

СИНТЕЗ ОЛЕОГЕЛЕЙ И ГИДРОГЕЛЕЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ ИК-СПЕКТРА

Хусанова Мамлакат Фуркатовна

Старший научный сотрудник, ООО «Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии», 111116, Республика Узбекистан, Ташкент. обл., Ташкентский р-н, п/о Ибрат

Киёмов Шарифжон Нозимович

Старший научный сотрудник, ООО «Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии», 111116, Республика Узбекистан, Ташкент. обл., Ташкентский р-н, п/о Ибрат

Джалилов Абдулахат Турапович

Директор, академик АНРУз, д-р хим. наук, профессор, ООО «Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии», 111116, Республика Узбекистан, Ташкент. обл., Ташкентский р-н, п/о Ибрат

ARTICLE INFO.

Ключевые слова: гидрогель, олеогель, каучук, акриловая кислота, толуол, кротонный альдегид, нефть.

Аннотация

Исследован способ синтеза олеогелей и гидрогелей на основе акриловой кислоты, а также бутадиен-стирольного каучука. Изучена возможность применения малеинового ангидрида в качестве сшивающего агента бутадиен-стирольного каучука. Разработан оптимальный состав олеогели на основе каучука. Изучены инфракрасные спектры полученного олеогеля. Определена прочность полученных олеогелей при растяжении. На основе натуральных и синтетических каучуков разработаны олеогели, поглощающие нефтепродукты и органические соединения, а также методика получения эффективных высокоэластичных гидрогелей, способных заменить импорт, сэкономить минеральные ресурсы.

<http://www.gospodarkainnowacje.pl/> © 2024 LWAB.

Введение

В нашей республике развивается научно-техническая работа по модернизации химической промышленности, в том числе по производству новых видов продукции на основе местного сырья, заменяющей импортную продукцию. На основе реализуемых в этом направлении нормативных мероприятий достигаются определенные научные и практические результаты, особенно по созданию олеогелевых и гидрогелевых изделий, а также многокомпонентных и функциональных олеогелей и гидрогелей с участием полимерных материалов. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены важные задачи, направленные на «освоение производства совершенно новых видов продукции и технологий, и на этой основе обеспечение производства конкурентоспособной местной продукции на внешнем

и внутреннем рынках». В связи с этим важна разработка экономически эффективных и экологически чистых технологий производства гидрогелей и олеогелей, содержащих гидрофильные и гидрофобные группы, на основе местного сырья. результаты этого исследования служат в определенной степени реализации поставленных задач.

Методы

Потерю двойной связи, наличие группы малеинового ангидрида в гашеной резине определяли методом ИК-спектроскопии. Показатели прочности образцов олеогеля при растяжении определяли по ГОСТ 270-75.

Экспериментальная часть

Синтез олеогелей, гидрогелей и их исследование. Синтез олеогелей на основе малеинового ангидрида с бутадиен-стирольным каучуком. Бутадиен-стирольный каучук (БСК) марки СКС-30-АРКМ-15, синтетический каучук-изопреновый (СКИ), синтетический каучук нитриловый (СКН), натуральный каучук (НК) были получены для синтеза от ООО «Равон Таракиёт Ошси». Малеиновый ангидрид (МА) получен от ООО «Астра Кимё» с квалификацией «ч.д.а.». Кротоновый альдегид (КА), глутаровый альдегид (ГА) получены от АО «Навоизот», которые получают как побочный продукт при синтезе ацетальдегида. Все реагенты использовали в том виде, в котором они были получены. Для проведения реакции взаимодействия каучуков их сначала растворяли в выбранном растворителе каучука и переводили из эластичного состояния в состояние жидкого раствора. Для растворения бутадиен-стирольного каучука использовали следующие растворители: толуол, бензин, ксилол и четыреххлористый углерод. К 85 мл толуола добавляли 15 г БСК. Растворитель оставляли при комнатной температуре до образования бледно-желтого 7,9%-ого раствора БСК в толуоле. Для проведения реакционного процесса получения олеогеля на основе БСК в толуоле инициатор вводили в реакцию с раствором малеинового ангидрида в толуоле для его поперечной сшивки.

В таблице 1 представлен рецептурный состав синтезируемого олеогеля. Оптимальные условия синтеза олеогелей представлены в следующей рецептуре.

Таблица 1 Формульный состав синтезированного олеогеля

Реагенты	Сухая масса, г			
	СКИ	БСК	ТК	СКН
СКИ	100	0	0	0
МА	3	0	0	0
БСК	0	100	0	0
КА	0	2	0	0
СКН	0	0	0	100
ГА	0	0	0	3
НК	0	0	100	0
N,N-Метиленбисакриламид 2	0	0	2	0

Синтез гидрогеля на основе акриловой кислоты (АК), кротонового альдегида (КА) и метиленбисакриламида (МБА).

Гидрогель синтезировали реакцией свободнорадикальной сополимеризации АК и КА с использованием МБА в качестве сшивающего агента. В качестве инициаторов использовали Na₂S₂O₅ и Na₂S₂O₈. Эти окислительно-восстановительные инициаторы использовались в качестве системы иницирования полимеризации путем генерации радикалов при комнатной

температуре. Образцы гидрогелей АК-КА-МБА были синтезированы путем варьирования степени нейтрализации АК. При приготовлении гидрогелей, количество АК, КА и МБА в исходной смеси поддерживалось постоянным, а степень нейтрализации мономера АК варьировалась в пределах 10–100%. Например, $1,03 \times 10^{-2}$ моля АК, $3,65 \times 10^{-3}$ моля КА и $2,64 \times 10^{-4}$ моля МБА помещали в пробирку и смешивали в миксере для приготовления пробы. После растворения $4,21 \times 10^{-5}$ моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ и $3,36 \times 10^{-5}$ моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в 1,6 мл 1,94 М раствора NaOH эту смесь объединяли со смесью мономеров. При этом мономер АК нейтрализовали 1,94 М раствором NaOH до 85 мол.% и одновременно начинали реакцию полимеризации. Полученную смесь в колбе сразу же перемешивали в миксере. Такая же процедура применялась и для приготовления проб с другими пропорциями.

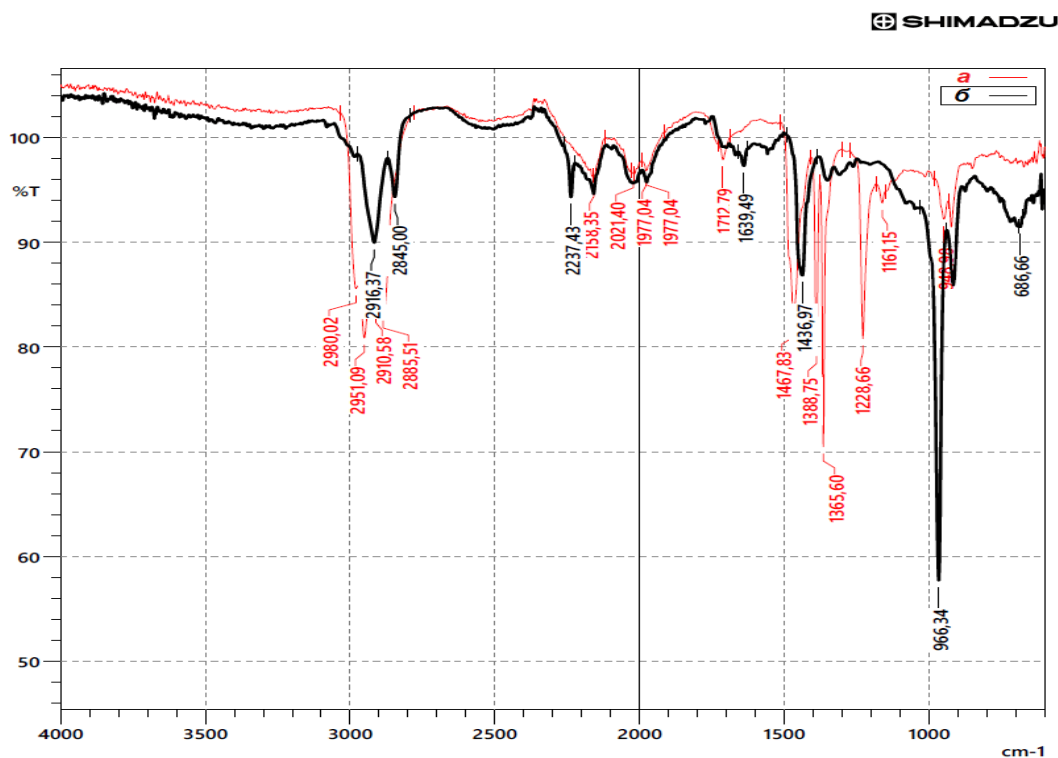


Рис.1. ИК спектры БСК (а) и олеогеля (б) на основе БСК с МА.

На рис. 1а представлены ИК-спектры каучука БСК и олеогеля на основе образцов БСК и малеинового ангидрида. На ИК-спектрах БСК в области 2980 и 2951 cm^{-1} появляются пики, соответствующие характерному пику групп бензола $-\text{CH}-$ и области плоско-деформационного поглощения $-\text{CH}-$, которые представляют структуру БСК (рис. 1а). При сравнении олеогеля с каучуком (рис. 1б) характерный пик малеинового кольца $-\text{CO}-\text{O}-$ проявляется в виде сильных узких пиков в области 966 cm^{-1} , что имеет меньшую величину, чем 1639 cm^{-1} . Это указывает на образование более сильной карбонильной группы из ангидридных групп. В то же время видно, что в синтезированном олеогеле исчез характерный пик при 1717 cm^{-1} , что свидетельствует об успешном сшивании ненасыщенных связей каучука и малеинового ангидрида посредством реакции сшивки, в результате чего образуются сшитые сополимеры БСК и МА.

На рисунке 1б олеогели, содержащие группы малеинового ангидрида, показали характерный пик при 920 cm^{-1} , соответствующий деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, но олеогели показали уменьшение интенсивности этого пика. Низкая концентрация МА в БСК указывает на вновь образовавшиеся ковалентные связи. В то же время видно, что интенсивность пика 966 cm^{-1} увеличена в олеогеле по сравнению с исходным БСК, что является результатом ковалентного взаимодействия БСК с МА, что свидетельствует об увеличении спектра.

Типичные кривые растяжения, а также модуль упругости, предел текучести и прочность на сжатие олеогелей представлены на рисунке 2б. На рисунках 2а и 2б показано, что разрыв, наблюдаемый в БСК, произошел при деформации около 150%, что указывает на то, что он состоит из упругой структуры. В то же время также можно увидеть классическое линейное плато напряжения-деформации олеогеля, образованного сшивкой БСК с МА (рис. 2б), которое демонстрирует упругое поведение олеогелей при низких напряжениях и образующихся сегментах. Показано, что отожженные олеогели имеют более высокий выход при линейном растяжении и более эластичный характер при меньших сжимающих напряжениях. Эти кривые выравниваются примерно при 140% деформации, возможно, из-за неоднородности воздушных пустот и пустот во внутренней структуре олеогелей.

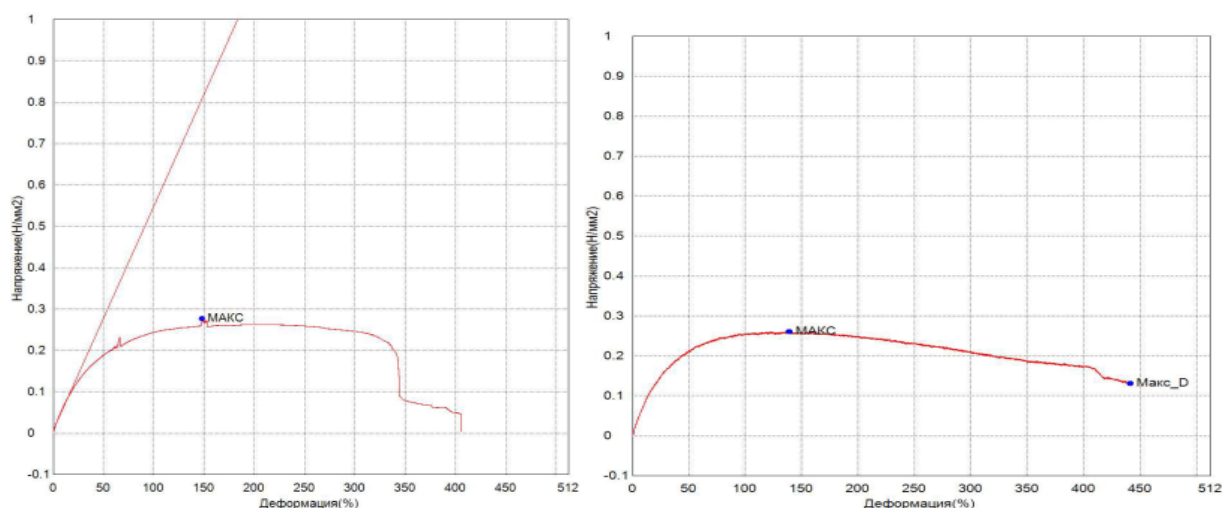


Рисунок 2а. Кривые растяжения БСК с МА и олеогеля.

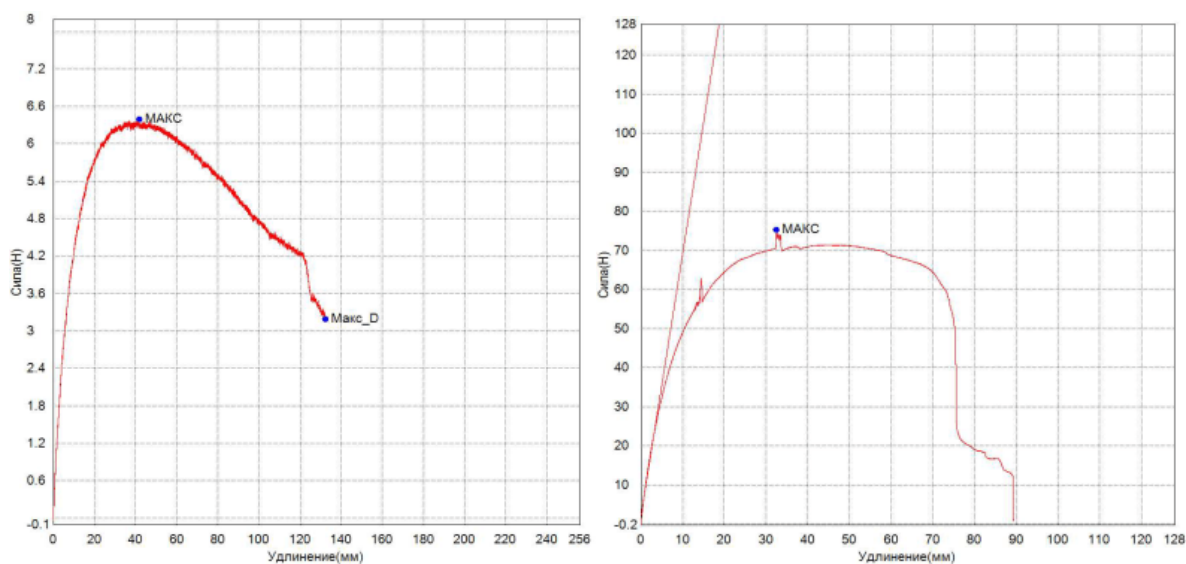


Рисунок 2б. Прочностные свойства БСК с МА и олеогеля.

Наибольший модуль упругости БСК составил 3,42 МПа, предел текучести 0,2789 МПа, диапазон сжимающих напряжений 0,3275 МПа. Модуль упругости в основном является результатом молекулярных столкновений и взаимодействий между полимерными цепями полимерных молекул. После сшивки МА олеогели имеют высокий модуль упругости за счет усиления ковалентных взаимодействий. В то же время у олеогеля, синтезированного на основе БСК с МА, наблюдалось снижение модуля упругости (2,40 МПа), предела текучести (0,2168 МПа) и прочности при сжатии (0,2645 МПа). Это согласуется с нашими результатами по реологии,

которые показывают, что более высокая степень сшивки, чем реакция сшивки, приводит к более слабой сетке с большей гибкостью, что указывает на ослабление механических свойств.

Выводы

Состав и свойства вновь синтезированных макромолекул олеогелей изучены методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Определено, что их модуль упругости составляет 3,42 МПа, предел текучести - 0,2789 МПа, диапазон напряжений при сжатии - 0,3275 МПа. Синтезирован также новый тип олеогелей на основе каучука. Их состав и строение также были изучены методом ИК-спектроскопии.

Изучено соотношение реагентов и оптимальные условия синтеза при получении гидрогеля нового состава на основе акриловой кислоты, кротонового альдегида и N,N-метиленабисакриламида. При этом было обнаружено, что количество каучука составляет 0,1%, а при увеличении количества каучука от 0,15% до 0,35% обнаружено, что степень набухания (г/г) уменьшается.

Литература

1. Ширинов Ш.Д., Джалилов А.Т. Исследование кинетики набухания синтезированных гидрогелей на основе гидролизованного полиакрилонитрила // *Universum: химия и биология: электрон. Научн. журн.* 2018. № 3 (45). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/5601>
2. Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Холназаров Б.А., Ширинов Ш.Д. Исследование нового гидрогеля, синтезированного на основе крахмала, акриламида и бентонита // *Universum: технические науки: электрон. Научн. журн.* 2019. № 4 (61). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/7136>
3. Singh Anisha, Sharma Pramod Kumar, Garg Vipin Kumar, Garg Garima. Hydrogels: a review. 2010; 4(2): Article 016. ISSN: 0976-044X [September–October].
4. Хусанова М. Ф. Киёмов Ш. Н., Джалилов А. Т. Свойства новых олеогелей на основе каучуков // *Universum: технические науки.* – 2020. – №. 9-2 (78). – С. 92-95.
5. Хусанова М. Ф. Киёмов Ш. Н. Бекназаров Х.С. Джалилов А.Т. Синтез и исследование олеогеля с целью очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов // *Universum: технические науки.* – 2021. – №. 1-2 (82).
6. Хусанова М. Ф. Киёмов Ш. Н. Ширинов Ш.Д. Бекназаров Х.С. Джалилов А.Т. и др. Термический анализ олеогелей на основе изобутилового каучука // *Universum: химия и биология.* – 2021. – №. 7-1 (85). – С. 81-84.
7. X.-F. Sun, R. Sun and J.-X. Sun, rice straw with or without catalysts and its characterization as a natural sorbent in oil spill cleanup. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50:22, 6428 (2002).
8. C.K.W. Meininghaus and R. Prins, Sorption of volatile organic compounds on hydrophobic zeolites. // *Microporous and Mesoporous Materials* 35- 36, 349 (2000).
9. S. Gitipour, M.T. Bowers, W. Huff and A. Bodocsi, f Aromatic Organics from Oily Liquid Wastes // *Spill Science & Technology Bulletin* 4:3, 155 (1997).
10. L.W. Hrubesh, J.F. Poco and P.R. Coronado, U.S. ethod for producing hydrophobic aerogels // Patent 6,005,012 (1999).