

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ СИНТЕЗИРОВАННЫХ МОНОМЕРНЫХ
И ОЛИГОМЕРНЫХ БИС-АКРИЛАМИДОВ
НА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ**

С. Г. ГРИГОРЯН, Л. Э. ТКАЧЕНКО, С. С. АВТАНДИЛЯН и А. Г. БАЛЕКАЕВ

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
Факс: (374-10)285291, E-mail: grigstepan@yahoo.com

Поступило 25 VI 2018

Разработана методика синтеза мономерных и новых олигомерных бис-акриламидов в условиях межфазного синтеза в системе толуол-вода взаимодействием п-фенилендиамин и 1,6-гексаметилендиамин с хлорангидридом акриловой кислоты и реакцией п-фенилендиамина с хлорангидридами себаценовой и акриловой кислот. С целью получения композиционных сорбентов осуществлены полимеризация полученных бис-акриламидов и их сополимеризация со стиролом и акриловыми мономерами на керамическом монолите и силикагеле. Изучена структура полученных материалов: СЭМ снимки показали, что сшитый полимер равномерно распределен в объеме керамической подложки. Исследованы пористые характеристики полученных композиционных сорбентов с полиамидным покрытием. В ряду синтезированных бис-акриламидов наиболее высокие пористые характеристики получены в случае композиционного сорбента с полимерным покрытием на основе 1,6-гексаметилен-бис-акриламида и его сополимера с метилметакрилатом.

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 8.

В то время как синтез и полимеризация олигоэфиракрилатов достаточно хорошо изучены [1,2], полимеризация олигомерных бис-акриламидов мало исследована [3-5]. Недавно нами был разработан метод получения самосшивающихся при полимеризации олигоамидов с концевыми акриламидными группами на основе 1,6-гексаметилендиамин, себацилхлорида и акрилоилхлорида в качестве телогена [6]. Показано, что синтезированные олигоамиды способны к радикальной гомополимеризации и сополимеризации с акриловыми и виниловыми мономерами.

ми с образованием сшитых полимеров и являются новыми кросс-агентами для полимеров. Исследованы условия модификации и найдены оптимальные условия нанесения полимеров и сополимеров на неорганические подложки.

Целью наших исследований были синтез мономерных и олигомерных бис-акриламидов и радикальная полимеризация полученных соединений на керамическом монолите и силикагеле с целью получения композиционных сорбентов, а также исследование влияния различных по химической природе функциональных групп на пористые и сорбционные свойства модифицированных полимерами сорбентов. Исследованы условия иммобилизации полимеров синтезированных соединений на керамические материалы с нахождением оптимальных структур бис-акриламидов, их концентрации, условий полимеризации и сополимеризации с виниловыми и акриловыми мономерами.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовали силикагель с размером частиц 100-180 мкм и монолитную подложку, представляющую собой армированную неорганическими волокнами высокопористую алюмосиликатную керамику с общей пористостью не менее 85%, пористая структура которой состоит из сообщающихся макропор микронных размеров при близком к нулевому значению удельного объема сорбционных пор.

Для синтеза мономеров, олигомеров, полимеров и сополимеров использовали свежеперегнанную метакриловую кислоту (т.кип. 161°C/760 мм, n_D^{20} 1.4314), метилметакрилат (т.кип. 100°C/760 мм, n_D^{20} 1.4142), стирол (т.кип. 62°C/60 мм, n_D^{20} 1.5465). 1,4-Фенилендиамин, 1,6-гексаметилендиамин, хлорангидриды акриловой и себаценовой кислот реактивной чистоты фирмы Aldrich использовали без предварительной очистки. Синтез α,ω -акрил(1,6-гексаметиленсебациламидо)1,6-гексаметилендиамида ($n=1$) осуществлен по методике, описанной в работе [6].

Методики синтеза бис-акрилолигоамидов.

Методика синтеза α,ω -акрил(1,4-фениленсебациламидо)1,4-фенилендиамида, $n=1$. Реакцию проводили в установке для межфазного синтеза. К раствору 2.16 г (0.02 моля) 1,4-фенилендиамина и 1.6 г (0.04 моля) гидроокиси натрия в 90 мл дистиллированной воды при перемешивании эффективной мешалкой, при скорости перемешивания не менее 500 об/мин в течение нескольких минут прибавляли из капельной воронки раствор 2.39 г, 2.15 мл (0.01 моля) себацилхлорида и 2 мл (0.024 моля) акрилоилхлорида в 90 мл сухого толуола (высушенного над металлическим натрием). Сразу образуется суспензия, которую перемешивают после прибавления всего количества толуольного раствора еще в течение 5 мин. Образовавшийся твердый продукт переносили на

стеклянный фильтр Шотта и тщательно промывали дистиллированной водой, 1% раствором гидроокиси натрия и снова дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили сначала на воздухе, затем в вакууме 100 *Torr* при температуре не выше 60°C. Выход олигоамида 4 г, 80.6%.

Методика синтеза α,ω -акрил-бис-(1,4-фениленсебациламидо)-1,4-фенилендиамида, $n=2$. Реакцию проводили в установке для межфазного синтеза. К раствору 1.62 г (0.015 моля) 1,4-фенилендиамин и 1.2 г (0.03 моля) гидроокиси натрия в 90 мл дистиллированной воды при перемешивании эффективной мешалкой, при скорости перемешивания не менее 500 об/мин в течение нескольких минут прибавляли из капельной воронки раствор 2.39 г-2.15 мл (0.01 моля) себацилхлорида и 1 мл (0.012 моля) акрилоилхлорида в 90 мл сухого толуола (высушенного над металлическим натрием). Сразу образуется суспензия, которую перемешивают после прибавления всего количества толуольного раствора еще в течение 5 мин. Образовавшийся твердый продукт переносили на стеклянный фильтр Шотта и тщательно промывали дистиллированной водой, 1% раствором гидроокиси натрия и снова дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили сначала на воздухе, затем в вакууме при температуре не выше 60°C. Выход олигоамида 61%.

Методика синтеза 1,4-фениленбисакриламида, $n=0$. Реакцию проводили в установке для межфазного синтеза. К раствору 2.16 г (0.02 моля) 1,4-фенилендиамин и 1.6 г (0.04 моля) гидроокиси натрия в 90 мл дистиллированной воды при перемешивании эффективной мешалкой, при скорости перемешивания не менее 500 об./мин в течение нескольких минут прибавляли из капельной воронки раствор 3.3 мл (0.04 моля) акрилоилхлорида в 90 мл сухого толуола (высушенного над металлическим натрием). Реакционную смесь перемешивали еще в течение 5 мин после прибавления всего количества толуольного раствора хлорангидридов. Образовавшийся продукт тщательно промывали дистиллированной водой, 1% раствором гидроокиси натрия и снова дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили сначала на воздухе, затем в вакууме при температуре не выше 60°C. Выход олигоамида 58%.

Методика синтеза 1,6-гексаметиленбисакриламида, $n=0$. Реакцию проводили в установке для межфазного синтеза. К раствору 2.32 г (0.02 моля) 1,6-гексаметилендиамин и 1.6 г (0.04 моля) гидроокиси натрия в 90 мл дистиллированной воды при перемешивании эффективной мешалкой, при скорости перемешивания не менее 500 об/мин в течение нескольких минут прибавляли из капельной воронки раствор 3.3 мл (0.04 моля) акрилоилхлорида в 90 мл сухого толуола (высушенного над металлическим натрием). Реакционную смесь перемешивали еще в течение 5 мин после прибавления всего количества толуольного раство-

ра хлорангидридов. Образовавшийся продукт белого цвета тщательно промывали дистиллированной водой, 1% раствором гидроокиси натрия и снова дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили сначала на воздухе, затем в вакууме при температуре не выше 60°C. Выход 1,6-гексаметиленбисакриламида 53%.

Выход и свойства синтезированных бис-акриламидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Синтез бис-акриламидов

Продукт	Выход, %	T _{пл} , °C	Бромное число		% N	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
олигоамид n=1	80.6	260-280 ⁰ C	70.4	65.14	10.87	11.42
олигоамид n=2	61	Разлагается выше 300 ⁰ C	48.5	41.78	10.10	10.99
1,4-фениленби- сакрил-амид, n=0	58	Разлагается выше 300 ⁰ C	145.20	147.80	12.70	12.95
1,6-гексамети- лен-бисакрила- мид*, n=0	53	133-137	138.20	142.49	12.60	12.49

*) CAS #: 7150-41-6. Каталог#: 7561, T_{пл} 134-137°C [7]

Гомополимеризация и сополимеризация синтезированных мономерных и олигомерных бис-акриламидов. Гомополимеризацию синтезированных мономеров и олигоамеров с концевыми акриламидными группами и сополимеризацию с метилметакрилатом, метакриловой кислотой и стиролом проводили при 70-115°C в блоке или на керамической подложке и порошке силикагеля в уксусной кислоте в присутствии 1.5-2 вес.% перекиси бензоила. Условия полимеризации и сополимеризации на керамической подложке и силикагеле, весовое содержание полимеров и сополимеров в составе модифицированных сорбентов приведены в табл. 2.

ИК-спектры снимали на спектрометре «FTIR Avatar Nicolet». СЭМ снимки получены на сканирующем электронном микроскопе «TESCAN 3115».

Таблица 2

Пористые характеристики керамических монолитов и силикагеля, модифицированных полиамидами

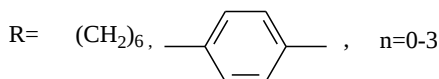
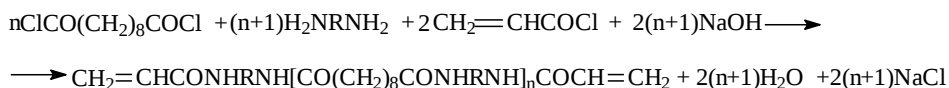
№	Условия модификации	Водопо- глощение, В, %	Открытая пористость, П _а , %	Удельный объем пор по бензолу, V _с , см ³ /г	Кажущаяся плотность, ρ г/см ³
1	Полимеризация α,ω-акрил(1,6-гексаметилен-себациламидо)1,6-гексаметилендиамид (n=1) на монолите в виде 5% раствора в ледяной уксусной кислоте в присутствии 2% ПБ. Выход полимера 15.8%.	207.8	73.1	0.078	0.352
2	Полимеризация олигомера (n=1) на силикагеле в виде 5% раствора в ледяной уксусной кислоте в присутствии 2% ПБ. Отмывка уксусной кислотой, спиртом, водой, спиртом. Выход полимера 11.5%.	—	—	0.394	—
3	Сополимеризация из 5% р-ра олигомера (n=1) с со стиролом (3:1) в укс. к-те в присутствии 2% ПБ на монолите. Выход 4.3%.	275.9	85.1	0.017	0.308
4	Сополимеризация из 5%р-ра олигомера (n=1) с со стиролом (3:1) в укс. к-те в присутствии 2% ПБ на силикагеле. Выход 6%.			0.374	
5	Сополимеризация из 5% р-ра олигомера (n=1) с метилметакрилатом (1:3) в укс. к-те в присутствии 2% ПБ на монолите. Выход 5%.	312.6	87.1	0.016	0.278
6	Сополимеризация из 5% р-ра олигомера (n=1) с метилметакрилатом (1:3) в укс. к-те в присутствии 2% ПБ на силикагеле. Выход 4.86%.			0.355	
7	Сополимеризация из 10% р-ра олигомера (n=1) с метакриловой кислотой (1:3) в укс. к-те в присутствии 2% ПБ на керамике. Выход 14.5%.	242.5	93.3	0.02	0.331
8	Сополимеризация из 10% р-ра олигомера (n=1) с метакриловой кислотой (1:3) в укс. к-те в присутствии 2% ПБ на силикагеле. Выход 6.5%.	—	—	0.309	—
9	Гомополимеризация 1,4- фениленбисакриламида (n=0) на монолите в виде 10% раствора в ДМФ в присутствии 2% ПБ. Выход полимера 19.6%.	247.0	82.46	0.01	0.334

Продолжение таблицы 2

10	Гомополимеризация 1,4- фениленбисакриламида (n=0) на силикагеле в виде 10% раствора в ДМФ в присутствии 2% ПБ.	–	–	0.30	–
11	Сополимеризация 1,4- фениленбисакриламида (n=0) с метилметакрилатом (весовое соотношение 1:3) на монолите в виде 10% раствора в ДМФ в присутствии 2% ПБ. Выход полимера 10.5 %.	303.8	82.33	0.017	0.271
12	Сополимеризация 1,4- фениленбисакриламида (n=0) с метилметакрилатом (весовое соотношение 1:3) на силикагеле в виде 10% раствора в ДМФ в присутствии 2% ПБ.	–	–	0.124	–
13	Гомополимеризация 1,6- метиленбисакриламида (n=0) на монолите №1 в виде 15% раствора в ДМФ в присутствии 2% ПБ. Выход полимера 30.05 %.	176.40	75.36	0.182	0.427
14	Гомополимеризация 1,6- метиленбисакриламида (n=0) на монолите №2 (однослойное нанесение SiO ₂) в виде 15% раствора в ДМФ в присутствии 2% ПБ. Выход полимера 5.2 %.	53.7	53.05	0.180	0.987
15	Сополимеризация 1,6- метиленбисакриламида (n=0) с метилметакрилатом на монолите №1 (мольное соотношение 1:15) в виде 15% раствора в ДМФ в присутствии 2% ПБ. Выход полимера 30.9-34.7%.	157.4	71.30	0.476-0.573	0.453
16	Сополимеризация 1,6- метиленбисакриламида (n=0) с метилметакрилатом (мольное соотношение 1:15) на монолите №2 (трехслойное нанесение SiO ₂) в виде 15% раствора в ДМФ в присутствии 2% ПБ. Выход полимера 7.2 %.	50.30	51.71	0.277	1.028

Обсуждение результатов

Ранее нами был разработан метод получения термореактивных (самосшивающихся при полимеризации) олигоамидов с концевыми акриламидными группами [6]. В настоящей работе были синтезированы олигоамиды с концевыми фенилакриламидными группами. Синтез олигоамидов проводили межфазным способом на границе раздела двух фаз: водной и гидрофобной органической фазы (толуол). С этой целью в водной фазе растворяли водорастворимые (гидрофильные) реагенты: 1,4-фенилендиамин и гидроокись натрия, а в толуоле гидрофобные реагенты: хлорангиды себаценовой и акриловой кислот. Схема синтеза приведена ниже:



Полученные олигоамиды представляют собой высокоплавкие твердые порошки, не растворимые в органических растворителях, вероятно, из-за образования прочных межмолекулярных водородных связей, аналогично полиамамидам. Они также плохо растворимы в органических кислотах (уксусной, муравьиной и др.) в отличие от олигоамидов на основе 1,6-гексаметилендиамина. По этой причине нами были синтезированы низкомолекулярные (мономерные) бис-акрилатные производные: 1,4-фениленбисакриламид ($n=0$) и 1,6-гексаметилен-бис-акриламид ($n=0$) с целью сравнения полимеризационной способности в ряду бис-акриламидов и выявления оптимальных структур для модификации керамических монолитов. Последние соединения, известные из литературы [7,8], также были получены в условиях межфазного синтеза в водно-толуольной системе.

Как видно из табл. 1, найденные и вычисленные значения бромного числа для олигомеров с $n=1$ и $n=2$ достаточно близки, что наряду с данными элементного анализа азота показывают, что указанные соединения по своему составу достаточно монодисперсны.

В ИК спектрах всех синтезированных бис-акриламидов присутствуют полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ связей в ассоциированной форме амидной группы в области 1635 см^{-1} , валентные колебания $\text{N}-\text{H}$ в ассоциированной форме в области 3300 см^{-1} , деформационных колебаний $\text{N}-\text{H}$ в ассоциированной форме в области 1540 см^{-1} . Присутствуют полоса внеплоскостных деформационных колебаний $\text{CH}=\text{CH}_2$ группы в области 990 см^{-1} , слабая полоса валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ связей олефиновой группы в области 3070 см^{-1} . В ИК-спектрах синтезированных

олигомерных ($n=1, 2$) и мономерного ($n=0$) бис-акриламидов, содержащих фениленовые группы (табл. 1), кроме перечисленных полос поглощения, присутствуют также полосы поглощения 1,4-замещенного бензольного кольца в областях 1065, 1210, 1590 см^{-1} .

При повышенных температурах $>200^\circ\text{C}$ гомополимеризация синтезированных олигоамидов и 1,4-фениленбисакриламида в блоке приводит к образованию нерастворимых сшитых структур. Исследованы гомополимеризация 1,4-фениленбисакриламида в ДМФ и его сополимеризация с виниловыми и акриловыми мономерами в присутствии 2% перекиси бензоила при 100°C . Найдено, что гомополимеризация 1,4-фениленбисакриламида и сополимеризация с метилметакрилатом и стиролом (массовое отношение 1,4-фениленбисакриламида к мономеру 1:3) протекают с образованием растворимых полимеров, т.е., в отличие от олигоамидов на основе 1,6-гексаметилендиамина, 1,4-фениленбисакриламид не является сшивающим агентом для метилметакрилата и стирола. В отличие от 1,4-фениленбисакриламида, 1,6-гексаметиленбисакриламид мгновенно гомополимеризуется при $\sim 150^\circ\text{C}$ после расплавления с образованием неплавкого и нерастворимого полимера сетчатой структуры. Найдено, что 1,6-гексаметиленбисакриламид, в отличие от малореакционноспособного 1,4-фениленбисакриламида, легко сополимеризуется с акриловыми и виниловыми мономерами: метилметакрилатом и стиролом при мольном соотношении мономеров 1:15 с образованием неплавких и нерастворимых полимеров сетчатой структуры. Таким образом, 1,6-гексаметиленбисакриламид является прекрасным сшивающим агентом для виниловых и акриловых мономеров.

Исследование кинетики полимеризации 1,6-гексаметиленбисакриламида, $n=0$, и ранее синтезированного α,ω -акрил(1,6-гексаметиленсебациламидо)1,6-гексаметилендиамида ($n=1$) [6] в 10% растворе ДМФ в присутствии 2 вес.% перекиси бензоила показало, что гомополимеризация соединения с $n=0$ протекает со значительно большей скоростью (рис.1), чем гомополимеризация олигоамида с $n=1$.

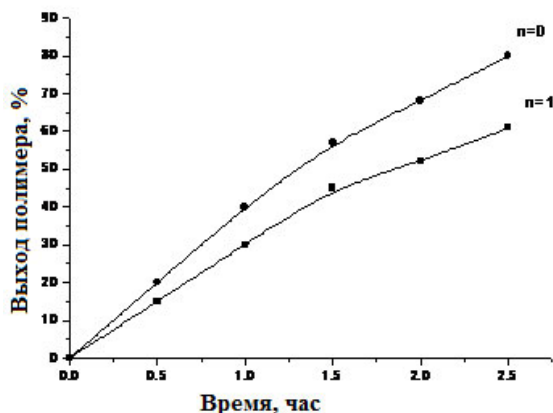


Рис. 1. Исследование гомополимеризации 1,6-гексаметиленбисакриламида, $n=0$, и α,ω -акрил(1,6-гексаметиленсебациламидо)1,6-гексаметилендиамида ($n=1$) в 10% растворе ДМФ в присутствии 2 вес.% перекиси бензоила.

Исследованы гомополимеризация 1,4-фениленбисакриламида и 1,6-гексаметиленбисакриламид на керамических подложках и порошке силикагеля и сополимеризация с метилметакрилатом при 100°C в 10-15% растворе ДМФ в присутствии 2 вес.% перекиси бензоила. Модифицированные монолиты отмывались последовательно ДМФ, спиртом, дистиллированной водой и снова спиртом и сушились в термощкафу при 100-120°C. Полимеры синтезированных олигомерных фениленбисакриламидов на основе 1,4-фениленбис-акриламидов полностью вымывались с подложки. По указанной причине дальнейшие работы по полимеризации на неорганических подложках проводились в основном с алифатическими бис-акриламидами: 1,6-гексаметиленбисакриламидом, $n=0$, и α,ω -акрил(1,6-гексаметиленсебациламидо)1,6-гексаметилендиамидом ($n=1$). Исследованы пористые характеристики полученных модифицированных керамических монолитов и силикагелей. Полученные данные приведены в табл. 2. В этой таблице приведены также ранее полученные данные по модификации керамических монолитов олигоамидами на основе 1,6-гексаметилендиамина, себацилхлорида и акрилоилхлорида [6].

Как следует из таблицы, наиболее перспективными бифункциональными мономерами для модификации керамических монолитов и силикагелей являются 1,6-гексаметиленбисакриламид, $n=0$, и α,ω -акрил(1,6-гексаметиленсебациламидо)1,6-гексаметилендиамид ($n=1$), которые легко гомополимеризуются и сополимеризуются с виниловыми и акриловыми мономерами с образованием достаточно прочных полимерных слоев со сшитой структурой. Однако, учитывая ограниченную растворимость олигоамида с $n=1$ в органических растворителях, в частности ДМФ, предпочтение можно отдать 1,6-гексаметиленбисакриламиду с $n=0$. Как видно из таблицы, пористые характеристики нанесенных полимеров на основе последнего значительно выше, чем в случае α,ω -акрил(1,6-гексаметиленсебациламидо)1,6-гексаметилендиамида. Так, в случае керамического монолита, модифицированного сополимером метилметакрилата с 1,6-гексаметиленбисакриламидом (табл. 2, образец 15), удельный сорбционный объем пор по бензолу достигает $\sim 0.5 \text{ см}^3/\text{г}$. Исследование проницаемости образцов модифицированных монолитов на специальных буферных растворах показало, что гидрофильно-гидрофобные свойства покрытий на основе полимеров 1,6-гексаметиленбисакриламида наиболее сбалансированы в исследованном ряду полиакриламидных покрытий.

В ИК-спектре гомополимера 1,6-гексаметиленбисакриламида и гомополимера, нанесенного на подложку, присутствуют все полосы поглощения, характерные амидной группе в областях 1630, 3290-3330, 1540 см^{-1} , и только слабые полосы поглощения $\text{CH}=\text{CH}_2$ групп в сравнении с исходным олигомером, что связано с их раскрытием при полиме-

ризации с участием акриловых групп. В спектре керамического монолита, модифицированного полимером, присутствует полоса поглощения SiO_2 в области 1077 см^{-1} .

На рис. 2 приведены СЭМ снимки продольного и поперечного срезов керамического монолита, модифицированного гомополимером 1,6-гексаметиленбисакриламида, полученными на сканирующем электронном микроскопе TESCAN 3115.

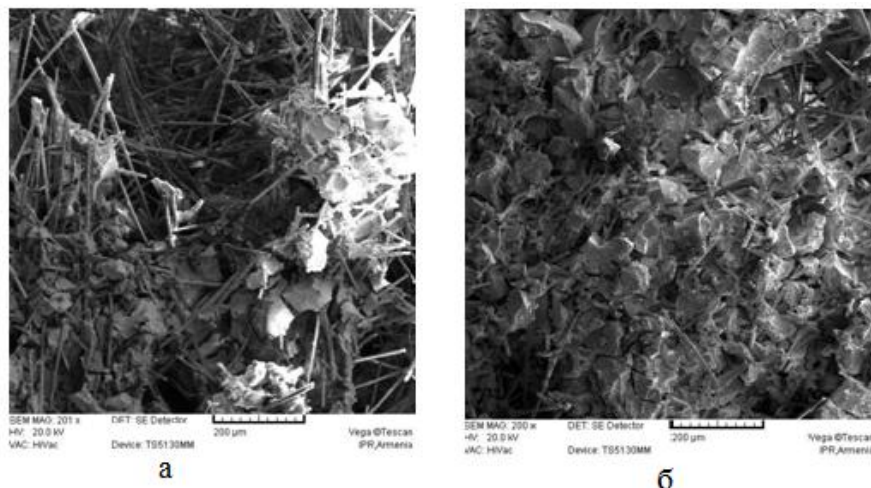


Рис. 2. СЭМ снимки продольного а и поперечного срезов б керамического монолита, модифицированного гомополимером 1,6-гексаметиленбисакриламида.

Как видно из полученных снимков, полимер равномерно распределен во всем объеме монолитной керамики, причем довольно четко просматривается пористая структура иммобилизованного полимера.

Начаты работы по исследованию свойств и оценке качества монолитных сорбентов на тест-образцах, в частности, по задержке ионов меди и белка.

Заключение

В продолжение работ по синтезу полимеризационноспособных олигоамидов нами разработан метод получения бис-акрилолигоамидов с концевыми акриламидными группами, содержащими ароматическое кольцо, на основе 1,4-фенилендиамина, себацилхлорида и акрилоилхлорида. Синтез олигоамидов проводили межфазным способом на границе раздела двух фаз: водной и гидрофобной органической фазы (толуол). На основании данных ИК-спектров проведено исследование структуры синтезированных соединений, которые, наряду с данными по определению бромного числа, позволили сделать вывод о том, что синтезированные олигоамиды со степенью полимеризации $n=1$ и $n=2$ приближаются по составу к индивидуальным соединениям. Синтезированы бис-акрильные производные 1,4-фенилендиамина – 1,4-фенилен-

бисакриламид, $n=0$, и 1,6-гексаметилендиамина – 1,6-гексаметилен-бис-акриламид, $n=0$, т.к. вышесинтезированные олигоамиды оказались не растворимыми в большинстве органических растворителей. Синтезированные акриламидные производные хорошо растворимы в ДМФ. Исследованы условия модификации и найдены оптимальные условия (растворитель, температура полимеризации, концентрации мономеров и олигомеров) нанесения полимеров бисакриламидов и сополимеров с метилметакрилатом на керамические монолиты и исследованы некоторые пористые характеристики полученных композитов. Показано, что гидрофильно-гидрофобные свойства покрытий на основе полимеров 1,6-гексаметиленбисакриламида наиболее сбалансированы в исследованном ряду полиакриламидных покрытий, а удельный сорбционный объем пор по бензолу образцов керамических монолитов, модифицированных сополимером метилметакрилата с 1,6-гексаметиленбисакриламидом достигает $\sim 0.5 \text{ см}^3/\text{г}$. На основании данных ИК-спектров и сканирующей электронной микроскопии исследованы структура и морфология модифицированных полимерами и сополимерами керамических монолитов.

ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ՄԻՆԹԵԶՎԱԾ ՄՈՆՈՄԵՐԱՅԻՆ և ՕԼԻԳՈՄԵՐԱՅԻՆ ԲԻՍ-ԱԿՐԻԼԱՄԻԴՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՅԻՆՈՎ ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՏԱԿՐԻՐԻ ՎՐԱ

Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Ե. ՏԿԱՉԵՆԿՈ, Ս. Ս. ԱՎԹԱՆԴԻՅԱՆ և Ա. Գ. ԲԱԼԵԿԱԵՎ

Մշակված է մոնոմերային և նոր օլիգոմերային բիս-ակրիլամիդների սինթեզման եղանակը միջֆազային սինթեզի պայմաններում տոլուոլ-ջուր համակարգում պարա-ֆենիլենդիամինի և 1,6-հեքսամեթիլենդիամինի փոխազդեցությամբ ակրիլաթթվի քլորանհիդրիդների հետ և պարա-ֆենիլենդիամինի ռեակցիայով սեբացինաթթվի և ակրիլաթթվի քլորանհիդրիդների հետ: Նպատակ ունենալով ստանալ կոմպոզիցիոն սորբենտներ, իրականացվել է սինթեզված օլիգոմերների պոլիմերիզացիան կերամիկական մոնոլիտի և սիլիկազելի վրա: Ուսումնասիրված է սինթեզված նյութերի կառուցվածքը՝ ՄԷՄ պատկերները ցույց են տվել, որ ստացված կարված պոլիմերները հավասարաչափ բաշխված են կերամիկական սորբենտի ողջ ծավալում: Ուսումնասիրվել են ստացված պոլիամիդային ծածկույթով կոմպոզիցիոն սորբենտների ծակոտկեն հատկությունները: Սինթեզված բիս-ակրիլամիդների շարքում ամենաբարձր ծակոտկեն հատկությունները ցույցադրել է պոլիմերային ծածկույթով կոմպոզիցիոն սորբենտը 1,6-հեքսամեթիլենբիսակրիլամիդի հիման վրա և նրա համապոլիմերը մեթիլմետակրիլատի հետ:

OBTAINING COMPOSITE SORBENTS BY POLYMERIZATION OF SYNTHESIZED MONOMERIC AND OLIGOMERIC BIS-ACRYLAMIDS ON INORGANIC SUBSTRATE

S. G. GRIGORYAN, L. E. TKACHENKO, S. S. AVTANDILYAN and A. G. BALEKAEV

The Scientific Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
26, Azatutyan Ave., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: grigstepan@yahoo.com

In the course of the work on the synthesis of polymerizable oligoamides, we have developed a method for the preparation of bis-acryloyl amides with terminal acrylamide groups containing an aromatic ring based on 1,4-phenylenediamine, sebacyl chloride and acryloyl chloride. Synthesis of oligoamides was carried out by an interfacial method at the interface of two phases: an aqueous and a hydrophobic organic phase (toluene). Based on the IR spectra data, a study was made of the structure of the synthesized compounds, which, along with data on the determination of the bromine number, led to the conclusion that the synthesized oligoamides with the degree of polymerization $n = 1$ and $n = 2$ approach by their composition to the individual compounds. Bis-acrylic derivatives of 1,4-phenylenediamine-1,4-phenylene bisacrylamide ($n = 0$) and 1,6-hexamethylenediamine-1,6-hexamethylene bisacrylamide ($n = 0$) were synthesized as the synthesized oligoamides proved to be insoluble in most organic solvents. The synthesized acrylamide derivatives are readily soluble in DMF. The modification conditions were investigated and optimum conditions (solvent, polymerization temperature, monomer and oligomer concentration) of applying polymers of bisacrylamides and copolymers with methyl methacrylate on ceramic monoliths were found and some porous characteristics of the resulting composites were investigated. It has been shown that the hydrophilic-hydrophobic properties of coatings based on polymers of 1,6-hexamethylene bisacrylamide are most balanced in the investigated series of polyacrylamide coatings, and the specific sorption volume of pores of ceramic monoliths samples modified with methyl methacrylate copolymer with 1,6-hexamethylene-bis-acrylamide in regard to benzene reaches $\sim 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Based on the data of IR spectra and scanning electron microscopy, the structure and morphology of ceramic monoliths modified with polymers and copolymers were studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфиракрилаты. М., Наука, 1967, 372 с.
- [2] Берлин А.А., Королев Г.В., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе, М., Химия, 1983, 232 с.
- [3] Pat. 1694790 (2006) Europe.
- [4] Pat. Application 20060246291 (2006) US.
- [5] Pat. 4552815 (1985) US.
- [6] Григорян С.Г., Ткаченко Л.Э., Автандилян С.С., Балекаев А.Г., Балаян Г.Г. // Хим. ж. Армении, 2016, т. 69, №1-2, с.151
- [7] Monomer-Polymer and Dajac Labs, Catalog 2017-2018, <http://www.monomerpolymer.com/pdf/monomer-polymer-catalog-2017-2018.pdf>.
- [8] Pat. 2773063 (1956) US.