

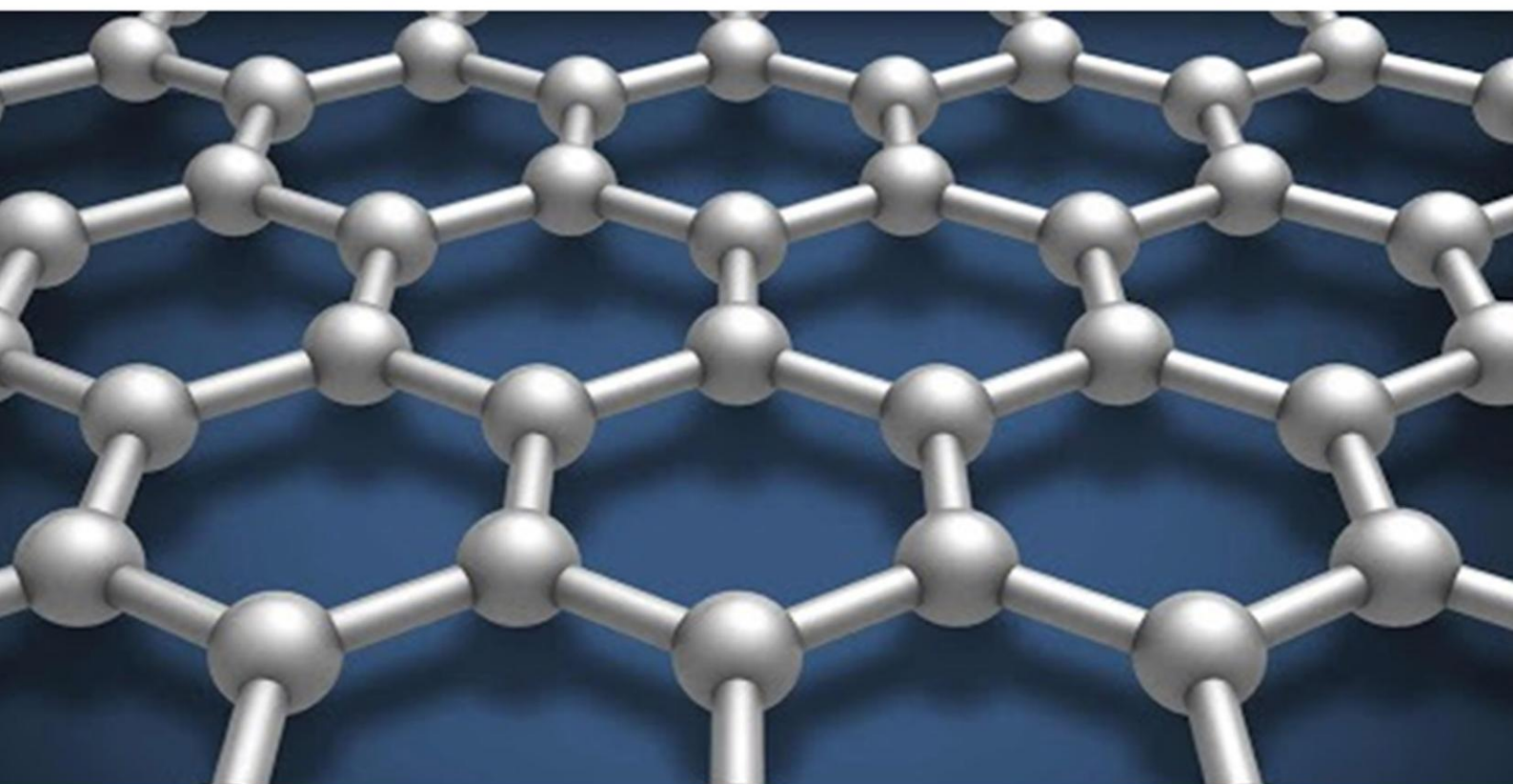
ISSN 2091-5527

№ 3/2026

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

УДК 541.64:678.7

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО ТРОЙНОГО СОПОЛИМЕРА 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА, АКРИЛОНИТРИЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

Саидова Шахло Зулфидиновна, Каттаев Нуритдин Тураевич,
Колядин Владимир Григорьевич, Акбаров Хамдам Икрамович

Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека

Аннотация. Методом суспензионной сополимеризации синтезирован пористый гранулированный тройной сополимер Vim–AN–DVB на основе 1-винилимидазола, акрилонитрила и дивинилбензола. Полимеризацию проводили в насыщенном водном растворе NaCl при 70 °C в присутствии крахмала как стабилизатора, ДАК как инициатора и толуола как порообразующего агента. Химическое строение сополимера подтверждено методом FTIR-спектроскопии по наличию полос поглощения $C\equiv N$, $C=N/C=C$, $C-N$, алифатических и ароматических $C-H$ -связей. SEM-анализ подтвердил формирование развитой пористой морфологии гранул. Гранулометрический анализ установил, что основная часть частиц находится в диапазоне 1,2–1,6 мм. Полученный сополимер представляет интерес как перспективный гранулированный полимерный сорбент.

Ключевые слова: 1-винилимидазол, акрилонитрил, дивинилбензол, Vim–AN–DVB, суспензионная сополимеризация, FTIR, SEM, гранулометрический состав, пористая структура.

1. Введение. Функциональные полимерные материалы с развитой пористой структурой представляют значительный интерес для получения сорбентов, ионообменных материалов, носителей катализаторов и материалов для очистки водных сред от неорганических и органических загрязнителей. Эффективность таких материалов определяется не только химической природой функциональных групп, но и морфологическими характеристиками: пористостью, размером гранул, степенью сшивания и доступностью активных центров для взаимодействия с сорбатами.

Особое место среди функциональных мономеров занимает 1-винилимидазол (Vim). Полимеры и сополимеры на его основе содержат имидазольные циклы с атомами азота, способными участвовать в координационных, ионных и водородных взаимодействиях. Благодаря этому винилимидазолсодержащие полимеры могут проявлять комплексообразующие, ионообменные и сорбционные свойства. В литературе описан синтез сополимеров N-винилимидазола с акрилонитрилом методом радикальной сополимеризации с использованием ДАК в качестве инициатора, а их структура подтверждена методами FTIR, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии [1].

Введение акрилонитрила (AN) в структуру сополимера приводит к появлению нитрильных групп $C\equiv N$. Нитрильная группа является полярным функциональным фрагментом, который может повышать химическую устойчивость полимерной матрицы и влиять на ее взаимодействие с полярными молекулами и ионами металлов. Кроме того, наличие акрилонитрильных звеньев может

способствовать улучшению механических характеристик сополимера.

Дивинилбензол (DVB) используется как сшивающий агент, обеспечивающий образование трехмерной сетчатой структуры. Сшивание полимерной матрицы повышает ее устойчивость к растворителям, улучшает механическую стабильность гранул и способствует формированию нерастворимых полимерных сорбентов. В ряде работ показано, что сополимеры на основе N-винилимидазола и дивинилбензола могут быть использованы как анионообменные и сорбционные материалы [3–5].

Суспензионная полимеризация является одним из наиболее удобных методов получения гранулированных полимеров. В этом процессе органическая мономерная фаза диспергируется в водной среде в виде капель, которые стабилизируются защитными коллоидами или стабилизаторами. Полимеризация протекает внутри дисперсных капель, в результате чего образуются сферические или близкие к сферическим полимерные гранулы. Размер и морфология гранул зависят от скорости перемешивания, состава дисперсионной среды, природы стабилизатора, вязкости органической фазы и условий полимеризации [6].

С учетом изложенного синтез пористого гранулированного сополимера на основе 1-винилимидазола, акрилонитрила и дивинилбензола представляет научный и практический интерес. Наличие имидазольных, нитрильных и ароматических фрагментов в сочетании с пористой морфологией может обеспечить перспективность такого материала для последующего применения в сорбционных процессах.

Целью данной работы является синтез пористого гранулированного сополимера Vim–AN–DVB методом суспензионной сополимеризации, а также исследование его химического строения, морфологии и гранулометрического состава современными физико-химическими методами анализа.

2. Материалы и методы.

2.1. Реагенты и материалы. Для синтеза гранулированного сополимера использовали следующие реагенты: AN, 99%, Macklin, Китай; Vim, 99%, Macklin; DVB, 80%, смесь изомеров, Macklin; динитрил азоизомасляной кислоты – ДАК, 98%.

В качестве порообразующего агента применяли толуол аналитической чистоты. Для формирования и стабилизации суспензионной системы использовали насыщенный водный раствор хлорида натрия и раствор крахмала. Все реагенты применяли без дополнительной очистки, в соответствии с паспортными характеристиками производителя.

2.2. Синтез гранулированного сополимера Vim–AN–DVB. Гранулированный сополимер Vim–AN–DVB синтезировали методом суспензионной сополимеризации [7-8]. Реакцию проводили в трехгорлой стеклянной колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и обратным холодильником. В колбу вносили насыщенный водный раствор NaCl, выполняющий функцию дисперсионной среды, и раствор крахмала, используемый в качестве стабилизатора суспензии.

Мономерную смесь готовили из 1-винилимидазола и акрилонитрила в мольном соотношении Vim:AN = 1:4. Дивинилбензол вводили в количестве 7% от общей массы мономеров в качестве сшивающего агента. Толуол добавляли в количестве 30% от массы мономеров как порообразующий агент. Инициатор ДАК вводили в количестве 1% от общей массы мономеров, предварительно растворяя его в органической мономерной фазе.

2.3. Промывка и сушка сополимера. После завершения полимеризации полученный гранулированный сополимер отделяли от реакционной среды вакуумной фильтрацией. Продукт последовательно промывали этанолом и горячей дистиллированной водой. Промывку повторяли до удаления остаточных количеств стабилизатора, соли, порообразующего агента и непрореагировавших компонентов. Очищенный сополимер сушили в сушильном шкафу при температуре 40 °С в течение 48 ч до постоянной массы.

2.4. FTIR-спектроскопия. Химическое строение синтезированного сополимера исследовали методом инфракрасной

спектроскопии с Фурье-преобразованием. FTIR-спектры регистрировали на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1 в диапазоне 4000–400 см⁻¹.

2.5. Сканирующая электронная микроскопия. Морфологию поверхности гранул изучали методом сканирующей электронной микроскопии. SEM-анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе EVO MA 10, Zeiss, Германия.

2.6. Гранулометрический анализ. Гранулометрический состав синтезированного сополимера оценивали по распределению гранул по диаметру. Размер частиц выражали в миллиметрах. На основании результатов измерений строили гистограмму распределения, по которой определяли общий диапазон размеров гранул, преобладающие фракции и область максимального содержания частиц.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Формирование гранулированного сополимера. В результате суспензионной сополимеризации был получен гранулированный сополимер Vim–AN–DVB. Формирование гранул связано с диспергированием органической мономерной фазы в водной среде насыщенного раствора NaCl. Раствор крахмала стабилизирует образующиеся капли мономерной фазы и препятствует их интенсивной коалесценции. Радикалы, образующиеся при термическом распаде ДАК, инициируют сополимеризацию внутри дисперсных капель.

DVB, содержащий две винильные группы, участвует в образовании сшитой трехмерной структуры. В результате формируется нерастворимая полимерная матрица, содержащая звенья Vim, AN и DVB. Толуол, введенный в мономерную фазу, выполняет функцию порообразующего агента. При полимеризации и последующей промывке он способствует формированию пористой структуры внутри полимерных гранул.

Получение продукта в виде устойчивых гранул свидетельствует о правильном подборе условий суспензионной сополимеризации, включая состав дисперсионной среды, стабилизатор, скорость перемешивания и температурный режим.

3.2. Анализ FTIR-спектра. Химическое строение синтезированного сополимера Vim–AN–DVB подтверждали методом FTIR-спектроскопии (рис.1). В спектре были зарегистрированы полосы поглощения, характерные для нитрильных, имидазольных, алифатических и ароматических фрагментов.

В области 2177–2246 см⁻¹ наблюдается интенсивная полоса поглощения, связанная с

валентными колебаниями нитрильной группы $C\equiv N$ акрилонитрильных звеньев. Наиболее диагностичной для акрилонитрильного фрагмента является область около $2240\text{--}2246\text{ см}^{-1}$. Наличие данной полосы указывает на включение акрилонитрила в структуру сополимера. Для сополимеров N-винилимидазола с акрилонитрилом в литературе также отмечена аналитическая полоса CN-группы около 2242 см^{-1} [9].

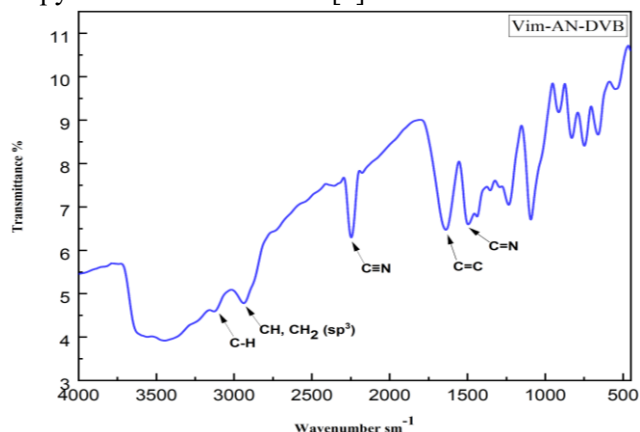


Рис. 1. FTIR-спектр сополимера Vim-AN-DVB.

Полоса при 1639 см^{-1} относится к колебаниям $C=N$ и $C=C$ -связей имидазольного кольца. Полосы при 1496 и 1438 см^{-1} могут быть связаны с валентными колебаниями $C=N$, $C=C$ и $C-C$ в имидазольных и ароматических фрагментах. Поглощение в областях 1234 и 1093 см^{-1} соответствует колебаниям $C-N$ и деформационным колебаниям $C-H$ в имидазольном кольце.

Полоса при 2938 см^{-1} относится к валентным колебаниям алифатических $C-H$ -связей в CH и CH_2 -группах основной полимерной цепи. Поглощение при 3128 см^{-1} соответствует валентным колебаниям $=C-H$ -связей имидазольного и ароматического фрагментов. Полосы в области $913\text{--}548\text{ см}^{-1}$ связаны с внеплоскостными деформационными колебаниями $C-H$ ароматического кольца, что подтверждает участие дивинилбензольных фрагментов в структуре сшитого сополимера.

Широкая полоса в области $3445\text{--}3557\text{ см}^{-1}$ может быть обусловлена присутствием адсорбированной воды и водородно-связанных групп на поверхности сополимера.

Таким образом, совокупность характеристических полос FTIR-спектра подтверждает образование сополимера Vim-AN-DVB и включение в его структуру звеньев Vim, AN и DVB.

3.3. SEM-анализ и морфологическое строение. Морфологию синтезированного сополимера изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Оптические изображения показывают, что полученный

материал имеет гранулированную форму. Гранулы обладают относительно устойчивой формой и представляют собой отдельные частицы, образовавшиеся в результате полимеризации дисперсных капель мономерной фазы. SEM-изображения поверхности гранул свидетельствуют о развитой пористой морфологии. На поверхности наблюдаются неровности, углубления и поры различного размера. Такая микроструктура может быть связана с фазовым разделением в процессе полимеризации в присутствии толуола как порообразующего агента. После удаления порогена в ходе промывки и сушки в полимерной матрице формируются поры и каналы (рис.2.).

SEM-изображения поперечного сечения показывают, что пористость характерна не только для внешней поверхности гранул, но и для внутренней структуры сополимера. Это важно для потенциального применения материала в сорбционных процессах, поскольку внутренняя пористость может облегчать проникновение сорбатов в объем гранул и повышать доступность функциональных имидазольных и нитрильных групп [3].

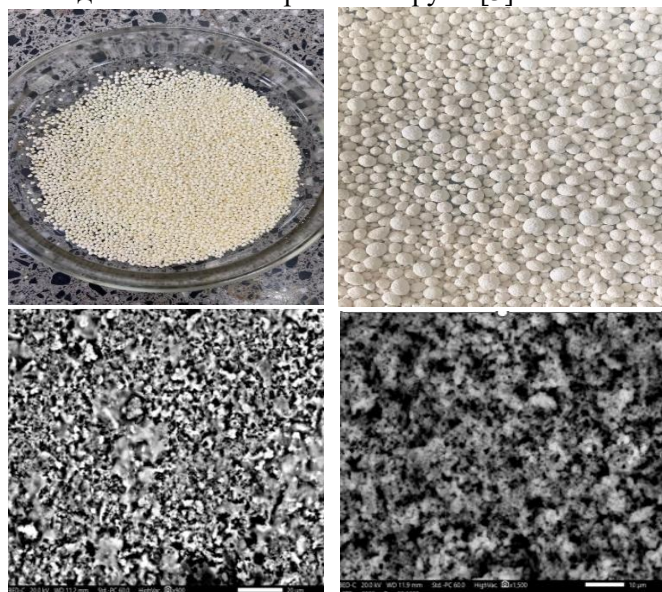


Рис. 2. Оптические и SEM-изображения сополимера Vim-AN-DVB: A, B – оптические изображения гранул; C – поверхность гранулы, $\times 900$; D – поперечное сечение гранулы, $\times 1500$

Следует подчеркнуть, что SEM-анализ позволяет качественно оценить морфологию поверхности и поперечного сечения, однако для количественной характеристики пористой структуры в дальнейшем целесообразно провести BET-анализ удельной поверхности, определение объема пор и распределения пор по размерам.

3.4. Гранулометрический состав. Гранулометрический состав синтезированного

сополимера Vim–AN–DVB представлен на рис. 3. Из гистограммы видно, что полученные гранулы распределены в диапазоне приблизительно 0,7–1,8 мм. Основная часть частиц находится в области 1,2–1,6 мм, при этом максимальное содержание наблюдается для фракции 1,2–1,3 мм.

Наличие фракций меньшего размера, около 0,7–1,1 мм, может быть связано с образованием мелких капель при интенсивном механическом перемешивании. Более крупные гранулы размером 1,6–1,8 мм могут формироваться в результате укрупнения отдельных капель или частичной коалесценции на начальной стадии процесса. Однако отсутствие резкого преобладания крупных агломератов свидетельствует о том, что стабилизатор и выбранный режим перемешивания обеспечивали достаточную устойчивость дисперсной системы (рис.3).

С практической точки зрения гранулы размером 1,2–1,6 мм могут быть удобны для фильтрационных и колонных процессов. Такие частицы обычно легче отделяются от водной среды, чем мелкодисперсные порошки, и могут обеспечивать меньшую гидравлическую сопротивляемость слоя по сравнению с очень мелкими фракциями. В сочетании с пористой морфологией, выявленной SEM-анализом, данный гранулометрический состав является благоприятным для дальнейшего изучения материала в качестве гранулированного сорбента.

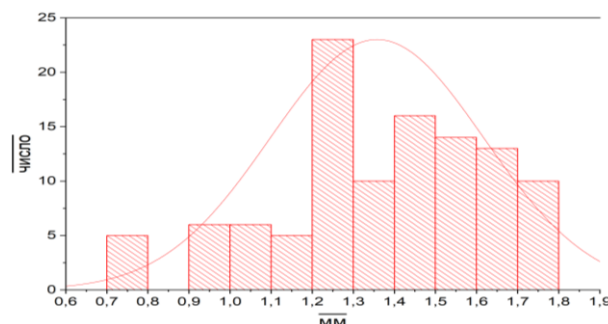


Рис. 3. Гранулометрический состав гранул сополимера Vim–AN–DVB

4. Заключение. Методом суспензионной сополимеризации синтезирован пористый гранулированный тройной сополимер Vim–AN–DVB на основе 1-винилимидазола, акрилонитрила и дивинилбензола. Дивинилбензол обеспечил формирование пространственно-сшитой полимерной матрицы, а толуол способствовал образованию пористой структуры гранул.

FTIR-спектроскопия подтвердила наличие в структуре сополимера нитрильных $C\equiv N$, имидазольных $C=N/C=C$ и $C-N$, алифатических CH/CH_2 и ароматических $C-H$ -групп. SEM-анализ выявил развитую пористую морфологию поверхности и поперечного сечения гранул. По данным гранулометрического анализа, основная часть частиц находится в диапазоне 1,2–1,6 мм.

Полученные результаты показывают, что сополимер Vim–AN–DVB является перспективным азотсодержащим пористым гранулированным материалом для дальнейшего исследования в качестве полимерного сорбента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pekel N., Rzaev Z.M.O., Güven O. Synthesis and Characterization of Poly(N-vinylimidazole-co-acrylonitrile) and Determination of Monomer Reactivity Ratios // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2004. Vol. 205, No. 8. P. 1088–1095. DOI: 10.1002/macp.200300130.
2. Азизова Х.М., Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М. Синтез и исследование физико-химических свойств нового гранулированного сорбента на основе акрилонитрила // *Universum: химия и биология*. – Москва, 2021. – № 12 (90). – С. 76–80.
3. Fontanals N., Trammell B.C., Galià M., Marcé R.M., Iraneta P.C., Borrull F., Neue U.D. Comparison of mixed-mode anion-exchange performance of N-vinylimidazole-divinylbenzene sorbent // *Journal of Separation Science*. 2006. Vol. 29, No. 11. P. 1622–1629. DOI: 10.1002/jssc.200600035.
4. Han L., Choi H.-J., Kim D.-K., Park S.-W., Liu B., Park D.-W. Porous polymer bead-supported ionic liquids for the synthesis of cyclic carbonate from CO_2 and epoxide // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011. Vol. 338, No. 1–2. P. 58–64. DOI: 10.1016/j.molcata.2011.02.001.
5. Kara A., Demirbel E. Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Analysis on Adsorption of Cr(VI) Ions from Aqueous Solutions by Synthesis and Characterization of Magnetic-Poly(divinylbenzene-vinylimidazole) Microbeads // *Water, Air, & Soil Pollution*. 2012. Vol. 223. P. 2387–2403. DOI: 10.1007/s11270-011-1032-1.
6. Dowding P.J., Vincent B. Suspension polymerisation to form polymer beads // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000. Vol. 161, No. 2. P. 259–269. DOI: 10.1016/S0927-7757(99)00375-1.
7. Азизова Х.М., Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М. Синтез и структурная морфология сшитого сополимера акрилонитрила с гексагидро-1,3,5-триакрилитриазинном // *Композиционные материалы*. – Ташкент, 2021. – № 2. – С. 72–76.
8. Azizova Kh.M., Kattaev N.T., Babaev T.M. Synthesis and structural morphology of a cross-linked copolymer of acrylonitrile with hexahydro-1,3,5-triacrylyltriazine // *ACTA NUUz*. – Tashkent, 2021. – 3/1/1. – P. 202–206.
9. Erdem B. Synthesis and characterization studies of a series of N-vinyl imidazole-based hydrogel // *Anadolu University Journal of Science and Technology A – Applied Sciences and Engineering*. 2016. Vol. 17, No. 5. P. 974–983. DOI: 10.18038/aubtda.265939.

3. Разработка и технология получения композиционных материалов

Негматова К.С. Технология флотационного обогащения медно-молибденовых руд с применением химических флотореагентов для извлечения медного концентрата	68
Xusenov A.Sh., Orazova Sh.Sh., Zokirov B.U., Kiyamova M.I., Raxmanberdiev G. Seritsin va inulin asosida kompozitsion plyonka olish va uning fizik-kimyoviy xossalari o'rganish	72
Саидова Ш.З., Каттаев Н.Т., Колядин В.Г., Акбаров Х.И. Синтез и характеристика гранулированного тройного сополимера 1-винилимидазола, акрилонитрила и дивинилбензола	75
Maxkamov B.G'. Vermikulit asosida olingan kompozitsion materialda benzol va suv bug'i adsorbsiyasi	79
Эшанкулова Г.Р., Ахмадов У.А. Тургунов Ф.Ф., Хасанов А.С. Ер остида танлаб эритиш усули билан уран қазиб олишда ҳосил бўладиган маҳсулдор эритмалардаги водород сульфидни фаолсизлантиришнинг самарали усулини ишлаб чиқиш	82
Bakhromova I.A., Vokhidova N.R. Synthesis of iron-modified chitosan for the purification of hydrogen sulfide waste from the oil and gas industry	85
Туляганова В.С. Разработка и исследование свойств композиционных кордиеритовых электрокерамических материалов на основе местного и вторичного сырья	87
Tursunkulov O.M., Gulyamov B.B., Sobitov M.A., Abduqahhorov F.I., Toxtabayev E.R., Uzakbergenov N.J., Bozorov S.S., Khojiev Sh.G. Effect of methane flow rate on the Raman characteristics and spatial uniformity of CVD graphene grown on high-purity copper at 1020 °C	91
Davlatova Z.Z., Safarov A.R., Abdiyeva F.I., Ixtiyarova G.A. <i>Apis mellifera</i> xitozani asosida suyuq neft tarkibidagi molibden va reniyni ajratib olish texnologiyasi	94
Очилов Э.А., Сайфиева П.О., Хамдамов Д.Х., Камолов Т.О. Способы переработки золы от сжигания энергетических углей	97

4. Прикладные, экономические и экологические аспекты применения композиционных материалов

Азимова Ш.А., Азимов Д.М. Перспективы вторичной переработки органических компонентов отходов щелочной очистки пирогаза	100
Sultanova N.S., Ismailova R.M., Ulliboboev A.M., Ismailov R.I. Tsellyuloza materiallarini olovga chidamli materiallarga aylantirish uchun vermikulit asosidagi olovga chidamli kompozitsiyaning tarkibini optimallashtirish	104
Шомуротов Ш.А., Содикова М.А., Абдурахмонов Ж.А., Ахмедов О.Р., Тураев А.С., Юлдашев Ж.М., Олимжонов Ж.У. Периодатное окисление декстрана и синтез оксимных производных путём нуклеофильного присоединения гидроксилamina	106
Razzoqov H.Q., Amonov M.R. Modifikatsiyalangan shofirkon bentoniti asosidagi kompozitsion sorbentlar va koagulyatsion tizimlar yordamida sanoat oqova suvlarini kompleks tozalash	110
Бозоров А.Н. Техногенные отходы предприятий металлургической отрасли и разработка технологии их переработки	112
Xokimov A.E., Eminov A.M., Kadirova Z.R., Xamdamova Sh.Sh. Sho'rsuv gilining mineralogik tarkibi va texnologik xususiyatlarini kompleks tadqiq etish	116
Nuriddinova G.A., Jalilov Sh.N. KMS va PAA ishtirokida melamin va gossipol bilan modifikatsiyalangan mochevina-formaldegid asosidagi yelimlovchi-bog'lovchining strukturaviy va termik xususiyatlari	120
Туляганова М.А., Маткаримов С.Т. Сравнительная оценка технологических схем извлечения технического теллура из медьэлектролитных шламов	124
Шомуротов Ш.А., Ахмедов О.Р., Тураев А.С., Юлдашев Ж.М., Олимжонов Ж.У., Туляшева М.А., Тураева Х.К. Восстановление оксимных производных декстрана и получение аминированного полисахарида	127
Амонова Н.М., Темиров Ў.Ш., Жўраев И.И. Оқова сув чўкиндиларини компостлашда органик моддалар, азот ва гумус моддаларининг ўзгариши	131
Очилов Э.А., Сайфиева П.О., Хамдамов Д.Х., Камолов Т.О. Исследование процесса извлечения скандия из зольных техногенных отходов с применением ионообменного сорбента	133