

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՇԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 61, №3–4, 2008 Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 547.542.952+491.8

СОПОЛИМЕРЫ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Г. В. АКОПЯН, Р. А. КАРАМЯН и М. Л. ЕРИЦЯН

Армянский государственный педагогический университет им. Х.Абовяна Армения, 0010, Ереван, ул. Ханджяна, 5
E-mail: Hakobyanlusi@yahoo.com

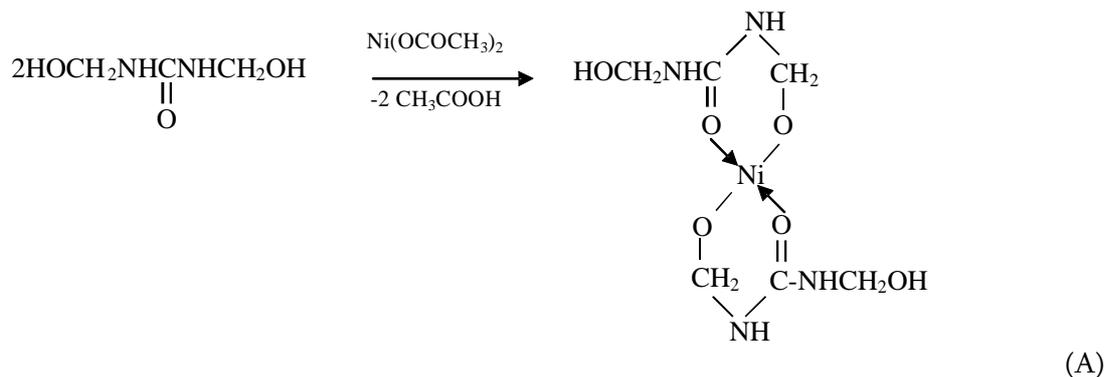
Поступило 31 III 2008

На основе акриловой кислоты и ее производных с концевыми акрилатными группами получен новый водорастворимый металлсодержащий хелатный комплекс. Исследована сополимеризация между этим хелатным комплексом и акриловой кислотой для использования в качестве шивателя при синтезе водонабухающих пространственно сшитых сополимеров. Определены константы сополимеризации r_1 и r_2 . Изучена водопоглощающая способность сшитых сополимеров.

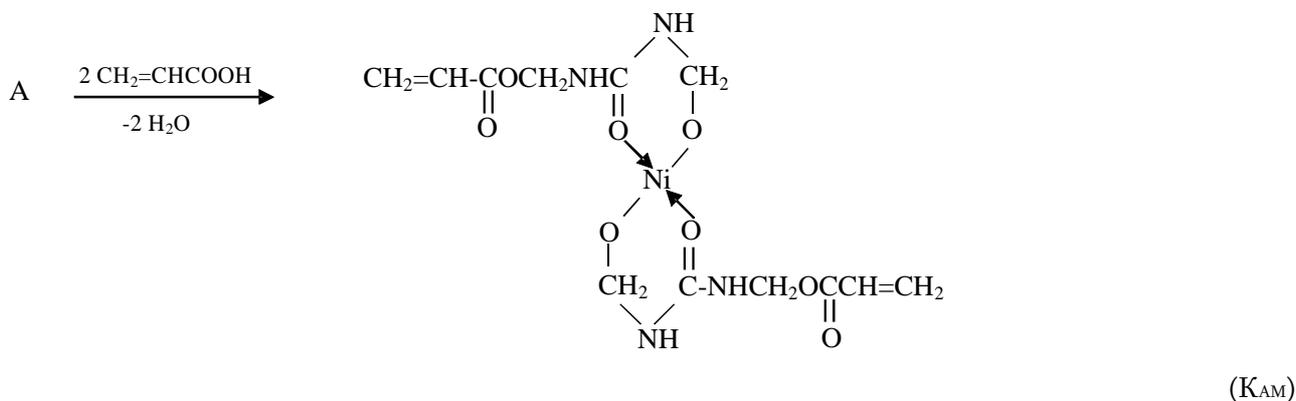
Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 9.

В работах [1-6] в качестве основы для сшитых водонабухающих полимеров в основном использовались акриловая кислота (АК) и ее соли с щелочными металлами. Установлена взаимосвязь между физико-химическими характеристиками и природой шивателей в водонабухающих полимерах, что имеет чрезвычайно важное значение при создании полимеров прикладного назначения с требуемыми свойствами.

Целью данного исследования является синтез способного к гидролизу сополимера с использованием шивателя хелатного типа (K_{AM}), изучение сополимеризации между АК и K_{AM} с определением констант сополимеризации r_1 и r_2 . Для синтеза такого шивателя предварительно получен хелатный комплекс с концевыми свободными метилольными группами следующей структуры:

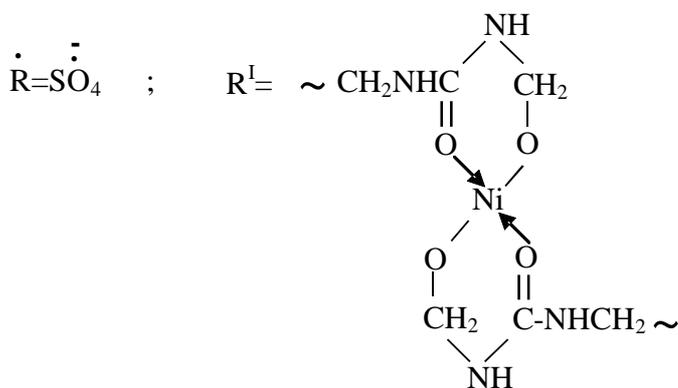
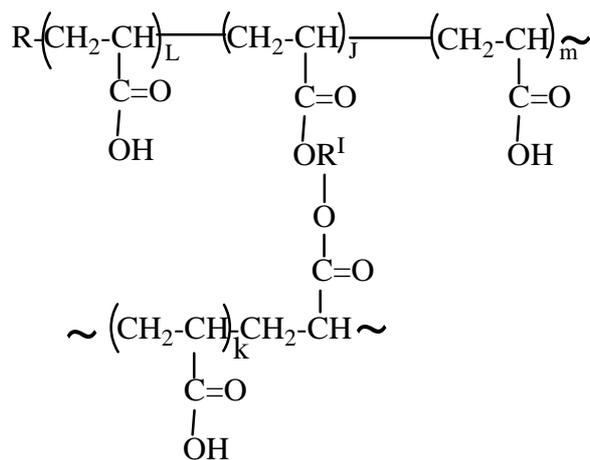


Реакция между А и АК приводит хелатному комплексу с концевыми винильными группами, способными вступать в радикальную сополимеризацию с водорастворимыми мономерами.



Была проведена сополимеризация АК и K_{AM}. Учитывая, что синтезированные сополимеры должны быть обогащены АК, следовало определить активность сшивателя K_{AM} по отношению к АК. Зависимость мольных соотношений мономерных звеньев АК/K_{AM} в сополимерах от мольных соотношений АК/K_{AM} в исходной мономерной смеси приводится в табл. 1.

Следует отметить, что во всех опытах концентрация АК поддерживалась постоянной –1 моль·л⁻¹. По данным табл. 1, активность K_{AM} выше активности АК при их совместной полимеризации. Реакцию сополимеризации между указанными мономерами и структуры полученных сополимеров можно представить в следующем виде:



где

Таблица 1

Зависимость звеньев состава сополимеров от мольного соотношения сополимеризующихся мономеров в исходной смеси

Образцы сополимеров	Мольное соотношение АК/КАМ в мономерной смеси (F)	Элементный состав сополимеров, %				Мольное соотношение мономерных звеньев АК/КАМ в сополимерах, (f)
		C	H	N	Ni	
I	1.0	36.36	4.5	13.05	13.75	0.26
II	2.0	36.8	4.54	12.64	13.31	0.53
III	4.0	37.86	4.62	11.62	12.24	1.07
IV	8.0	39.52	4.75	10.03	10.57	2.13
V	10.0	40.19	4.8	9.39	9.9	2.66
VI	20.0	42.58	4.98	7.1	7.48	5.33

Используя результаты приведенные в табл. 1 и уравнение Файнемана-Росса для совместной полимеризации моно- и бифункциональных (по ненасыщенным группам) соединений [7], можно определить константы сополимеризации r_1 и r_2 .

$$\frac{F}{f}(f-1) = \frac{r_1}{2} \frac{F^2}{f} - 2r_2,$$

где $r_1 = \frac{K_{1,1}}{K_{1,2}}$, $r_2 = \frac{K_{2,2}}{K_{2,1}}$; $K_{1,1}$ и $K_{1,2}$ - константы скорости присоединения радикала АК к своему мономеру и мономеру K_{AM} ; $K_{2,2}$ и $K_{2,1}$ - константы скорости присоединения радикала K_{AM} к мономерам K_{AM} и АК, соответственно.

Из зависимости $\frac{F}{f}(f-1)$ от $\frac{F^2}{f}$ были определены r_1 и r_2 (рис.1), равные $0,47 \pm 0,1$ и $1,7 \pm 0,1$, соответственно.

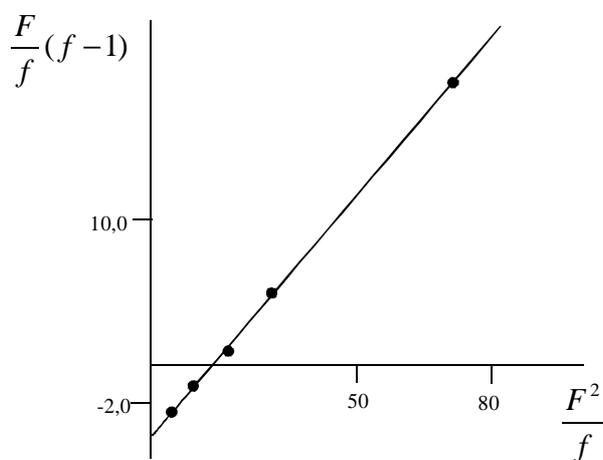


Рис. 1. Зависимость $\frac{F}{f}(f-1)$ от $\frac{F^2}{f}$.

Для оценки констант сополимеризации r_1 и r_2 конверсия мономеров не превышала 10%. С целью синтеза пространственно сшитых сополимеров сополимеризация проводилась до 100% конверсии. Полученные сшитые сополимеры отличаются водопоглощающей способностью. В табл. 2 приводятся зависимости водопоглощающей способности сополимеров на основе АК и K_{AM} как от мольного соотношения АК/ K_{AM} звеньев АК и K_{AM} в сополимерной цепи, так и от числа операций водопоглощения-высушивания. Как видно, водопоглощающая способность сшитых сополимеров с повышением мольного соотношения АК/ K_{AM} сначала повышается, а затем понижается, что зависит

от плотности сшивок между цепями макромолекул. Между макромолекулами существует оптимальная плотность, при которой водопоглощение сополимерами максимально.

Нами исследовано поведение сшитых сополимеров в водных растворах NaOH (рис. 2). Из рисунка следует, что с понижением мольного соотношения АК/NaOH значительно снижается водопоглощение сополимеров, что, по-видимому, связано с низкой гидролитической стойкостью сшитых сополимеров. Необходимо отметить, что с повышением мольного соотношения АК/КАМ понижается гидролитическая стойкость сополимеров в результате низкой плотности сшивок между макромолекулами.

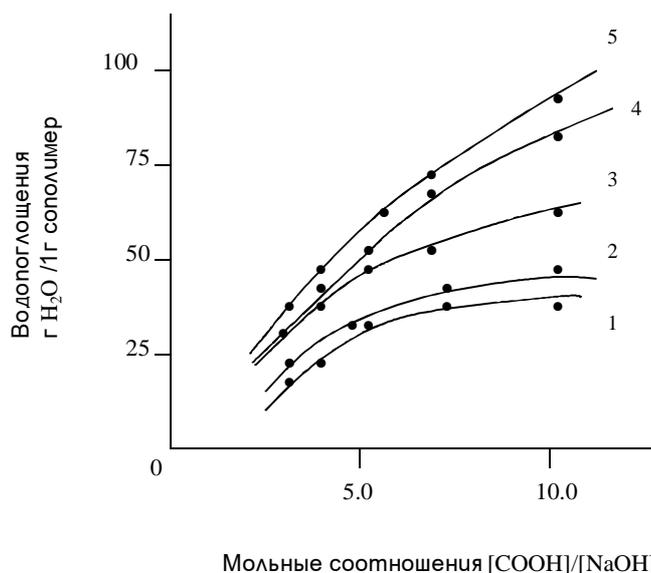


Рис. 2. Зависимость водопоглощения сшитых сополимеров от мольного соотношения --COOH/NaOH . Мольное соотношение АК/КАМ 2 (1), 4 (2), 10 (3), 20 (4), 25 (5).

Экспериментальная часть

Состав сополимеров определён атомно-адсорбционным спектрофото-метром марки “AAS-3”. ИК-спектры шивателя сняты на спектрофотометре “UR-20”, ЯМР ^1H спектры – на “Varian Mercury-300” (в ДМСО). Диметилолмочевина получена согласно [8]. АК отгоняли и использовали фракцию с т.кип. 141°C , n_D^{20} 1,4224. В качестве инициатора полимеризации после перекристаллизации из этанола использован $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Хелатный комплекс на основе диметилолмочевины и $\text{Ni}^{2+}(\text{A})$ описан в [9].

Зависимость водопоглощения сополимеров от мольного соотношения АК/К_{ам} и числа повторения операции водопоглощения-высушивания

Мольное соотношение мономерных звеньев в сополимере АК/К _{ам}	Водопоглощение г Н ₂ О/1 г сопол.	Водопоглощение г Н ₂ О/1 г сопол. после цикличности, раз				
		1	3	5	8	9
1:0.5	10.0	10.0	9.0	8.0	7.0	7.0
1:0.25	18.0	18.0	17.0	15.5	14.5	13.0
1:0.1	30.0	29.5	27.5	22.0	20.0	19.0
1:0.07	55.0	53.0	51.0	45.0	30.0	26.0
1:0.05	70.0	70.0	66.0	57.0	45.0	35.0
1:0.04	80.0	78.0	74.0	70.0	50.0	40.0
1:0.03	87.0	85.0	82.0	78.0	45.0	35.0
1:0.02	110.0	105.0	89.0	80.0	58.0	44.0
1:0.016	150.0	146.0	130.0	105.0	60.0	50.0
1:0.0125	140.0	136.0	125.0	100.0	56.0	47.0
1:0.01	125.0	120.0	100.0	85.0	48.0	42.0

Получение хелатного комплекса К_{ам}. В течение 2-2,5 ч проводят реакцию между 5,3 г (0,02 моля) соединения (А) и 2,95 г (0,041 моля) АК в массе при 90-95°C, смесь охлаждают, неоднократно промывают водно-ацетоновым раствором (при 1:1), перекристаллизовывают из спирта и сушат. Получают кристаллы зеленого цвета. Выход 87,5%. К_{ам} плавится с разложением при 330°C, растворяется в воде, частично в этиловом спирте, ДМФА, ДМСО. ИК-спектры, ν, *ρ*ч⁻¹: 550-610 (Ni-O), 1210-1250 (-CH₂O-), 1650 (CH₂=CH-), 1685-1695 (-C-O-), 1725 (-C-NH-). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.):

4.2- 4.35 и 4.43-4.57 Т (4Н, 2>NH₂O); 3.9-4.3 д (4Н, -NHCH₂-); 5.0-5.36 м (4Н, =CH₂); 5.72-5.93 м (2Н, =CH₂); 6.46-6.5 и 6.56-6.59 с (4Н, 4 NH).

Сополимеризация АК с К_{ам}. В реактор загружают расчетное количество сополимеризующихся мономеров, соотношения мономеров соответствуют приведенным в табл. 1-2. Инициатор полимеризации – персульфат аммония. Сополимеризацию проводят при 75^о,1°C.

Для определения констант сополимеризации АК и К_{ам} реакцию проводят до 15 мин, при этом глубина конверсии не превышает 10%. Для получения сшитых сополимеров сополимеризация при указанной температуре проводится в течение не менее 2,5 ч, конверсия сополимеризующихся мономеров составляет 100%. Сополимеры осаждают из этилового спирта, отфильтровывают и

при 70-75°C высушивают под вакуумом (1,5-2 мм рт ст) до постоянной массы.

Определение водопоглощения сополимеров. В реактор объемом 1 л загружают заданное количество сополимерного порошка, полностью заливают водой и оставляют набухать (не менее 24 ч), после чего удаляют воду, не поглощенную сополимерами, и измеряют ее объем. По разности объемов исходной и не поглощенной сополимерами воды определяют водопоглощение сополимеров.

ԱԿՐԻԼԱԹԹՎԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԽԵԼԱՏՅԻՆ ԿՈՍՊՈԼԻՄԵՐՍԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ

Գ. Վ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ռ. Ա. ԲԱՐԱՄՅԱՆ և Մ. Լ. ԵՐԻՏՅԱՆ

Մինթեզվել է ակրիլատային ծայրային խմբերով մետաղ պարունակող ջրալուծ խելատային կոմպլեքս, որը օգտագործվել է ակրիլաթթվի և նրա ածանցյալների հիման վրա տարածական կարված ջրակլանող համապոլիմերների ստացման համար: Որոշվել են այդ խելատային կոմպլեքսի և ակրիլաթթվի համապոլիմերման հաստատունները (r_1 և r_2): Ուսումնասիրվել է կարված համապոլիմերների ջրակլանողականությունը:

COPOLYMERS OF ACRYLIC ACID AND CHELATE COMPLEX ITS DERIVATIVES

G. V. HAKOBYAN, R. A. KARAMYAN and M. L. YERITSYAN

Kh.Abovyan Armenian State Pedagogical University
Armenia, 0010, Yerevan, Khanjan str., 5
E-mail: Hakobyanlusi@yahoo.com

The interaction by dimethylol urea with nickel acetate resulted in chelate complex with reactive methylol end-groups that was then brought into reaction with acrylic acid to produce water-soluble chelate compound with unsaturated bifunctional groups.

The reaction between the nickel chelate complex (with methylol end group) and acrylic acid was carried out in the mass. The obtained compound with bifunctional acrylate groups, being distinguished by its high reactivity, was used as a stitcher in the synthesis of water-swelling spatially stitched copolymers of acrylic acid and its derivatives.

To assess the density of conjugation between copolymer macrocolecules, first of all constant of copolymerization (r_1 and r_2) between acrylic acid and nickel chelate complex with acrylate end groups were determined. Numerical values of r_1 and r_2 showed that the activity of this complex-stitcher significantly exceeds the activity of acrylic acid.

The dependence of water of water-absorbing ability of stitched copolymers on molar ratio acrylic acid/complex in the copolymer chain has been studied. Preservation of the water-absorbing ability of stitched copolymers in repeated operations of water-absorbing-drying has been also investigated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Досева В.Н., Шенков С.Д., Бръчков Хр. // ВМС, 2002, т. 44Б, №8, с.1444.
- [2] Philipova O.E., Karibyants N.S., Starodubtdev S.E. // Macromolecules, 1944, v, 27, №9, p. 2398.
- [3] Ерицяи М.Л., Галстяи Г.Г., Карамяи Р.А. // ВМС, 2003, т.45А, №7, с.1202.
- [4] Сулейманов Н.Э., Будтова Т.В., Бектуров Е.А. // ВМС, 2002, т. 44А, №9, с.1571.
- [5] Акопяи Г.В., Карамяи Р.А, Енгибаряи Р.Н., Ерицяи М.Л. // ЖПХ, 2007, т. 80, вып. 6, с. 1024.
- [6] Заявка Р20010115 Армения // Промышленная собственность, 2002, №3, с. 23.
- [7] Ерицяи М.Л., Агасаряи А.В. // Арм. хим. ж., 1982, т.35, №4, с. 265.
- [8] Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.-Л., Химия, 1964, 380с.
- [9] Акопяи Г.В., Карамяи Р.А., Григоряи С.К., Ерицяи М.Л. // Ученые записки ЕГУ, 2005, т.2, с. 66.