муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони, 2017 йил 29 августдаги ПҚ-3246-сонли «Кимё саноати ташкилотларининг экспорт-импорт фаолиятини такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сонли «Ўзбекистон Республикаси кимё саноатини жадал ривожлантириш

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» Фармони.

чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари, шунингдек, мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожлантиришининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг кўпгина мамлакатларида акрил мономерлар асосида синтез қилинган полимерларни ўрганиш ва улардан фойдаланиш бўйича илмий изланишлар жадал билан олиб борилмоқда. Чоп этилган нашрларнинг кўпчилиги турли хил мономерлар асосида суперабсорбент гидрогелларни олиш ва уларнинг физик-кимёвий хусусиятларини ўрганишга бағишланган. Радикал полимерланишни бошқариш механизмларини ўрганиш бўйича илмий йўналишни ривожлантиришга К. Matyjaszewski, Т. Tanaka, М. Buback, S. Bauerman, D.M. Haddleton, G. Moad, E. Rizzardo, В.А.Кабанов, Ю.Д.Семчиков, М.Б.Лачинов, М.Ю.Заремский, Д.Ф. Гришин ва бир қатор илмий мактаблар катта ҳисса қўшишган. Винил мономерларининг табиий полисахаридларга пайванд радикал сополимерланиш соҳасига К.V.Narish Prashanth, Ю.Д.Семчиков, А.Е.Мочалова, Л.А.Смирнова, Л.А.Нудьга ва бошқа олимларнинг илмий тадқиқот ишларини таъкидлаб ўтиш зарур. Республикамизда мазкур йўналиш ривожига Х.У.Усманов, С.Ш.Рашидова, М.А.Аскарлов, У.Н. Мусаев, Т.М.Бабаев, М.Г.Мухамедиев ва бошқалар ўз изланишлари билан радикал полимерланишни бошқариш муаммолари, тиббий полимерлар синтези, сувда эрувчан гидрогеллар олиш, тузилишини аниқлаш муаммоларини ҳал этишга ўз ҳиссаларини қўшган.

Ушбу изланишларга қадар адабиётларда радикал полимерланиш жараёнида полиакрил кислотасининг уч ўлчамли структуралари шаклланиши жараёнларини бошқаришнинг самаларали механизмлари, шунингдек, радикал полимерланишда макромолекулаларнинг чокланиш жараёнини бошқариш имкониятини берувчи омиллар кам ўрганилган. Акрил кислотасини персулфат тузлари иштирокида радикал полимерланишининг олиб борилиши бевосита синтез жараёнининг ўзида уч ўлчамли структуранинг шаклланишига олиб келади. Бу суперабсорбент хоссаларини ўзида намоён қилувчи юқори гидрофилликка эга, кам чокланган полимерларни олиш истиқболини юзага келтиради.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Полимерлар кимёси ва физикаси институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг ФА-Ф-12-100 «Акрил мономерлари асосида суперабсорбентлар олиш технологиясини ишлаб чиқиш» (2015-2017гг.); ПЗ 2017092222 «Акрилонитрилни комплекс қайта ишлаб, акрил кислотасининг чизиқли (со)полимерларини олиш» (2018-2019 гг.). амалий тадқиқот лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади акрилонитрилдан акрил кислотасини синтез қилиш, уни чуқур конверсия даражасига қадар радикал полимерланиш кинетикасини ҳамда у асосида юқори бўқувчан гидрогеллар олишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

акрилонитрилни суюлтирилган сульфат кислотаси билан оксидлаш натижасида акрил кислотаси синтез қилишнинг қонуниятларини ўрганишнинг янги самарали усулларни ишлаб чиқиш;

акрил кислотасини чуқур конверсия даражасига қадар радикал полимерланиш қонуниятларини белгилаш;

радикал полимерланиш шароитида полиакрил кислотасининг фазовий тикилган структураларини шаклланиш механизмини ишлаб чиқиш ва самарали бошқариш;

уч ўлчамли тузилишдаги полиакрил кислотасининг физик-кимёвий ва эксплуатацион хусусиятларини аниқлаш;

акрилонитрилдан акрил кислотаси олиш ва у асосида суперабсорбентлар синтез қилишнинг технологиясини яратиш.

Тадқиқотнинг объекти – акрилонитрил, акрил кислотаси, хитозан ва улар асосидаги уч ўлчамли юқори бўқувчан гидрогеллар ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети – акрил кислотасини акрилонитрилдан олиш жараёнини ўрганиш, акрил кислотасини чуқур конверсия даражасига қадар радикал полимерланиш кинетикаси, уч ўлчамли структуранинг шаклланиш жараёни ва шартлари ҳамда уларнинг физик-кимёвий хоссаларидан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқотларда вискозиметрия, гел-сингдирувчанлик хроматографияси, элемент анализи, Фурье ИҚ- ва УБ-спектроскопия ва бошқа физик-кимёвий усуллардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор янги самарали усул ёрдамида акрилонитрилдан акрил кислотаси синтез қилинган ва жараённинг боришига таъсир этувчи асосий омиллар аниқланган;

акрил кислотасини чуқур конверсия даражасига қадар полимерлаш орқали уч ўлчамли структурага эга полиакрил кислотаси синтез қилинган;

фазовий тикилган структураларнинг шаклланиш хусусиятлари ва жараёнини бошқариш усуллари ҳамда радикал полимерланиш жараёнида тикувчи агент иштирокисиз уч ўлчамли тузилишдаги макромолекула олиш учун инициаторнинг табиати таъсири муҳимлиги аниқланган;

илк бор радикал полимерланиш жараёнида реакцион аралашмага 0,25–1% хитозан қўшиш билан полиакрил кислотасининг структурланишини самарали бошқариш мумкинлиги исботланган;

хитозаннинг реакцион системада мавжудлиги структурани шаклланиш жараёнини сезиларли даражада тезлаштириб, тикилган структураларни тартибга солувчи восита бўлиб хизмат қилиши аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

акрилонитрилдан акрил кислотасини олишда мономер синтезини оптималлаштиришга имкон берувчи самарали усули ишлаб чиқилган;

акрил кислотасини чуқур конверсия даражасига қадар ишлаб чиқилган радикал полимерлаш қонуниятлари тикувчи агент иштирокисиз уч ўлчамли макромолекула синтез қилинган;

юқори бўқувчанликка эга бўлган полиакрил кислотаси гидрогеллари санитар-гигиеник буюмлар ишлаб чиқаришда фойдаланиладиган суперабсорбентлар сифатида қўлланилиши аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Юқори бўқувчан гидрогелларнинг олиниши ҳамда уларнинг физик-кимёвий хоссалари ўрганиш бўйича олиб борилган тажрибалар натижалари замонавий физик-кимёвий усуллар ёрдамида олинди. Иш бўйича хулосалар кимёвий жараёнларнинг кинетикаси ва термодинамикасининг замонавий назарияларида ишлатиладиган тенгламалардан фойдаланган ҳолда олинган натижалар асосида қилинди. Олинган натижаларнинг тасдиғи сифатида республика ва халқаро илмий конференцияларда муҳокамалар қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, акрил кислотасини чуқур конверсия даражасига қадар радикал полимерланиш қонуниятларини аниқлаш кўрсатилган. Радикал полимерланиш жараёнида чизиқли ва уч ўлчамли тузилишга эга бўлган макромолекулаларни синтез қилиш шароитлари ишлаб чиқилган. Полимерланиш жараёни давомида тикилган полиакрил кислотасининг шаклланиши билан кузатилаётган тахминий механизмини ва ушбу жараёни бошқариш аниқланган. Инициатор сифатида персульфат калий қўлланилиши уч ўлчамли полиакрил кислотасини ҳосил бўлиши сабаб бўлади. Шунингдек, полиакрил кислотасини радикал полимерлаш жараёнида реакцион аралашмага табиий полисахарид хитозан киритилиши билан самарали бошқариш мумкинлиги аниқланди, унинг реакцион тизимда мавжудлиги тикилиш жараёнини сезиларли даражада тезлаштириши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти, акрил мономерлари асосида импорт ўрнини босувчи маҳсулот турини кенгайтиришдан иборат. Акрилонитрилдан акрил кислотаси олиш учун ишлаб чиқилган усул мономер ишлаб чиқариш технологиясини сезиларли даражада соддалаштириш имконини бериб, саноат миқёсида акрил кислотаси ишлаб чиқариш технологиясини ўзлаштириш истиқболини очиб беради. Мономер сифатига кам талаб этиладиган ҳамда тикилган полиакрил кислотаси асосида суперабсорбентлар синтез қилиш усулининг оддийлиги билан ажралиб турувчи янги ёндашув ишлаб чиқилди. Тадқиқот натижаларининг амалий тадбиқи «Navoiyazot» АЖ заводи лабораторияси томонидан акрил кислотаси ва у асосида суперабсорбентлар ишлаб чиқариш усулини ўзлаштиришга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Акрилонитрилдан акрил кислотаси синтези ва у асосидаги суперабсорбентлар олиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

акрилонитрилдан акрил кислота олиш технологияси «Navoiyazot» АЖда амалиётга жорий этилган («Navoiyazot» АЖнинг 2019 йил 18 ноябрдаги

03/10877-сон маълумотномаси). Натижада импорт ўрнини босувчи санитар-гигиеник буюмлар олишда янги маҳаллий маҳсулот ишлаб чиқариш имконини берган;

акрил кислотасининг чуқур конверсияга қадар радикал полимерланиш усулларида ПЗ-20170925290+ПЗ-2017092965+ПЗ-20170927395 рақамли «Маҳаллий хомашёлар асосида ионитлар олиш ва уларни саноат чиқиндиларидан рангли ва камёб металлларни сорбциялашда қўллаш» мавзусидаги амалий лойиҳасида полиакрил кислотасининг фазовий тикилган структураларнинг шаклланишини самарали тартибга солишда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2019 йил 19 ноябрдаги 89-03-4477-сон маълумотномаси). Натижада юқори селективликка эга бўлган тикилган гелсимон ионитлар олиш жараёнини мукамаллаштириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Диссертация бўйича олинган асосий натижалар 3 та халқаро ва 7 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 14 та илмий ишлар чоп этилган, шулардан, 1 таси Ўзбекистон Республикаси патенти, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа докторлик (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 3 та мақола, шу жумладан, 2 таси республика ва 1 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш қисми, учта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат. Диссертация ҳажми 117 бетдан иборат.

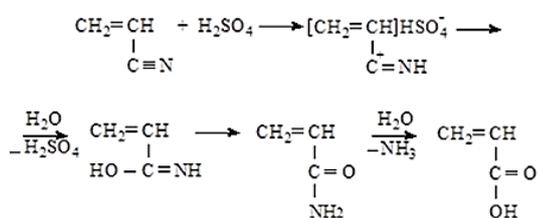
ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари, объектлари ва предметлари белгиланган, Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, унинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий этиш истиқболлари бўйича хулоса қилинган ҳамда нашр этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг “**Акрил мономерларининг радикал (со) полимерланиши**” номли биринчи бобида акрил кислотасининг олиниши, унинг радикал полимерланиш хусусиятлари, уч ўлчамли тузилишга эга полиакрил кислотаси асосида суперабсорбентлар олиш ҳамда акрил мономерларнинг табиий полисахаридларга пайванд сополимерланиши ва бу полимерларнинг турли хил соҳаларда қўлланилиши бўйича дунё тажрибаларининг таҳлиliga бағишланган адабиётлар шарҳи келтирилган.

Диссертациянинг “Акрил кислотаси ва у асосидаги полимерларнинг синтези ва тадқиқ қилиш усуллари” номли иккинчи бобида акрил кислотасини (АК) чуқур конверсия даражасига қадар радикал полимерланиши бўйича тадқиқот усуллари ва синтез қилинган полимерларнинг хоссалари келтирилган, АКнинг хитозанга пайвандланган сополимерларини синтез қилиш усули тавсифланган.

Диссертациянинг “Акрил кислотасининг синтези ва унинг полимерланиш қонуниятлари” номли учинчи бобида акрилонитрилдан (АН) дан АК олиш ва унинг полимерланиши амалга оширилган тадқиқот натижалари берилган. Маълумки, АН асосий қўлланилиш соҳаси нитрон толаси ишлаб чиқариш бўлиб, охириги йилларда унга бўлган талаб нафақат Ўзбекистонда, балки бутун дунёда сезиларли даражада камайган. Шу муносабат билан ушбу мономерни қайта ишлаб, янги импорт ўрнини босувчи маҳсулотларни олиш ғояси илгари сурилди. АНни суюлтирилган сульфат кислотаси иштирокида совунлаб АК олиш истиқболли йўналишлардан ҳисобланади.



Реакцион аралашма белгиланган миқдордаги совутилган АН, гидрохинон ингибитори ва катализатор сифатида мис кукунидан иборат.

АН дан суюлтирилган сульфат кислотаси таъсирида катализатор сифатида мис кукуни иштирокида АК олиш усули авваладан маълум бўлиб, тадқиқотларда олиб борилган. АНдан АК олиш жараёни соддалаштирилган. Таклиф қилинаётган ёндашувимизга мувофиқ, реакцион аралашмадан мономерни (АК) ажратиб олиш тўғридан-тўғри ҳайдаш усули орқали амалга оширилди.

Синтез жараёнининг оптимал шароитларини белгилаш мақсадида реакцион араламашдаги компонентларнинг (АН:H₂SO₄:сув) нисбатлари АКнинг унуми ва синдириш кўрсаткичларига таъсири ўрганилди (1-жадвал).

1-жадвал

Акрилонитрил ва сульфат кислотаси нисбатларининг акрил кислотаси унумига таъсири. Синтез вақти 10 соат

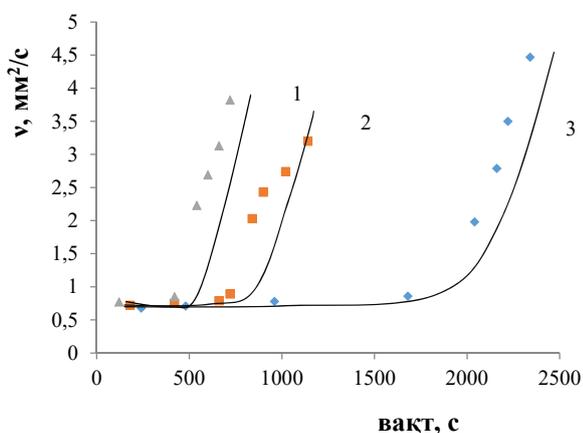
Акрилонитрил, %	Сульфат кислота, %	Сув, %	Унум, %	n_D^{20}
21,39	49,56	29,04	64	1,368
21,41	58,38	20,20	81	1,420
23,91	55,41	20,66	72	1,350
24,27	56,24	19,47	40	1,427
25,41	58,89	15,68	85	1,424
29,01	52,72	18,26	67	1,427

АН:H₂SO₄:сув (муз) оптимал нисбатлари қуйидагича: (21-29)% ÷ (55-58)% ÷ (15-20)%. Ушбу нисбатлар ёрдамида бошлағич АНга нисбатан 80% соф акрил кислота олишга эришилди.

АКнинг ҳосил бўлиши ИҚ- ва УБ-спектроскопия усуллари билан тасдиқланган. Синтез қилинган АКнинг ИҚ-спектрларида АКга хос бўлган ютилиш соҳалари яққол намоён бўлган. Бундан ташқари, дастлабки олинган тажриба натижалари синтез қилинган АК радикал турдаги инициаторлар таъсирида осон полимерланиши аниқланган ҳамда полимерланишининг кинетик қонуниятлари классик қонуниятларига мос келиши исботланган. Кейинги тадқиқотлар АКни чуқур конверсия даражасига қадар полимерланиш қонуниятларини ўрганишга қаратилган.

Полиакрил кислотасини (ПАК) чуқур конверсия даражасига қадар синтез қилиш учун АКни қисман нейтраллаш (75%) талаб қилинади. Реакция калий персульфат (КПС) инициатори иштирокида амалга оширилади. Синтез давомида вақт ўтиши билан реакция аралашманинг қовушқоқлиги ўзгаришини доимий равишда кузатиб борилди.

1-расмда АКнинг турли концентрацияларда реакция аралашманинг кинематик қовушқоқлигини синтез вақтига боғлиқлиги кўрсатилган. Синтезнинг дастлабки босқичларида реакция аралашманинг қовушқоқлиги бироз ўзгаради. Бироқ, маълум бир конверсия даражасига эришилгандан сўнг реакция аралашманинг қовушқоқлиги кескин ошиши кузатилди. Бунда уч ўлчамли тузилишга эга полимер маҳсулоти ҳосил бўлиб, реакция аралашманинг оқувчанлиги бутунлай тўхтади.

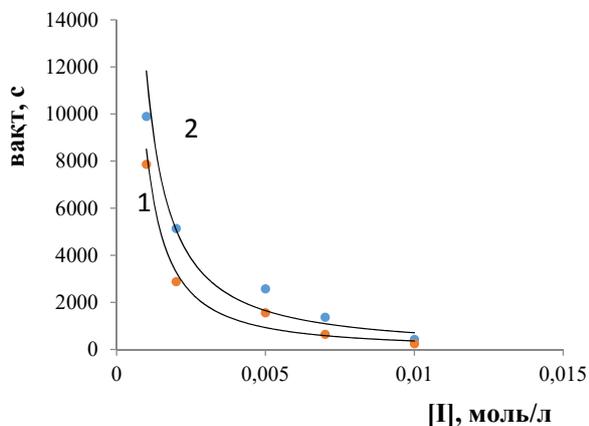


1-расм. Мономернинг турли концентрацияларида реакция аралашманинг кинематик қовушқоқлигини синтез вақтига боғлиқлиги: 3,33 моль/л (1), 2,43 моль/л (2), 1,46 моль/л (3), [КПС]=7*10⁻³ моль/л, t = 50°С.

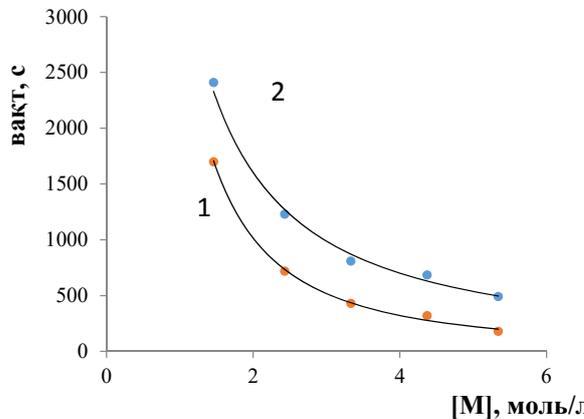
Шу билан бир қаторда, реакция аралашма қовушқоқлигининг синтез вақтига боғлиқлиги инициатор концентрацияси ҳамда ҳароратнинг ўзгариши билан ҳам кузатилди. Олинган натижалар асосида полимерланишнинг дастлабки босқичларида қовушқоқликни синтез вақтига кам боғлиқлиги кузатилиб, вақт ўтиши билан кескин ўсиши натижасида қисқа вақт ичида реакция аралашманинг оқувчанлиги йўқолиши ҳисобига-гель ҳосил бўлиши аниқланди.

2-4 расмларда қовушқоқлик ошишининг бошланиш вақти ҳамда гель ҳосил бўлиш вақтининг инициатор, мономер концентрацияларига ва ҳароратга боғлиқлиги келтирилган. Радикал полимерланиш жараёнида реакция

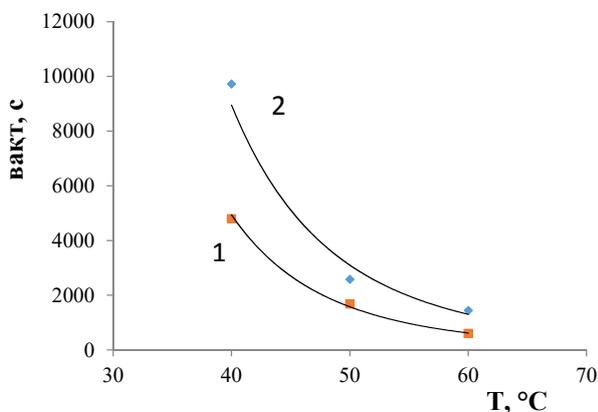
аралашманинг қовушқоқлигининг кескин ошиши гель-эффектнинг бошланиши билан юзага келиши мумкин, унинг биринчи босқичи диффузия билан бошқариладиган занжир узилиш тезлигининг пасайиши ҳисобига реакцион аралашманинг қовушқоқлиги ошади ва макромолекулаларнинг диффузиясини қийинлаштиради.



2-расм. Қовушқоқлик ошишининг бошланиш вақти (1) ва гель ҳосил бўлиш вақтининг (2) инициатор концентрациясига боғлиқлиги



3-расм. Қовушқоқлик ошишининг бошланиш вақти (1) ва гель ҳосил бўлиш вақтининг (2) мономер концентрациясига боғлиқлиги

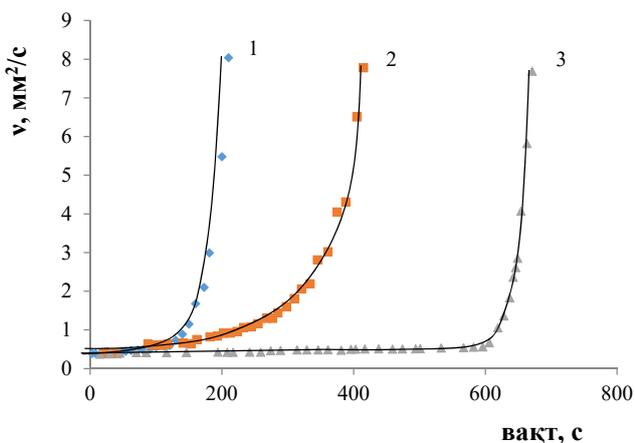


4-расм. Қовушқоқлик ошишининг бошланиш вақти (1) ва гель ҳосил бўлиш вақтининг (2) ҳароратга боғлиқлиги

Бироқ, бунда гель-эффект макромолекулаларни ўзаро тикилишига сабаб бўла олмайди. Олиб борилган тадқиқотлар давомида АКнинг полимерланиш жараёнини ўзаро таққослаш мақсадида инициатор сифатида изомой кислотасининг динитрили иштирокида реакцион аралашманинг қовушқоқлигини синтез вақтига боғлиқлиги ўрганилди (5-расм). Изомой кислотасининг динитрили сувда эримаслиги сабабли тажрибалар изопропил спирти иштирокида амалга оширилди.

5-расмдан кўриниб турибдики, инициатор КПС иштирокидаги қовушқоқликнинг вақтга боғлиқлик графиклари ўзаро ўхшаш (1-расм). Бироқ, сезиларли фарқлар мавжуд. Бир хил синтез шароитларида изомой кислотасининг динитрили иштирокида қовушқоқнинг кескин ошиши сезиларли

даражада секин содир бўлади. Яна бир фарқи, юқори қовушқоқлика қарамай реакция аралашма ўзини оқувчанлигини йўқотмайди.



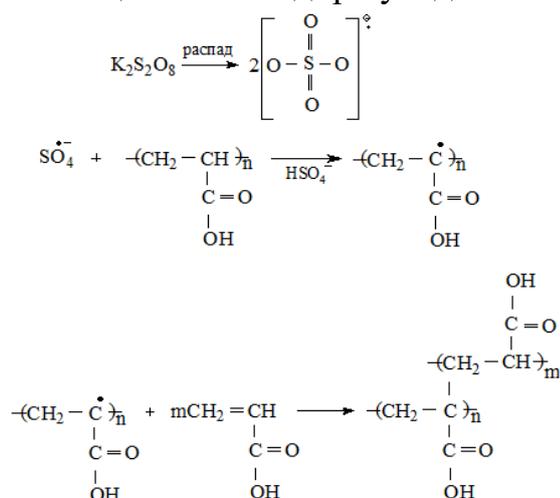
5-расм. Инициаторнинг турли концентрацияларида реакция аралашманинг кинематик қовушқоқлигини синтез вақтига боғлиқлиги: $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (1), $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2), $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3). Эритувчи изопропил спирти

1 ва 5 расмларнинг ордината ўқларини солиштиришлар шуни кўрсатадики, изомой кислотасининг динитрили инициатори иштирокида юқори қовушқоқликларда ҳам ўлчовлар ўтказиш мумкин. Аксинча, КПС иштирокида реакция аралашманинг қовушқоқлиги кескин ошиши бошлангандан кейин кўп ўтмай оқувчанлиги йўқолади ва гелга айланади, шундан сўнг қовушқоқликни ўлчаш имконияти бўлмайди. Юқоридаги маълумотлар изомой кислотасининг динитрили иштирокида ПАКнинг молекуляр-массавий хусусиятлари гелсингдирувчанлик хроматографияси (ГСХ) ёрдамида ҳам тасдиқланди. Олинган натижалар, молекуляр оғирликни 31600 дан 35500 гача ошишини кўрсатди. Бундан ташқари полидисперслик даражасини 2.56 дан 3 гача ошиши кузатилди. Бундай натижалар классик радикал полимерланиш доирасида тушунтирилади. Аммо, КПС инициатори иштирокида синтез қилинган ПАК учун бундай тадқиқотлар ўтказиш имконияти бўлмади. Реакция аралашма оқувчанлигини йўқотгунга қадар (2-4 расм) ажратиб олинган ПАК намуналари қуритилгандан сўнг сувда қийин эрийдиган ҳолатга ўтиб қолади.

Полимерланиш жараёни инициатор парчаланиши, иницирланиш, занжир ўсиши ва занжирнинг бимолекуляр узилиши каби жараёнлардан иборат. Ушбу механизм сувда эрувчан чизиқли полимерлар олиш жараёнини тушунтириб, шубҳасиз, полимерланишни изомой кислотасининг динитрили иштирокида амалга оширилади. Бироқ келтирилган механизм КПС иштирокида уч ўлчамли полимер структурасини шаклланишини тушунтира олмайди. Юқорида келтирилган натижалар шуни кўрсатадики, КПС полимерланиш жараёнини иницирлаб қолмай, макромолекулаларда (ёки макрорадикал) қўшимча актив марказ ҳосил бўлишида иштирок этади. Бунда асосий полимер занжирининг энг кам гидрогенланган атомидан водород узилиш эҳтимоллиги катта.

Шуни таъкидлаш керакки, чуқур конверсияда сезиларли ўрин эгалловчи макрорадикал полимерга занжир узатилиш натижасида ҳам шаклланади. Бироқ, изомой кислотасининг динитрили иштирокида реакция аралашма ҳатто чуқур конверсия даражаларида ҳам оқувчанлигини йўқотмайди, яъни уч ўлчамли тўр

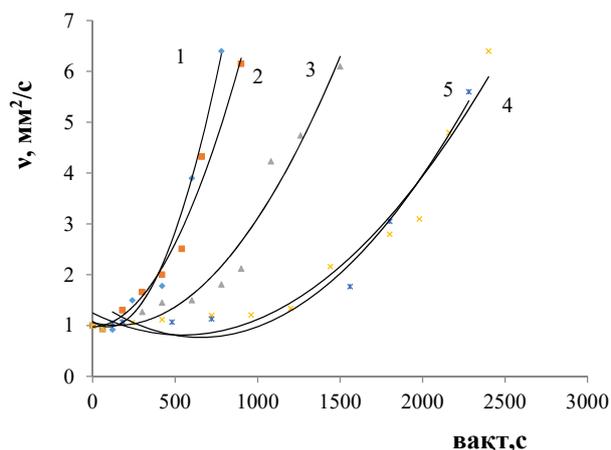
ҳосил бўлмайди, бу АК макромолекуларнинг тикилишида юқорида кўрсатилган схема бўйича КПС ҳисобига содир бўлади.



Хулоса ўрнида, юқорида келтириган маълумотларга асосланиб, уч ўлчамли структурага эга ПАК синтези қўшимча тикувчи агент иштирокисиз амалга ошириш мумкин. Бунда структурланиш вақтини инициатор, мономер концентрацияларини ва ҳароратни ўзгартириб бошқариш имкониятлари мавжуд. Аммо реакция аралашманинг оқувчанлигини йўқолишини бошқариш имкониятлари ушбу параметрларнинг ўзгариши билан чекланмайди. АКсининг полимерланиш жараёни кам миқдордаги табиий полисахарид хитозан (ХЗ) иштирокида амалга оширилди. Маълумки, чуқур конверсия даражасига қадар радикал полимерланиш кинетикаси реакция муҳитнинг қовушқоқлигига боғлиқ. Қовушқоқлик қанча юқори бўлса занжир узилиш константаси шунча кичик бўлади ва полимерланиш жараёни юқори тезлик билан амалга ошади. Шунинг учун ПАК синтезида поливинилпирролидон, полиакриламид, метилцеллюлоза ва оксиэтилцеллюлоза каби қуюқлаштирувчилардан фойдаланилади. Биз бу мақсадда ХЗ қўладик. Маълумки, ХЗ қаттиқ занжирли полимер бўлиб, кучсиз кислоталарнинг сувли эритмаларида эрийди. Кам миқдорда ХЗ қўшиш натижасида реакция аралашманинг қовушқоқлиги сезиларли даражада ошишига олиб келади. Бундан ташқари, ХЗ микробларга қарши хусусиятга эга бўлиб ўзининг сополимерларида ҳам ушбу хусусиятларини сақлайди.

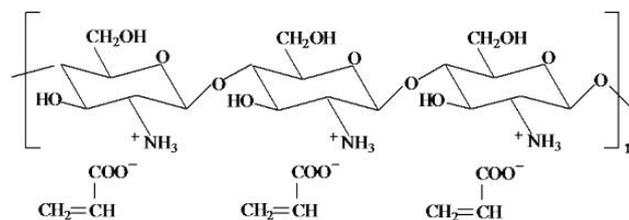
6-расмда ХЗ қўшиш билан реакция аралашманинг қовушқоқлигини вақтга боғлиқлиги кўрсатилган. Олинган натижалар, реакция аралашмага кам миқдорда, яъни 1% гача ХЗ қўшилиши қовушқоқликни ошишини ва шунга кўра оқувчанликни тўхташ вақти сезиларли даражада қисқарганини кўрсатди.

АКнинг радикал полимерланиш тезлигига ХЗнинг таъсир қилишига бир нечта сабаблар мавжуд. Реакция аралашмага ХЗ қўшиш (1% ХЗ қўшилганда реакция аралашманинг қовушқоқлиги 3 мартага ошади) қовушқоқликка сезиларли даражада таъсир қилади. Бу занжир узилиш тезлиги константасининг камайишига олиб келади.



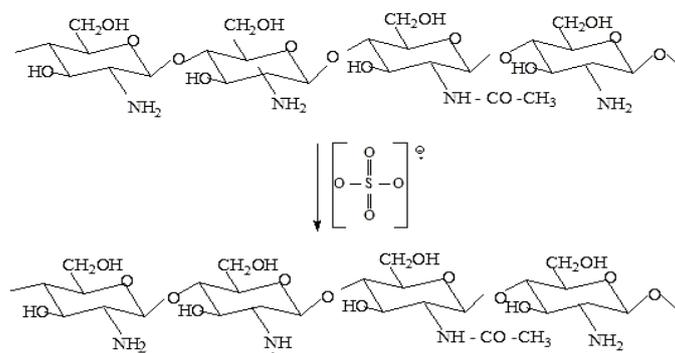
6-расм. Акрил кислотасига нисбатан турли концентрацияларда хитозан кўшиши билан (ММ=115 000, деацетилланиш даражаси=82%) реакция аралашманинг кинематик қовушқоклигини вақтга боғлиқлиги: 1% (1), 0,75% (2), 0,5% (3), 0,25% (4), хитозан иштирокисиз (5)

ХЗнинг АКда эриши протон акцептори сифатида иштирок этувчи аминогуруҳнинг жуфтлашмаган электрони билан АКнинг протони ўзаро таъсирлашиши натижасида ХЗнинг туз шакли ҳосил бўлиши билан боғлиқ:

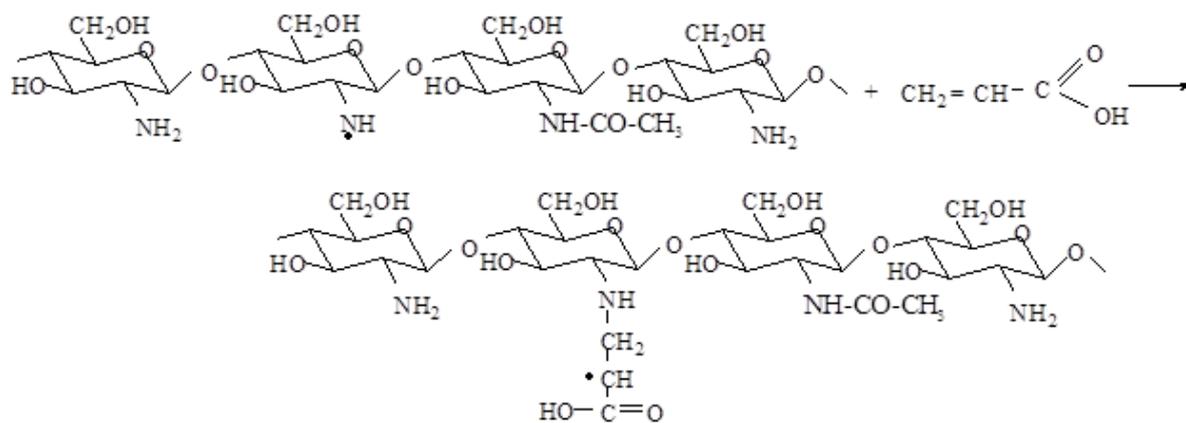


ХЗ макромолекулалари билан боғланган туз шаклидаги АКнинг полимерланиш тезлиги ХЗ билан таъсирлашмаган АКга нисбатан юқори бўлади.

Шунингдек, АКнинг ХЗ макромолекуласига чокланиши муҳим ўрин эгаллайди. Винил мономерларининг ХЗга чокланган сополимерланиш механизми КПСнинг ХЗ аминогуруҳига ўзаро таъсири натижасида ХЗ макромолекуласида фаол радикал ҳосил бўлиши билан белгиланган.



КПСнинг ўзаро таъсири натижасида ХЗ аминогуруҳида ҳосил бўлган фаол марказ АКсининг полимерланишини иницирлаб, тармоқли чокланган сополимерлар ҳосил бўлишига сабаб бўлади.



Чуқур конверсия даражасига қадар полимерланиш жараёнида тармоқланган макрорадикалларнинг ўзаро таъсирлашиши уч ўлчамли структураларнинг ҳосил бўлишига олиб келади.

Шундай қилиб, ПАКнинг тузилишинини шаклланишида инициаторнинг табиати муҳим ўрин эгаллайди. Изомой кислотасининг динитрили иштирокида чуқур конверсия даражасига қадар радикал полимерланиши чизиқли ПАКси ҳосил бўлиш имконини беради. Инициатор сифатида КПС қўлланилганда қўшимча тикувчи агентлар иштирокисиз уч ўлчамли полимерлар олиш мумкин. Уч ўлчамли структуранинг шаклланиши КПСнинг ўзаро таъсирлашиши натижасида макромолекулаларда ҳосил бўлган фаол марказлар ва полимерга занжир узатиш реакцияси ҳисобига ҳосил бўлади. Олинган натижалар аналогларга қараганда содда ва кам ҳаражат талаб қилинадиган суперабсорбентлар олиш усулини ишлаб чиқишга имкон беради.

Бу йўналишда полиакрил кислотаси асосида суперабсорбентлар олиш ва унинг хоссаларини ўрганиш бўйича тадқиқотлар олиб борилди.

Суперабсорбентлар синтези 50°Сда КПС инициатори иштирокида амалга оширилди. Реакцион аралашма оқувчанлигини йўқотгандан сўнг 15 дақиқа давомида 60°С ҳароратда ушлаб турилди ва реакцион масса эластик блок ҳосил қилди. Полимер қуритилгандан сўнг оқ рангдаги шишасимон тузилишга эга бўлди. У пичоқ майдалагичда майдаланиб, элакдан ўтказилди. Элакдан ўтказилган суперабсорбентни таъсирлашмаган мономердан тозалаш мақсадида этил спирти билан ювилди.

Юқорида келтирилгандек, мономер ва инициатор концентрацияси ва ҳарорат ошиши синтез вақтини сезиларли даражада камайишига олиб келади. Бироқ, инициатор, мономер концентрацияси ва ҳароратнинг ошиши билан полимерланиш реакцияси жуда юқори тезликда давом этади ва жараёни бошқариш қийинлашади. Оптимал синтез шароитларини баҳолаш мезони реакцион аралашманинг оқувчанлигини йўқотиши ва мақсадли маҳсулот унуми ҳисобланади. Шу асосда, инициаторнинг оптимал концентрацияси $(7-10) \cdot 10^{-3}$ моль/л., мономер 3,33-5,34 моль/л ва ҳарорат 50°С этиб белгиланди.

Суперабсорбентларнинг асосий эксплуатацион хусусиятлари сувни ютувчанлиги ва сув тутиб туришидир. Суперабсорбентнинг сув ютувчанлик кўрсаткичи босим остида намликни ушлаб туриш қобилияти билан аниқланади.

Ушбу кўрсаткични белгилаш учун центрифугалаш пайтида суюликни ушлаб туриш даражасини аниқлаш усулидан фойдаланилди.

2-жадвал

Хитозан иштирокида синтез қилинган ва хорижда ишлаб чиқарилган суперабсорбентларнинг сув ютувчанлиги ва сув тутиб туриш кўрсаткичларининг боғлиқлиги

Кўрсаткич	ПАК (ХЗ иштирокисиз)	ПАК:ХЗ (1%)	Чет элда ишлаб чиқарилган суперабсорбент
Дистилланган сув бўйича сув ютувчанлиги, г/г	700-800	820	860
0,9% м.у. бўлган NaCl эритмаси бўйича сув ютувчанлиги, г/г	120-150	157	142
Дистилланган сув бўйича центрифуганинг 2500 айланиш тезлигида 3 мин. давомида сув тутиб туриши, г/г	160-310	296	234
0,9% м.у. бўлган NaCl эритмаси бўйича сув тутиб туриши г/г	27-41	33	38

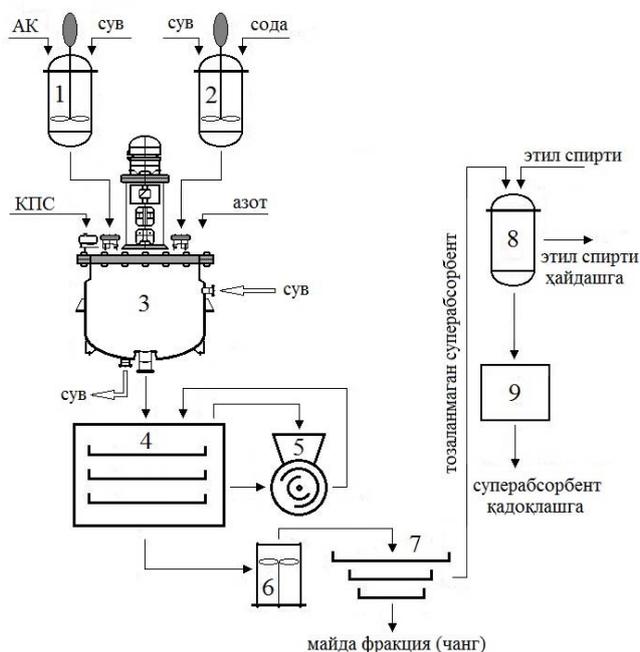
Юқорида келтирилган натижалар шуни кўрсатадики, синтез қилинган намуналар юқори сув ютувчанлиги ва сув тутиб туриш кўрсаткичларига эга бўлиб, улар санитар-гигиеник маҳсулотлар ишлаб чиқаришда ишлатиладиган суперабсорбентлар учун белгиланган техник тавсифларига мос келади. Олиб борилган натижалар шуни кўрсатдики, уч ўлчамли структура ҳосил қилинган ҳолда полимерланиш жараёнининг ўзгариши чуқур конверсия даражасига қадар олиб бориш орқали амалга ошириладиган синтез жараёнида юқори эксплуатацион хоссалари билан хорижий аналог маҳсулотлардан қолишмайдиган суперабсорбентлар олиш имконини берди.

Диссертациянинг «**Акрилонитрилдан акрил кислотаси олиш ва у асосидаги суперабсорбентлар технологиясини ишлаб чиқиш**» номли тўртинчи бобида лаборатория шароитида олинган натижалар асосида технологиялар ишлаб чиқиш ва уларни тадқиқ қилиш бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижалари келтирилган

АНдан АК ишлаб чиқариш учун тайёрланган лаборатория технологияси АК ва у асосидаги суперабсорбентлар олиш бўйича пилот қурилмаси лойиҳасини ишлаб чиқишга имкон берди. Технологиянинг ўзига хос хусусияти шундаки, АНни суюлтирилган сульфат кислота билан 10 соат давомида қиздириб, реакцион массадан мономерни 105-110°Сдан юқори бўлган ҳароратда ҳайдаб олишдан иборат. Акрилонитрилдан АК олишнинг маълум усулларида фарқли ўлароқ, технологик жараённинг босқичларини

қисқартириш орқали мономер ишлаб чиқариш технологиясини сезиларли даражада соддалаштиришга эришилди.

Шунингдек, лаборатория шароитида суперабсорбентлар синтезини ўрганиш натижалари ишлаб чиқаришнинг асосий технологик схемасини ишлаб чиқиш имконини берди (7-расм).



7-расм. Суперабсорбент ишлаб чиқаришнинг принципиал схемаси

1-АКнинг сувли эритмасини тайёрлаш учун сиғим; 2- Na_2CO_3 эритмаси тайёрлаш учун сиғим; 3-полимерланишни олиб бориш учун реактор; 4-қуритгич; 5-шнекли майдалагич; 6-суперабсорбент учун пичокли туридаги майдалагич; 7-тебранма элак; 8-экстрактор; 9-қуритиш камераси

Аралаштириш идишида (1) АК сувда эритилади. Бошқа ҳажмда (идишда) (2) Na_2CO_3 нинг ҳисобланган миқдори эритилади. Ҳисоблаш шундай олиб бориладики, соданинг миқдори АК миқдорининг 0,75 қисмини ташкил этиши керак. АК эритмаси иситиш учун қобиқ билан таъминланган аралаштиргичли реакторга (3) ўтказилади. Сода эритмаси (2) аралаштириш идишидан аста, доимий аралаштирилиб турган ҳолда (3) реакторга ўтказилади. Бунда ҳарорат 50°C дан ошиб кетмаслиги учун назорат қилиб турилади. Эритма қўшиб бўлингач, 10-15 дақиқа давомида аралаштириб турилади. (3) реакторга КПСнинг ҳисобланган миқдори қўшилади ва реактор қобиғига иссиқлик ташувчи юборилади. Синтез реактор (3)га узлуксиз равишда газ ҳолатидаги азотни юбориб турган ҳолда 50°C ҳароратда амалга оширилади. Белгиланган вақтдан сўнг қуюқлашган реакция аралашма қуритиш камерасининг (4) текис юзасига қуйилади ва $60-70^\circ\text{C}$ ҳароратда қуритиш амалга оширилади. Гел оққувчанли йўқолгач, у шнекли майдалагичда майдаланади ва қайтадан қуритиш камерасига (4) жойланади. Қуритиш 24 соат давомида амалга оширилиб, бу вақтда (7) майдалагичда 2-3 маротаба майдаланиб яна қуритиш камерасида киритилади. Қуритиш жараёни ниҳоясига етгач, материал турли ўлчамдаги қаттиқ зарралар кўринишига эга бўлади. Уни пичокли майдалагичда (6) заррачалар ўлчами 0,2-0,5 мм бўлганга қадар майдаланади ва тебранма элақлар тўпланидан (7) ўтказилади. Чангли фракция ажратиб олиниб, қолган 0,2-0,5 мм ўлчамдаги зарралар реакцияга киришмай қолган мономердан этанол эритмаси ёрдамида экстракциялаш билан тозалаш мақсадида экстракторга (8)

юборилади. Этанол экстракциядан қайта қўллаш мақсадида ҳайдашга юборилади. Экстракция жараёнидан ўтказилган суперабсорбент қуритиш камерасида (9) доимий массага келгунча қуритилади, сўнг қадоқлашга юборилади.

ХУЛОСА

«Акрилонитридан акрил кислотаси синтези ва у асосидаги суперабсорбентлар» мавзусида фалсафа доктори (PhD) диссертацияси бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижасида қуйидаги хулосалар тақдим этилди:

1. Акрилонитрилни суюлтирилган сульфат кислотаси билан оксидлаш орқали акрил кислотасини олишнинг янгича ёндашуви ишлаб чиқилди. Реакцион аралашманинг оптимал таркиблари $\text{АН}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{сув}$ (муз): $(21-29)\% \div (55-58)\% \div (15-20)\%$ топилди ва синтез давомийлиги оптималлаштрилди. Ушбу шароитларда дастлабки АН га нисбатан 80% тоза акрил кислотаси олишга эришилди. Олинган акрил кислотаси радикал механизм бўйича осон полимерланади ҳамда асосий кинетик қонуниятларнинг радикал полимерланишнинг классик қонуниятларига мувофиқлиги топилди.

2. Акрил кислотасини чуқур конверсия даражасига қадар радикал полимерланиши қонуниятлари келтирилган. Ҳосил бўлиш даражаси 20-30% етганда реакция аралашма қовушқоқлигининг кескин ортиши кузатилади. Бунда инициатор табиати полиакрил кислотасининг структурасини шаклланишида муҳим ўрин тутди. Калий персульфат иштирокида уч ўлчамли структурани шаклланиши унинг макромолекулада қўшимча актив марказ ҳосил қилиши ҳисобига боради.

3. Инициатор сифатида изомой кислотасининг динитрили иштирокида полимерланиш 20-30% конверсияда гел-эффект билан кузатилади, уч ўлчамли структуранинг шаклланиши кузатилмайди. Бу акрил кислотасини чуқур конверсия даражасига қадар полимерланиши натижасида сувда эрувчан полимерлар синтез қилиш имконини берди. Гел-эффекти содир бўлиш шароитида олинган полимерлар юқори полидисперсликка эга $M_w/M_n \sim 3$.

4. Инициатор концентрациясини 10^{-3} дан 10^{-2} моль/л гача, мономер 1.46-5.34 моль/л ҳамда реакция муҳитнинг ҳароратини 40-60°C бошқариб, реакция аралашманинг структура ҳосил қилиш тезлиги самарали таъсир кўрсатиш мумкин. Реакцион аралашмага 1% гача хитозан табиий полисахариди қўшиш структурланишини самарали бошқариш мумкинлиги кўрсатиб, тикилган структураларни шаклланиш жараёнини тартибга солувчи восита сифатида хизмат қилиши мумкин.

5. Уч ўлчамли структурага эга полиакрил кислотаси сувни ютувчанлиги ва сув тутиб туриш хусусиятлари бўйича олинган натижалар шуни кўрсатдики, синтез қилинган полимерларнинг сувни ютувчанлиги 700 г/г ҳамда сув тутиб туриши 140-230 г/г бўлиб, ушбу кўрсаткичлари билан хорижий аналоглардан қолишмайди.

6. Акрилонитридан акрил кислотаси ва у асосида суперабсорбент олишнинг технологик схемаси ишлаб чиқилди ва технологияси яратилди. Акрил кислотаси, полиакрил кислотаси ва уларни ишлаб чиқариш учун зарур бўлган меъёрий-техник хужжатлар тўплами ишлаб чиқилди ва яратилган технология «Navoiyazot» АЖда жорий этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.27.06.2017.К/ФМ/Т.36.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ
ПРИ ИНСТИТУТЕ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ**

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ

АБРАРОВА ЗИЁДА МУХИТДИНОВНА

**СИНТЕЗ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ АКРИЛОНИТРИЛА И
СУПЕРАБСОРБЕНТОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ**

02.00.06 – Высокмолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКАМ НАУКАМ**

Ташкент-2019

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирован в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за В2018.2.PhD/К122.

Диссертация выполнена в Институте химии и физики полимеров

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (polchemphys.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziynet.uz).

Научный руководитель:	Кудышкин Валентин Олегович доктор химических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич доктор химических наук, профессор Рафиков Адхам Салимович доктор химических наук, профессор
Ведущая организация:	Ташкентский химико-технологический институт

Защита диссертации состоится «___» _____ 2019 г. в _____ часов на заседании Научного совета DSc.2017.K/FM/T.36.01 при Институте химии и физики полимеров по адресу: 100128, г. Ташкент, ул. Абдулла Кадыри, 7^б. Тел. (99871) 241-85-94; факс: (99871) 241-26-61, e-mail: polymer@academy.uz.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института химии и физики полимеров за № _____ (Адрес: 100128, г. Ташкент, ул. Абдулла Кадыри 7^б, Тел. (99871) 241-85-94)

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2019 года.
(протокол рассылки № _____ от _____ 2019 года).

С.Ш. Рашидова

Председатель научного совета по присуждению
ученых степеней, д.х.н., профессор, академик

А.А. Атаханов

Ученый секретарь научного совета по присуждению
ученых степеней, д.т.н., старший научный сотрудник

Т.М.Бабаев

Заместитель председателя научного семинара
при научном совете по присуждению
ученых степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире разработан ряд подходов, позволяющих синтезировать макромолекулы заданной структуры и молекулярной массы в условиях радикальной полимеризации и в настоящее время особо значимыми являются исследования, направленные на синтез макромолекул трехмерной структуры. К таким полимерам относятся высоконабухающие гидрогели, которые благодаря своим эксплуатационным свойствам, применяются в медицине для производства изделий санитарно-гигиенического назначения, в фармацевтике для изготовления растворимых капсул, в сельском хозяйстве для сохранения влаги в почвах.

На сегодняшний день одной из важных задач в мире являются научные исследования, посвященные синтезу и структуре высоконабухающих гидрогелей путем полимеризации акриловой кислоты и ее производных, а также разработке перспективных препаратов на их основе, проводятся ряд экспериментальных подходов позволяющих осуществлять управление радикально-цепным процессом и синтезировать полиакриловую кислоту сетчатой структуры. В связи с этим, представляется необходимым разработка подходов полимеризации акриловой кислоты до глубоких степеней превращения, изучение физико-химических и эксплуатационных характеристик гидрогелей, обладающих высокими водопоглощающими свойствами.

В Республике проводятся широкомасштабные мероприятия по созданию конкурентоспособной полимерной продукции на основе местного сырья и поддержке отечественных производителей, где особое внимание уделяется вопросам создания импортозамещающей и экспортоориентированной продукции, В Стратегии действия по дальнейшему развитию Республики Узбекистан¹ намечены задачи по «...производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов...». В связи с этим, являются важными научно-практические исследования, направленные на изучение кинетики полимеризации акриловой кислоты до глубоких степеней превращения, установление закономерностей этого процесса и путей управления формированием трехмерной структуры макромолекул, а также создание препаратов со специфическими свойствами на их основе.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, поставленных Указом Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» и Постановлениями Президента Республики Узбекистан №ПП-3246 от 29 августа 2017 года «О мерах по совершенствованию экспортно-импортной деятельности организаций химической промышленности», №ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах

¹Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

по усиленному развитию химической промышленности в Республике Узбекистан» а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологии в Республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий в республике: VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Во многих странах мира усиленно развиваются научные работы по исследованию и применению полимеров, синтезированных на основе акриловых мономеров. Значительное количество публикаций посвящено получению суперабсорбирующих гидрогелей на основе различных мономеров и исследованию их физико-химических свойств. В развитии научного направления по изучению механизмов управления радикальной полимеризации значительная заслуга принадлежит К. Matyjaszewski, Т. Tanaka, М. Buback, S. Bauerman, D.M. Haddleton, G. Moad, E. Rizzardo, В.А.Кабанову, Ю.Д.Семчикову, М.Б.Лачинову, М.Ю.Заремскому, Д.Ф. Гришину и немаловажный вклад внесен также многими другими школами. В области привитой радикальной сополимеризации виниловых мономеров на природные полисахариды и изучению областей применения необходимо отметить проводимые научные исследования К.V.Narish Prashanth, Ю.Д.Семчикова, А.Е.Мочаловой, Л.А.Смирновой, Л.А.Нудьги. В нашей республике в развитие данного направления внесли весомой вклад Х.У.Усманов, С.Ш.Рашидова, М.А.Аскарлов, У.Н. Мусаев, Т.М.Бабаев, М.Г.Мухамедиев и др. своими исследованиями по проблемам регулирования радикальной полимеризации, синтеза полимеров медицинского назначения, водорастворимых гидрогелей.

До настоящей работы в литературе имеется мало исследований направленных на установление эффективных механизмов управления процессом формирования трехмерных структур полиакриловой кислоты в процессе радикальной полимеризации, а также выявления факторов, позволяющих регулировать процесс сшивания макромолекул. Проведение радикальной полимеризации акриловой кислоты в присутствии персульфатов в качестве инициаторов приводит к образованию полимеров трехмерной структуры непосредственно в процессе синтеза без применения сшивающих агентов. Это создает перспективу получения слабо сшитых полимерных сеток с высокой гидрофильной способностью, которые проявляют себя как суперабсорбенты.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с научно-исследовательскими планами Института химии и физики полимеров по государственным грантам: ФА-Ф-12-100 «Разработка технологии получения суперабсорбентов на основе акриловых мономеров» (2015-2017гг.);

ПЗ 2017092222 «Комплексная переработка акрилонитрила с получением линейных (со)полимеров акриловой кислоты» (2018-2019 гг.).

Целью исследования является синтез акриловой кислоты из акрилонитрила и изучение кинетики ее радикальной полимеризации до глубоких степеней превращения, а также получение высоконабухающих гидрогелей на ее основе.

Задачи исследования:

синтез акриловой кислоты путем окисления акрилонитрила разбавленной серной кислотой с разработкой нового эффективного способа ее получения;

установление закономерностей радикальной полимеризации акриловой кислоты до глубоких степеней превращения;

регулирование эффективного регулирования и установление механизма формирования пространственно-сшитых структур полиакриловой кислоты в условиях радикальной полимеризации;

исследование физико-химических и эксплуатационных свойств полиакриловой кислоты трехмерной структуры;

разработка технологии получения акриловой кислоты из акрилонитрила и суперабсорбентов на ее основе.

Объектами исследования являются акрилонитрил, акриловая кислота, хитозан и высоконабухающие гидрогели трехмерной структуры на их основе.

Предмет исследований – изучение процесса получения акриловой кислоты из акрилонитрила, кинетика радикальной полимеризации акриловой кислоты до глубоких степеней превращения, изучение процесса и условий формирования трехмерной структуры, а также их физико-химические свойства.

Методы исследования. В исследованиях использованы вискозиметрия, гель - проникающая хроматография, элементный анализ, ИК Фурье - и УФ-спектроскопия и другие физико-химические методы.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

впервые выявлены закономерности синтеза акриловой кислоты из акрилонитрила, позволившие разработать новый эффективный способ получения;

установлены закономерности синтеза полиакриловой кислоты трехмерной структуры путем радикальной полимеризации акриловой кислоты до глубоких степеней превращения;

установлены особенности формирования сшитых структур и пути управления процессом структурирования, а также выявлено, что природа инициатора в радикальной полимеризации играет важную роль в направленном синтезе макромолекул трехмерной структуры без введения дополнительных сшивающих агентов;

впервые показано, что процессом структурирования полиакриловой кислоты в радикальной полимеризации можно эффективно управлять введением в реакционную смесь хитозана в количестве 0,25-1%;

наличие хитозана в реакционной смеси существенно ускоряет процесс структурообразования и может служить инструментом регулирования процесса формирования сшитых структур.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработан эффективный способ получения акриловой кислоты из акрилонитрила, позволивший оптимизировать процесс синтеза мономера;

получены закономерности радикальной полимеризации акриловой кислоты до глубоких степеней превращения, которые позволили проводить направленный синтез полиакриловой кислоты трехмерной структуры без введения дополнительных сшивающих агентов;

выявлена возможность получения гидрогелей полиакриловой кислоты, обладающих высокой водопоглощающей способностью, которые могут применяться в качестве суперабсорбентов, используемых в производстве изделий санитарно - гигиенического назначения.

Достоверность результатов исследований. Экспериментальные результаты по получению и исследованию физико-химических свойств высоконабухающих гидрогелей получены с применением современных физико-химических методов. Выводы в работе сделаны на основе результатов, обработанных с применением уравнений, используемых в современных теориях кинетики и термодинамики химических процессов. Подтверждением достоверности полученных результатов являются публикации в рецензируемых журналах, обсуждение результатов работы на республиканских и международных научных конференциях.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в выявлении закономерностей радикальной полимеризации акриловой кислоты до глубоких степеней превращения. Установлены условия, позволяющие осуществлять синтез макромолекул как линейной, так и трехмерной структуры при радикальной полимеризации. Определен предполагаемый механизм полимеризации, сопровождающейся формированием сшитой полиакриловой кислоты и пути регулирования этого процесса. Показано, что применение в качестве инициатора персульфата калия способствует синтезу трехмерной полиакриловой кислоты. Также выявлено, что процессом структурирования полиакриловой кислоты в радикальной полимеризации можно эффективно управлять введением в реакционную смесь природного полисахарида хитозана, наличие которого существенно ускоряет процесс сшивки.

Практическая значимость результатов заключается в расширении ассортимента импортозамещающей продукции на основе акриловых мономеров. Разработанный способ получения акриловой кислоты из акрилонитрила, позволил существенно упростить технологию получения мономера, которое открывает перспективу освоения технологии получения акриловой кислоты в промышленном масштабе. Разработан новый подход к синтезу суперабсорбентов на основе сшитой полиакриловой кислоты, который является, менее требовательным к качеству мономера и характеризуется более

простым способом получения. Практическая реализация результатов исследования способствует освоению разработанного способа получения акриловой кислоты и суперабсорбентов на ее основе заводской лабораторией АО «Navoiyazot».

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов по синтезу акриловой кислоты из акрилонитрила и суперабсорбентов на ее основе:

внедрена технология получения акриловой кислоты из акрилонитрила на АО «Navoiyazot» (справка АО «Navoiyazot» №03/10877 от 18 ноября 2019 года). В результате выявлены возможности производства новых отечественных импортозамещающих продуктов для получения санитарно-гигиенических изделий;

способ радикальной полимеризации акриловой кислоты до глубоких степеней превращения использованы в научном проекте ПЗ-20170925290+ПЗ-2017092965+ПЗ-20170927395 «Синтез ионитов на основе местного сырья и применение их для сорбции цветных и редких металлов из промышленных отходов», что позволило разработать подходы эффективного регулирования формирования пространственно-сшитых структур полиакриловой кислоты (справка Министерства Высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан №89-03-4477 от 19 ноября 2019 года). В результате усовершенствован процесс получения сшитых гелеобразных ионитов с высокой селективностью.

Апробация результатов исследования. Основные результаты по диссертации представлялись на 3 международных и 7 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, из них получен 1 патент Республики Узбекистан, 3 статьи, из них 2 в Республиканских и 1 в зарубежном журнале, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Изложена на 117 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

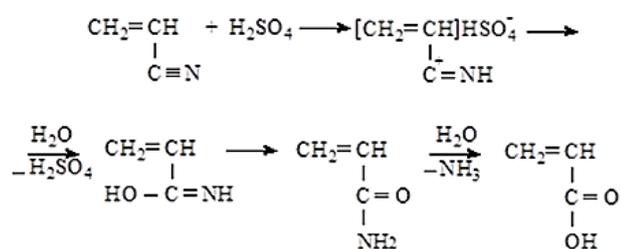
Во введении обосновываются актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием «**Радикальная (со)полимеризация акриловых мономеров**» изложены результаты проведенных исследований из иностранной и отечественной литературы по получению акриловой кислоты и особенностям ее радикальной полимеризации, получению суперабсорбентов на основе полиакриловой кислоты трехмерной структуры, привитой сополимеризации акриловых мономеров на природные полисахариды, а также применение их в различных отраслях.

Во второй главе диссертации под названием «**Методы синтеза и исследования акриловой кислоты и полимеров на ее основе**» показаны методы исследования радикальной полимеризации акриловой кислоты (АК) до глубоких степеней превращения и свойств синтезированных полимеров, описана методика синтеза привитых сополимеров АК на хитозан.

В третьей главе диссертации «**Синтез акриловой кислоты и закономерности ее полимеризации**» проведены результаты по получению АК из акрилонитрила (АН) и исследованию процесса ее полимеризации.

Как известно, основной областью применения АН является производство волокна нитрон, спрос на которое существенно снизился в последние годы не только в Узбекистане, но и во всем мире. В связи с этим, возник вопрос о способах переработки этого мономера с получением новых импортозамещающих продуктов. Перспективным представляется подход, направленный на получение АК омылением АН разбавленной серной кислотой.



Реакционная смесь состояла из заданного количества охлажденного АН, ингибитора гидрохинона и порошка металлической меди в качестве катализатора.

Таблица 1

Влияние соотношения акрилонитрила и серной кислоты на выход акриловой кислоты. Время синтеза 10 час.

Акрилонитрил, %	Серная кислота, %	Вода, %	Выход, %	n_D^{20}
21,39	49,56	29,04	64	1,368
21,41	58,38	20,20	81	1,420
23,91	55,41	20,66	72	1,350
24,27	56,24	19,47	40	1,427
25,41	58,89	15,68	85	1,424
29,01	52,72	18,26	67	1,427

Способ получения АК из АН путем его взаимодействия с серной кислотой в присутствии меди в качестве катализатора был известен ранее. Нами в процессе исследования удалось существенно упростить получение АК из АН по сравнению с известным методом. В соответствии с предложенным нами подходом выделение АК достигается путем отгонки мономера-сырца (АК) непосредственно из реакционной смеси.

С целью установления оптимальных условий синтеза проведены исследования влияния соотношения компонентов в реакционной смеси (АН:Н₂SO₄: вода) на выход и показатель преломления АК (табл.1).

Оптимальные соотношения реагентов выглядят следующим образом: АН:Н₂SO₄:вода (лед): (21-29)% ÷ (55-58)% ÷ (15-20)%. При этих соотношениях удается добиться 80% выхода чистой АК по отношению к исходному АН.

Факт образования мономера подтвержден методами ИК- и УФ-спектроскопии. Показано, что характерные полосы поглощения в ИК-спектрах, полученной нами АК соответствуют ледяной АК. Также предварительными экспериментами было установлено, что полученная АК легко полимеризуется под действием инициаторов радикального типа. При этом кинетические закономерности ее полимеризации соответствуют классическим представлениям известным ранее. Дальнейшие исследования направлены на изучение закономерностей полимеризации АК до глубоких степеней превращения.

Для синтеза полиакриловой кислоты (ПАК) до глубоких степеней превращения АК необходимо частично нейтрализовать (75%). Реакция проводится в присутствии инициатора персульфата калия (ПСК). В ходе синтеза осуществляется непрерывный мониторинг за изменением вязкости реакционной смеси с течением времени.

На рис.1 показана зависимость кинематической вязкости реакционной смеси от времени синтеза при различных концентрациях АК. На начальном этапе синтеза вязкость реакционной смеси возрастает незначительно. Однако после достижения определенной степени превращения наблюдается резкое увеличение вязкости реакционной смеси. Вскоре после этого следует потеря текучести реакционной смеси, когда формируется трехмерная структура полимера.

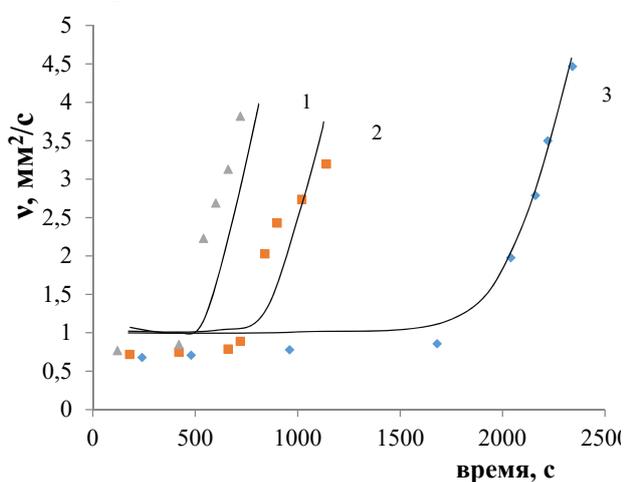


Рис.1. Зависимость кинематической вязкости реакционной смеси от времени синтеза при разных концентрациях мономера: 3,33 моль/л (1), 2,43 моль/л (2), 1,46 моль/л (3), [ПСК]=7*10⁻³ моль/л, t=50°С.

Аналогичные зависимости вязкости реакционной смеси от времени синтеза наблюдались при изменении концентраций инициатора и температуры. На начальных стадиях полимеризации наблюдалась слабая зависимость вязкости от времени синтеза, затем следовало резкое ее увеличение и следующее через короткий промежуток времени потеря текучести реакционной смеси - образование геля.

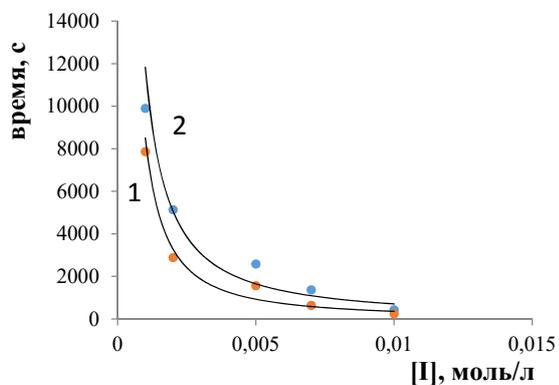


Рис.2 Зависимость времени начала увеличения вязкости (1) и времени гелеобразования (2) от концентрации инициатора

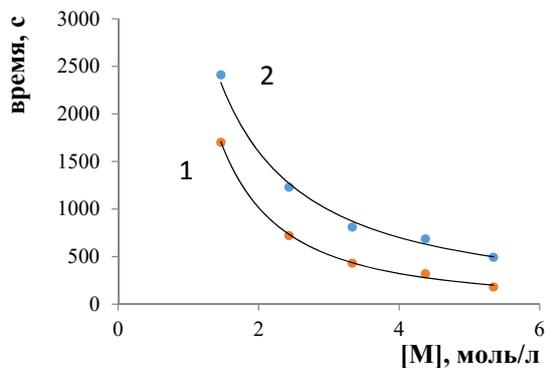


Рис.3. Зависимость времени начала увеличения вязкости (1) и времени гелеобразования (2) от концентрации мономера

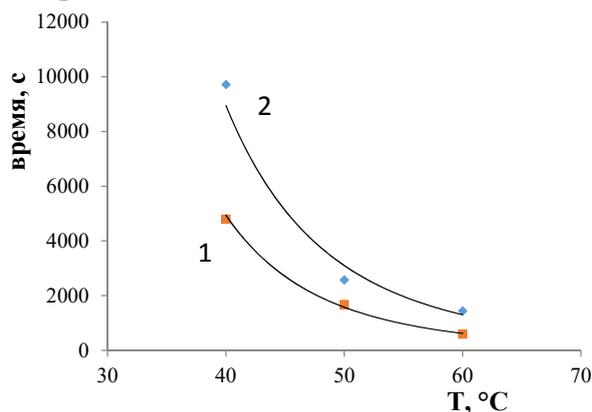


Рис.4. Зависимость времени начала увеличения вязкости (1) и времени гелеобразования (2) от температуры

На рис. 2-4. приведены зависимости времени начала увеличения вязкости и времени образования геля в зависимости от концентраций инициатора, мономера и температуры. Резкое увеличение вязкости реакционной смеси в радикальной полимеризации может быть вызван наступлением гелевого эффекта, первая стадия которого характеризуется повышением скорости полимеризации за счет снижения диффузионно- контролируемой константы скорости обрыва цепей, вследствие увеличения вязкости реакционной смеси и затруднения диффузии макромолекул. Однако, гелевый эффект не может сам по себе являться причиной сшивания макромолекул. Для сопоставления нами исследовано изменение вязкости реакционной смеси от времени синтеза при полимеризации АК в присутствии инициатора динитрила азо- изомаасляной кислоты (ДАК) (Рис.5.). Поскольку ДАК не растворяется в воде, опыты проводили в растворе изопропилового спирта (ИПС).

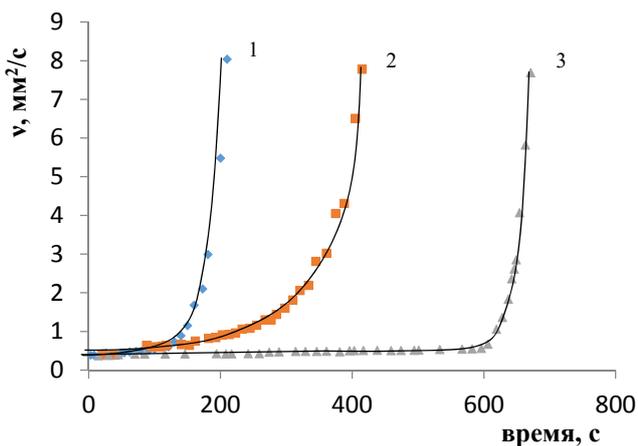
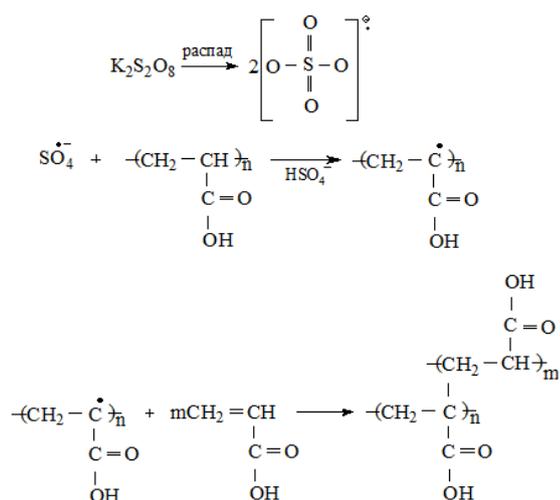


Рис.5. Зависимость вязкости реакционной смеси от времени синтеза при разных концентрациях инициатора: $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (1), $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2), $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3). Растворитель ИПС.

Как видно из рисунка 5, характер зависимостей вязкости от времени синтеза похож на тот, который наблюдался в присутствии инициатора ПСК (Рис. 1). Однако есть существенные отличия. В присутствии ДАК резкое увеличение вязкости при сопоставимых условиях синтеза наступает существенно позже. Другое отличие заключается в том, что реакционная смесь в присутствии ДАК несмотря на высокую вязкость не теряет своей текучести. Сопоставление осей ординат рисунков 1 и 5 показывает, что в присутствии ДАК измерения удастся проводить при значительно более высоких вязкостях. В присутствии ПСК, напротив, реакционная смесь вскоре после начала резкого увеличения вязкости теряет текучесть и превращается в гель так, что дальнейшее измерение вязкости становится невозможным. Изложенное выше подтверждается также исследованием молекулярно - массовых характеристик ПАК в присутствии инициатора ДАК методом геля – проникающей хроматографии (ГПХ). Полученные результаты показывают увеличение молекулярной массы от 31600 до 35500. При этом наблюдается также увеличение параметра полидисперсности от 2,56 до 3. Такие результаты объяснимы в рамках классической радикальной полимеризации. Однако для ПАК, синтезированной в присутствии ПСК провести аналогичные исследования молекулярно массовых характеристик не удалось. Образцы ПАК, выделенные до момента потери текучести реакционной смеси (рис. 2-4) после сушки становятся очень труднорастворимыми.

Элементарные реакции полимеризации включают в себя распад инициатора, инициирование и рост цепи и бимолекулярный обрыв цепи. Этот механизм объясняет факт получения линейных водорастворимых полимеров АК и, очевидно, реализуется при полимеризации в присутствии ДАК. Однако, данный механизм не может объяснить формирование трехмерной структуры полимера, который формируется в присутствии ПСК. По нашему мнению, приведенные выше данные свидетельствуют о том, что ПСК не только инициирует полимеризацию, но и способствует образованию на макромолекулах (или макрорадикалах) ПАК дополнительных активных центров. При этом, наиболее вероятной может являться реакция отщепления атома водорода от наименее гидrogenизированного атома основной полимерной цепи:



Следует отметить, что подобный макрорадикал может формироваться также за счет передачи цепи на полимер, которая может играть заметную роль при глубоких степенях превращения. Однако, тот факт, что в присутствии инициатора ДАК даже на глубоких степенях превращения реакционная смесь не теряет своей текучести, то есть не образуется трехмерная сетка, говорит о том, что основную роль в сшивке макромолекул АК играет ПСК по схеме приведенной выше.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что синтез трехмерной ПАК можно осуществлять без введения дополнительных сшивающих агентов. При этом время структурирования можно регулировать изменением концентрации инициатора, мономера и температуры. Но возможности регулирования процесса потери текучести могут не ограничиваться названными параметрами. Проведена полимеризация АК в присутствии добавок небольшого количества природного полисахарида хитозана (ХЗ). Хорошо известно, что кинетика радикальной полимеризации, особенно на глубоких степенях превращения зависит от вязкости реакционной среды. Чем выше вязкость, тем ниже константа обрыва цепи и тем с большей скоростью протекает процесс полимеризации. В связи с этим, при синтезе ПАК часто применяют загустители, такие как поливинилпирролидон, полиакриламид, метилцеллюлоза и оксиэтилцеллюлоза. Нами предложено использовать для этих целей ХЗ. Известно, что ХЗ является жесткоцепным полимером, растворимым в водных растворах слабых кислот. Добавка небольших его количеств ХЗ в реакционную смесь достаточно существенно увеличивает вязкость. Кроме того, ХЗ известен своими антимикробными свойствами, которые сохраняются и в его сополимерах. На рис. 6. показана зависимость вязкости реакционной смеси от времени синтеза при добавках ХЗ. Как видно из приведенных данных, добавка небольшого количества ХЗ, до 1%, в реакционную смесь приводит к существенному сокращению времени начала повышения вязкости и, соответственно, времени потери текучести.

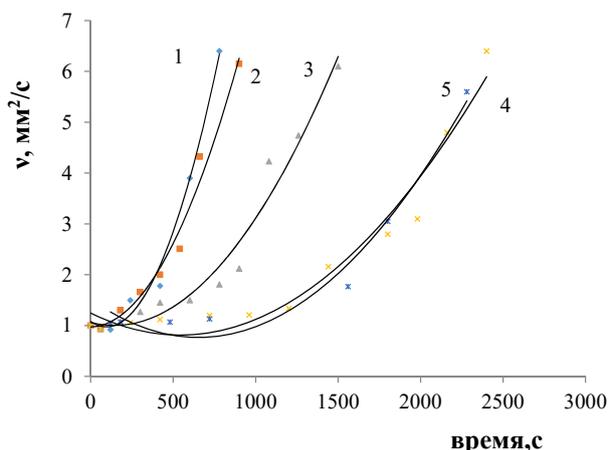
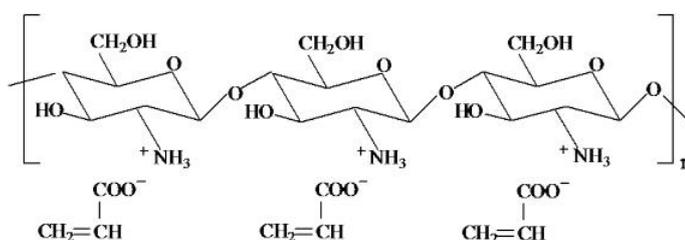


Рис. 6. Зависимость кинематической вязкости реакционной смеси от времени синтеза с добавлением разных концентраций хитозана (ММ=115 000, степень деацетилирования=82%) относительно акриловой кислоты 1% (1), 0,75% (2), 0,5% (3), 0,25% (4), без добавления хитозана (5)

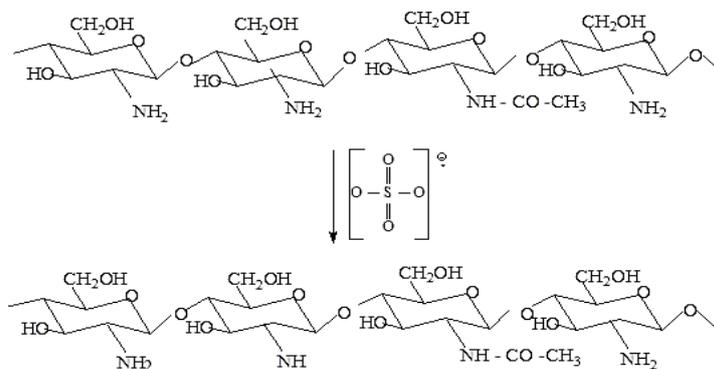
Существует ряд причин, которые могут привести к ускорению радикальной полимеризации АК в присутствии ХЗ. Добавление ХЗ в реакционную смесь существенно влияет на ее вязкость (при добавлении 1% ХЗ вязкость реакционной смеси возрастает в 3 раза). Это соответственно может привести к снижению константы скорости обрыва цепей.

Растворение ХЗ в АК связано с формированием солевой формы ХЗ за счет взаимодействия неподеленной электронной пары аминогруппы с протоном АК, где амин выступает в качестве акцептора протона:

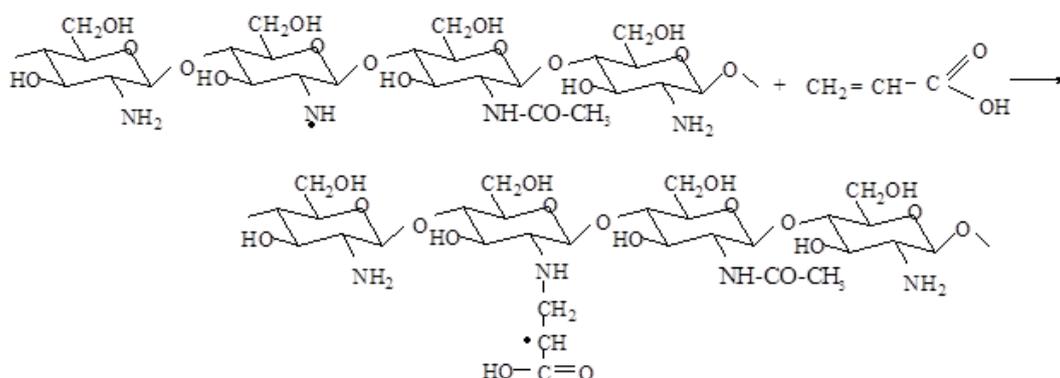


скорость полимеризации солевой формы АК, связанной с макромолекулами ХЗ может быть более высокой, чем для молекул АК находящихся вне взаимодействия с ХЗ.

Также очевидно имеет место прививка АК к макромолекулам ХЗ. В настоящее время установлено, что механизм привитой сополимеризации виниловых мономеров на ХЗ заключается во взаимодействии ПСК с водородом аминогруппы ХЗ в результате чего образуется активный радикал на макромолекуле ХЗ



Активный радикал, образующийся под действием ПСК на атом водорода аминогруппы ХЗ способен инициировать полимеризацию АК в результате чего образуются разветвленные привитые сополимеры.



На глубоких степенях превращения взаимодействие разветвленных макрорадикалов приводит к образованию трехмерной структуры. В таком случае можно ожидать получения сшитых взаимопроникающих сеток.

Таким образом, природа инициатора играет существенную роль в формировании структуры ПАК. Радикальная полимеризация в присутствии ДАК позволяет синтезировать линейную ПАК до глубоких степеней превращения. Применение ПСК дает возможность получать трехмерные полимеры без введения в реакционную смесь дополнительных сшивающих агентов. Формирование трехмерной структуры очевидно обусловлено образованием активных центров на макромолекулах за счет взаимодействия с ПСК и за счет передачи цепи на полимер. Полученные результаты позволили разработать более простой и менее требовательный к качеству сырья, по сравнению с аналогами, способ получения суперабсорбентов.

В этом направлении проведены исследования по синтезу суперабсорбентов на основе полиакриловой кислоты и изучению их свойств.

Синтез суперабсорбентов осуществляется в присутствии инициатора ПСК при 50°C . После потери текучести реакционной массы температуру повышали до 60°C и нагрев продолжали еще в течение 15 мин и реакционная масса образовывала эластичный блок. После сушки полимер представляет собой стеклообразный продукт белого цвета. Его дробили на ножевой дробилке и просеивали через сито. После отсева осуществляли очистку САБ от непрореагировавшего мономера этанолом.

Как показано выше, увеличение концентрации инициатора, мономера и температуры позволяет существенно уменьшить время протекания синтеза. Однако при высокой температуре и концентрациях инициатора и мономера реакция полимеризации протекает с очень высокой скоростью и процесс становится трудно управляемым. Критерием оценки оптимальных условий синтеза являлось время потери текучести реакционной смеси и выход целевого продукта. Исходя из этого, оптимальная концентрация инициатора $(7-10) \cdot 10^{-3}$

моль/л., мономера 3,33-5,34 моль/л. $t = 50^{\circ}\text{C}$. При этом достигается высокий выход целевого продукта.

Основными эксплуатационными свойствами суперабсорбентов являются водопоглощение и водоудержание. Водоудержание определяет способность суперабсорбента удерживать влагу под нагрузкой. Для установления этого параметра использована методика определения удержания жидкости при центрифугировании.

Таблица 2

Водопоглощения и водоудержания образцов суперабсорбентов, синтезированных с добавлением хитозана и суперабсорбентов импортного производства

Показатель	ПАК (без добавки ХЗ)	ПАК:ХЗ (1%)	Импортный САБ
Водопоглощение по дист. воде г/г	700-800	820	860
Водопоглощение раствора NaCl м.д. 0,9%, г/г	120-150	157	142
Водоудержание воды при 2500 обороте центрифуги 3 мин., г/г	160-310	296	234
Водоудержание раствора NaCl м.д. 0,9%, г/г	27-41	33	38

Приведенные результаты показывают, что синтезированные образцы проявляют хорошие водопоглощающие и водоудерживающие свойства, которые вполне соответствуют техническим характеристикам, предъявляемым к суперабсорбентам используемым в производствах изделий санитарно-гигиенического назначения. Результаты показывают, что способ синтеза суперабсорбентов путем проведения полимеризации до глубоких степеней превращения с образованием трехмерной структуры непосредственно в процессе синтеза позволяет получать суперабсорбенты с высокими эксплуатационными характеристиками, практически не уступающими зарубежным аналогам.

В четвертой главе диссертации «**Разработка технологии получения акриловой кислоты из акрилонитрила и суперабсорбентов на ее основе**» приведены результаты по разработке технологии получения и внедрения результатов, полученных в лабораторных условиях.

Отработка лабораторной технологии получения АК из АН позволила разработать проект пилотной установки производства АК и суперабсорбентов на ее основе. Особенностью технологии является взаимодействие АН с разбавленной серной кислотой при нагревании в течение 10-30 часов с дальнейшей отгонкой из реакционной массы фракции с температурой кипения выше $105-110^{\circ}\text{C}$ и дальнейшей перегонкой мономера под вакуумом. В отличие от известных способов получения АК из АН, удалось добиться существенного

упрощения технологии получения мономера за счет сокращения стадий технологического процесса.

Также результаты исследований синтеза суперабсорбентов в лабораторных условиях позволили разработать принципиальную технологическую схему производства (Рис 7.)

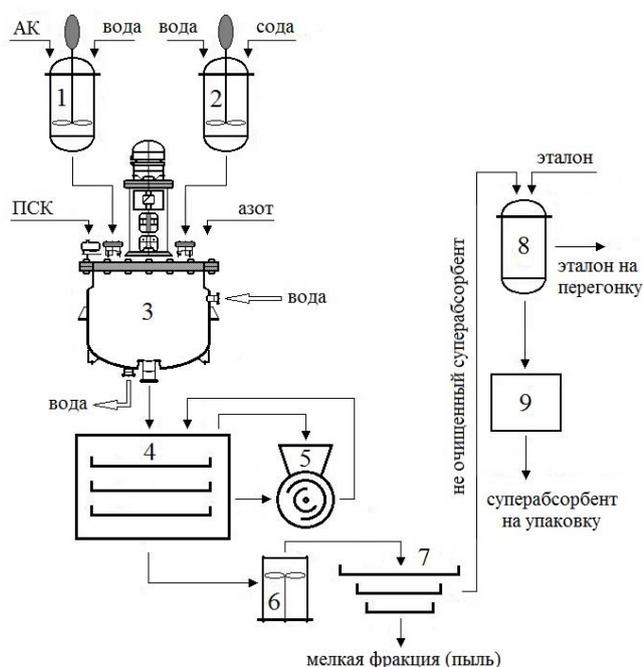


Рис.7. Принципиальная технологическая схема производства суперабсорбентов

1 – емкость для приготовления водного раствора АК; 2 – Емкость для приготовления раствора Na₂CO₃; 3 – реактор с рубашкой для проведения полимеризации; 4 – сушилка; 5 – дробилка шнекового типа; 6 – дробилка для суперабсорбента ножевого типа; 7 – вибросита; 8 – экстрактор; 9 – сушильная камера.

В емкости-смесителе (1) растворяют АК в воде. В другой емкости (2) растворяют расчетное количество Na₂CO₃. Расчет проводили таким образом, чтобы количество соды составляло 0,75 от количества АК. Раствор АК переливают в реактор (3), снабженный мешалкой и рубашкой для обогрева. Раствор соды из смесителя (2) медленно, при постоянном перемешивании добавляют в реактор (3). При этом осуществляют контроль температуры, чтобы она не поднималась выше 50°С. После смешения растворов перемешивание продолжали в течение 10-15 мин. В реактор (3) добавляют расчетное количество ПСК и включают подачу горячего теплоносителя в рубашку реактора. Синтез осуществляется при непрерывной подаче газообразного азота в реактор (3) при температуре 50°С. По истечении заданного времени загустевшую реакцию смесь сливают на противни и помещают в сушилку (4) при температуре 60-70°С. После потери текучести геля его измельчают на дробилке шнекового типа и вновь помещают в сушильную камеру (4). Сушка продолжается в течение 24 часов в течение которых гель 2-3 раза измельчают в дробилке (7) и вновь помещают в сушилку. После завершения процесса сушки материал представляет собой твердые частицы неправильной формы разных размеров. Его измельчают на ножевой дробилке (6) до размера частиц 0,2-0,5 мм и просеивают через набор вибросит (7). Отделяют пылевую фракцию, а

частицы размером 0,2-0,5 мм направляют в экстрактор (8), где происходит их очистка от непрореагировавшего мономера экстракцией в этаноле. Этанол после экстракции направляется на перегонку, после чего может быть использован повторно. После экстракции готовый САБ высушивают в сушильной камере (9) до постоянной массы, после чего направляют на упаковку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований по диссертации доктора философии (PhD) на тему: «Синтез акриловой кислоты из акрилонитрила и суперабсорбентов на ее основе» представлены следующие выводы:

1. Разработан новый подход к получению акриловой кислоты путем окисления акрилонитрила разбавленной серной кислотой. Установлены оптимальные соотношения компонентов реакционной смеси АН:Н₂SO₄:вода (лед): (21-29)% ÷ (55-58)% ÷ (15-20)%. и оптимизировано время синтеза 10-20 час. В этих условиях удается добиться 80% выхода чистой АК по отношению к исходному АН. Полученная АК легко полимеризуется по радикальному механизму, причем основные кинетические закономерности отвечают классическим закономерностям радикальной полимеризации.

2. Выявлены закономерности радикальной полимеризации АК до глубоких степеней превращения. Установлено, что при степенях превращения 20-30% наблюдается резкое увеличение вязкости реакционной смеси. При этом природа инициатора играет важную роль в формировании структуры ПАК. В присутствии ПСК наблюдается образование трехмерных полимеров, что очевидно обусловлено образованием дополнительных активных центров на макромолекулах за счет взаимодействия с ПСК.

3. Полимеризация в присутствии инициатора ДАК сопровождается гелевым эффектом, наступающим при 20-30% конверсии, при этом не наблюдается образования трехмерной структуры. Это позволяет синтезировать водорастворимые полимеры АК до глубоких степеней превращения. Полученные в условиях развития гелевого эффекта полимеры обладают высокой полидисперсностью $M_w/M_n \sim 3$.

4. Установлено, что варьируя концентрации инициатора от 10^{-3} до 10^{-2} моль/л, мономера 1.46-5.34 моль/л и температуру реакции 40-60 °С можно эффективно влиять на скорость структурообразования реакционной смеси. Также показано, что введение в реакционную смесь до 1% природного полисахарида хитозана существенно ускоряет процесс структурообразования и может служить инструментом регулирования процесса формирования сшитых структур.

5. Исследования водопоглощающих и водоудерживающих свойств трехмерной ПАК показали, что по своим основным эксплуатационным свойствам синтезированные полимеры обладают водопоглощением 700 г/г и

водоудержанием 140-230 г/г и не уступают по этим показателям зарубежным аналогам.

6. Разработана технологическая схема и технология получения акриловой кислоты из акрилонитрила и суперабсорбентов на ее основе. Разработан пакет нормативно-технических документов на акриловую и полиакриловую кислоту, а также на их производства и разработанная технология внедрена на АО «Navoiyazot»

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD SCIENTIFIC DEGREES
DSc.27.06.2017.K/FM/T.36.01 AT INSTITUTE OF POLYMER
CHEMISTRY AND PHYSICS**

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND PHYSICS OF POLYMERS

ABRAROVA ZIYODA MUHITDINOVNA

**SYNTHESIS OF ACRYLIC ACID FROM ACRYLONITRILE AND
SUPERABSORBENTS BASED ON IT**

02.00.06 - High molecular compounds

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR
OF PHILOSOPHY (PhD) ON CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent-2019

The theme of doctor of philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2018.2.PhD/K122.

The dissertation was carried out at the Institute of Polymer Chemistry and Physics.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online (polchemphys. uz) and on the website of «ZiyoNET» information-educational portal (www.ziyo.net. uz).

Scientific supervisor: **Kudyshkin Valentin**
doctor of chemical sciences, professor

Official opponents: **Mukhamediev Muhtar**
doctor of chemical sciences, professor

Rafikov Adham
doctor of chemical sciences, professor

Leading organization: **Tashkent chemical technological institute**

The defense of the dissertation will take place on « ____ » _____ 2019 at « ____ » at a meeting of Scientific council DSc.27.06.2017.K/FM /T.36.01 at the Institute of Polymer Chemistry and Physics (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiry str., 7^b, Ph.: (998-71)-241-85-94; fax: (998-71)-241-26-61; e-mail: polymer@academy.uz)

The dissertation can be reviewed at the informational Resource Centre of Institute of Polymer Chemistry and Physics (registration number ____ (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiry str., 7^b, Ph.: (998-71)-241-85-94;)

The abstract of the dissertation has been distributed on « __ » _____ 2019 year
(Protocol at the register № _____ dated « __ » _____ 2019 year)

S.Sh.Rashidova
Chairman of scientific council for awarding
the scientific degrees, doctor of chemical
science, professor, academician

A.A.Atakhanov
Scientific secretary of scientific council
for award of scientific degrees,
doctor of technical sciences, senior researcher

T.M. Babaev
Deputy of chairman of scientific seminar under Scientific
council for awarding the scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) thesis)

The aim of research work is consisted in synthesis of acrylic acid from acrylonitrile and study of the regularities of its radical polymerization to deep degrees of transformation, as well as obtaining high-swelling hydrogels based on it.

The objects of research work are acrylonitrile, acrylic acid, chitosan and high-swelling hydrogels of three-dimensional structure on their basis.

Scientific novelty of the research work is consisted in follows:

for the first time, the regularities of the synthesis of acrylic acid from acrylonitrile were revealed, which allowed to develop a new effective method of its production;

regularities of synthesis of polyacrylic acid of three dimensional structure by radical polymerization of acrylic acid to deep degrees of transformation are established;

features of cross-linked structures formation and ways of process of structuring control are established, and also it is revealed that the nature of the initiator in radical polymerization plays an important role in the directed synthesis of three-dimensional structure macromolecules without introduction of additional cross-linking agents;

for the first time it is shown that the process of polyacrylic acid structuring in radical polymerization can be effectively controlled by the introduction of chitosan into the reaction mixture in quantities 0, 25-1%;

the presence of chitosan in the reaction mixture significantly accelerates the process of structure formation and can serve as a tool for regulating the formation of cross-linked structures.

Implementation of the research results. Based on the results obtained for the synthesis of acrylic acid from acrylonitrile and superabsorbents based on it:

the technology of obtaining of acrylic acid from acrylonitrile is implemented at JSC "Navoiyazot" (reference of JSC "Navoiyazot" No. 03/10877 of November 18, 2019). As a result the possibilities of new domestic import-substituting products manufacturing for the production of sanitary products were revealed;

studies of the acrylic acid radical polymerization to deep degrees of conversion mechanism are used in the scientific project PZ-20170925290+PZ-2017092965+PZ-20170927395 "Synthesis of ionites based on local raw materials and their use for sorption of non-ferrous and rare metals from industrial waste", which allowed to develop approaches to effectively regulate the formation of spatially crosslinked structures of polyacrylic acid (reference of the Ministry of Higher and secondary special education of the Republic of Uzbekistan No. 89-03-4477 of November 19, 2019). As a result the process of obtaining crosslinked gel-like ionites with high selectivity has been improved.

The structure and volume of the thesis. Dissertation consists of an introduction, 3 chapters, conclusions, a list of references and appendixes. The volume of dissertation is 117 pages.

..

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Патент РУз № IAP №05877 // Способ получения акриловой кислоты из акрилонитрила // Рашидова С.Ш., Кудышкин В.О., Аббарова З.М., Шарипов Б.М., Жураев Н.Ё., Жуманазаров Р.Б., Тен А.В.//Расмий ахборотнома – 2018. №8.

2. В.О. Кудышкин, З.М.Аббарова, Е.К.Иванова, С.Ш.Рашидова Суперабсорбенты на основе акриловых мономеров // Кимё ва кимё технологияси. 2017. – № 1. – С.37-40. (02.00.00, № 3).

3. З.М.Аббарова, В.О.Кудышкин, С.Ш.Рашидова Синтез акриловой кислоты из акрилонитрила и ее полимеризация // ДАН РУз. 2017. – №5. – С.71-74. (02.00.00, № 8).

II бўлим (II часть; part II)

4. Кудышкин В.О., Аббарова З.М., Рашидова С.Ш. Получение акриловой кислоты из акрилонитрила и синтез суперабсорбентов на ее основе // Химическая технология 2019. – №2.Т.20. – С.59-63.

5. Аббарова З.М., Кудышкин В.О., Рашидова С.Ш. Синтез акриловой кислоты и ее полимеризация // Ёш олимларнинг республика Илмий анжумани «Юқори технологик ишланмалар ишлаб чиқаришга» Умумий ва ноорганик кимё институти – Тошкент, 14 декабрь, 2016. – Б.43.

6. Аббарова З.М., Кудышкин В.О., Рашидова С.Ш. Получение акриловой кислоты гидролизом акрилонитрила // Республика илмий-амалий анжумани «Кимё саноатида инновацион технологиялар ва уларни ривожлантириш истикболлари». – Ургенч, 2017. – Б.2-4.

7. Кудышкин В.О., Аббарова З.М., Рашидова С.Ш. Синтез акриловой кислоты из акрилонитрила // Седьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры - 2017». – Москва, 13-17 июнь, 2017 – С.137.

8. Аббарова З.М. Радикальная полимеризация акриловой кислоты // Научно-техническая конференция «Роль молодежи в развитии науки и образования». – Ташкент, 24 ноябрь, 2017 – С.81-82.

9. З.М.Аббарова, В.О.Кудышкин, С.Ш.Рашидова Синтез суперабсорбентов на основе местного сырья //Вестник молодых ученых. – 2018 №2(1). – С.7-9.

10. З.М.Аббарова, В.О.Кудышкин, С.Ш.Рашидова Синтез суперабсорбентов на основе местного сырья//1-ые Усмановские чтения Конференция молодых ученых «Новые инновационные идеи для решения актуальных

проблем развития фундаментальных и прикладных аспектов науки о полимерах» - Ташкент, 25 май, 2018 – С.7-9.

11. В.О.Кудышкин, З.М.Аббарова, С.Ш.Рашидова Гель-эффект при радикальной полимеризации акриловой кислоты и формирование трехмерной структуры полимеров в процесса синтеза // «Современные проблемы науки о полимерах» Узбекско-Казахский Симпозиум. – Ташкент, 28-29 сентябрь, 2018 – С.20-21.

12. Рашидова С.Ш., Аббарова З.М., Кудышкин В.О. Перспективные материалы на основе акриловых мономеров // I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры» - Москва, 18-20 февраль, 2019 – С.102.

13. V.O.Kudyshkin, Z.M.Abrarova, S.Sh.Rashidova. Regulation of formation three-dimensional structures of polyacrylic acid in radical polymerization // VIII International symposium on specialty polymers – Karaganda, August 23-25, 2019 – P.49.

14. В.О.Кудышкин, З.М.Аббарова, С.Ш.Рашидова О влиянии хитозана на формирование трехмерной структуры полиакриловой кислоты в условиях радикальной полимеризации // Республиканская конференция «Современные проблемы науки о полимерах» - Ташкент, 31 октябрь-1 ноябрь, 2019 – С.31-32.

Автореферат «_____» журнали таҳририятида
таҳрирдан ўтказилди ҳамда ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлари мослиги
текширилди.

Босишга рухсат этилди 12.12.2019 й. Бичими 60x84^{1/16}.
Рақамли босма усули. Times гарнитураси. Шартли босма табағи 3,5.
Адади 100 нусха. Буюртма № 87.

Гувоҳнома реестр №10-3719.
“Тошкент кимё-технология институти” босмахонасида чоп этилди.
100011, Тошкент, Навоий кўчаси, 32-уй.

