

## СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ 1,1-ДИХЛОРЕТАНА С АММИАКОМ И КАРБАМИДОМ

*Каримов М.М., Хусанова М.У., Бабаев Т.М.*

*Национальный университет Узбекистана. Ташкент. Узбекистан*

*E-mail: kmm142216@mail.ru*

Разработан способ выделения 1,1-дихлорэтана из технологического раствора АО «NAVOIYAZOT». Изучено взаимодействие 1,1-дихлорэтана с аммиаком и карбамидом, исследованы физико-химические характеристики продуктов реакций, установлен механизм процессов. Исследовано влияние соотношения компонентов, времени прохождения реакций и температуры на ход реакций. Оптимизация условий проведения исследованных реакций достигнуто методом математического анализа.

В качестве объекта исследований приняли пробу технологического раствора взятого из 17 позиции производства винилхлорида завода ПВХ АО «NAVOIYAZOT». Методом многократной перегонки исходного раствора в колбе с длинным дефлегматором было установлено присутствие в большом количестве легколетучих соединений (55-60%) с температурой кипения менее 50°C, наличие 28-30% 1,1-дихлорэтана с температурой кипения 56-57°C, а также до 3% 1,2-дихлорэтана с температурой кипения 66-67°C. Остаток высококипящих веществ с температурой кипения (70°C и более) составил около 7%.

Полученная таким образом вторая фракция была подвергнута ещё двукратной перегонки. Чистота полученной фракции 1,1-дихлорэтана было подтверждено по определению плотности ( $d=1,1755$  г/мл) пикнометрическим методом ( $d_{\text{справ}}=1,1757$  г/мл) и определением значения преломления ( $n=1,4165$ ,  $n_{\text{справ}}=1,4164$ ). Из полученных экспериментальных данных расчетным методом было рассчитано значение молярной рефракции – 21,154, который почти совпадает с справочным данным – 21,157.

В дальнейшем наши изыскания были направлены изучению возможности получения олигомеров при проведении реакций 1,1-дихлорэтана с 25% водными растворами аммиака и мочевины. Кинетику химических процессов проходящих в процессе взаимодействия 1,1-дихлорэтана с карбамидом и аммиаком определяли в специальных приготовленных металлических автоклавах выдерживающих высокие температуры и давления (до 800°C, 200 атмосферного давления). Предварительно в чистый автоклав объемом 35 мл, помещали 1мл 1,1-дихлорэтана, добавляли в расчетных объемах водные растворы карбамида и аммиака (с добавлением расчетного количества водного раствора NaOH), различной концентрации. Автоклав герметизировали и нагревали в термостате определенное время при заданной температуре. После завершения реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, продукт осаждали с уксусной кислотой и потом фильтрованием отделяли продукт от раствора. Полученный продукт реакции 1,1-дихлорэтана с карбамидом (полиэтанкарбамид) и аммиаком (полиэтанамин) промывали небольшими порциями уксусной кислоты и сушили

на воздухе до воздушно сухого состояния и взвешивали массу, определили выход реакции поликонденсации. Осаждение продукта является доказательством получения в ходе реакции вещества высокомолекулярной природы, так как исходные компоненты хорошо растворимы и в воде, и в уксусной кислоте.

В ходе экспериментов в качестве осадителя были испробованы различные органические вещества, хорошо смешивающиеся с водой. Например, этиловый спирт, бутиловый спирт, изоамиловый спирт, ацетон, диметилформамид, диметилсульфоксид и другие. Установлено, что продукт реакции плохо осаждается в исследованных спиртах и диметилформамиде, а также диметилсульфоксиде, но хорошо осаждается в ацетоне и уксусной кислоте. Учитывая низкую себестоимость уксусной кислоты, а также его доступность, нами в качестве осадителя была выбрана уксусная кислота.

В таблице представлены результаты проведения реакций поликонденсации 1,1-дихлорэтана с карбамидом и аммиаком.

Влияние концентрации реагентов на процесс синтеза сополимера ( $T=160^{\circ}\text{C}$ , время реакции 7 часов. Объем 1,1-дихлорэтана во всех опытах составлял 1 мл).

| Концентрация раствора амина, % | Масса полученного продукта, г. | Степень превращения, % |
|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| <b>Карбамид</b>                |                                |                        |
| 5                              | 0,216                          | 11,5                   |
| 10                             | 0,226                          | 12,0                   |
| 15                             | 0,254                          | 13,5                   |
| 20                             | 0,254                          | 13,5                   |
| 25                             | 0,263                          | 14,0                   |
| <b>Аммиак</b>                  |                                |                        |
| Концентрация раствора амина, % | Масса полученного продукта, г. | Степень превращения, % |
| 5                              | 0,196                          | 12,5                   |
| 10                             | 0,200                          | 13,0                   |
| 15                             | 0,212                          | 13,5                   |
| 20                             | 0,212                          | 13,5                   |
| 25                             | 0,213                          | 13,5                   |

Из таблицы видно, что с увеличением содержания аминов в реакционной системе выход продукта увеличивается до определенного значения. Полученные результаты соответствуют законам поликонденсации, где наиболее оптимальным соотношением исходных реагентов является 1:1 моль/моль. Получение олигомеров было подтверждено снятием ИК-спектров и проведением вискозиметрических исследований.

Построением из полученных результатов логарифмической зависимости степени превращения реакций поликонденсации 1,1-дихлорэтана с карбамидом и аммиаком от концентрации реагента, были рассчитаны порядки скоростей от концентрации аминов равные значению угла наклона прямых, которые были равны 0,75 и 0,20 соответственно для систем: 1,1-дихлорэтан – карбамиди 1,1-дихлорэтан – аммиак.

Во всех исследованных системах с повышением температуры реакции выход продуктов увеличиваются и оптимальной температурой для проведения реакций является 140 и 160°C соответственно для систем соответственно для систем: 1,1-дихлорэтан–карба-мид и 1,1-дихлорэтан – аммиак. Уменьшение выхода полимера при повышении температуры выше указанных, по-видимому, объясняется за счёт деструкции макромолекул выше этих значениях температуры.

На основании полученных результатов были построены графические логарифмической зависимости степени превращения от обратной температуры откуда были рассчитаны энергии активации (E) исследованных систем, равные соответственно 5,9; 7,3 кДж/моль, соответственно для систем: 1,1-дихлорэтан – карбамид, 1,1-дихлорэтан – аммиак. Рассчитанные значения энергий активации исследованных реакций еще раз доказывают на влияние основной аминогруппы в случае карбамида и аммиака, а также стерического фактора соседних функциональных групп в случае карбамида на исследованные реакции поликонденсации.

Установлено, что с ростом продолжительности реакции синтеза в исследованных системах выход продукта увеличивается до 7-часовой продолжительности реакции, дальнейшее увеличение продолжительности реакции существенно не влияет на ход реакции. Полученные результаты соответствуют классическим законам поликонденсации. Таким образом, проведение реакции синтеза с исследованными реагентами в течение 7 часов является оптимальным. Оптимизация условий проведения исследованных реакций достигнуто методом математического анализа.