

УДК 541.64

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА С ХЕЛАТНЫМ КОМПЛЕКСОМ Cu(II) N-МЕТИЛОЛАКРИЛАМИДА

М.Л. Ерицян, Р.А. Карамян, Л.А. Бичакчян

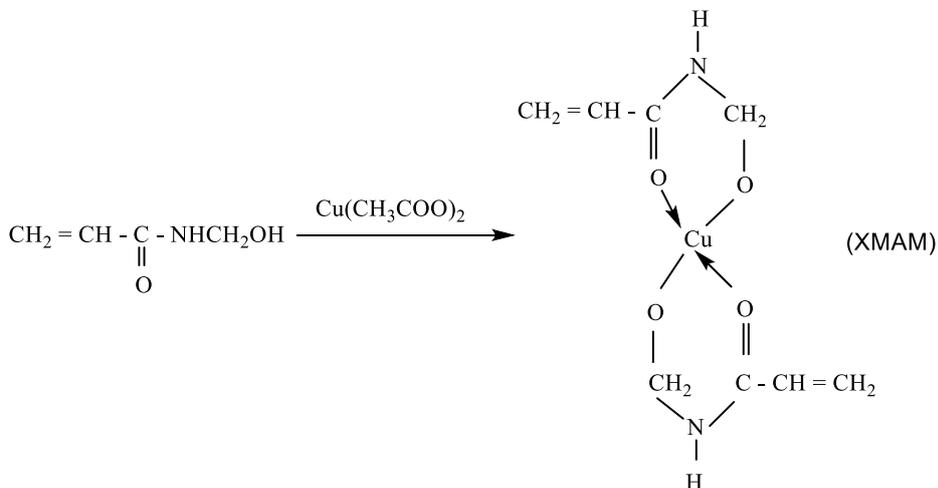
Армянский государственный педагогический университет
им. Х. Абовяна, Республика Армения, г.Ереван

Исследована радикальная сополимеризация акриламида с хелатным комплексом, полученным взаимодействием $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с N-метилолакриламидом. Определены константы сополимеризации r_1 и r_2 .

Ключевые слова: сополимер, акриламид, производные акриламида, хелатный комплекс, сополимеризация, константы сополимеризации.

DOI: 10.26456/vtchem11

В литературе достаточно много работ по радикальной сополимеризации акриламида и его производных с виниловыми мономерами, среди которых следует отметить работы авторов [1–4], имеющих прикладное назначение. В этом контексте представляло интерес исследовать радикальную сополимеризацию акриламида с содержащим виниловые группы хелатным комплексом Cu(II) и N-метилол-акриламидом (AM). Хелатный комплекс AM с Cu(II) получен по следующей реакции:



Полученное соединение XMAm исследовано методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Сополимеризация акриламида и XMAm проведена в водном растворе при их различных мольных соотношениях. Результаты сополимеризации приведены в таблице. XMAm по ненасыщенным группам является

бифункциональным мономером. Для определения состава сополимера при сополимеризации моно- и бифункциональных мономеров используются уравнения Файнемана – Росса [5]:

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

где $r_1 = \frac{k_{1,1}}{k_{1,2}}$, $r_2 = \frac{k_{2,2}}{k_{2,1}}$, $k_{1,1}, k_{1,2}, k_{2,2}, k_{2,1}$ – константы реакции взаимодействия АМ радикала к своему мономеру, радикала АМ к мономеру ХМAM, ХМAM радикала к своему мономеру и ХМAM-радикала к мономеру АМ соответственно. Построив зависимость $F \left(\frac{f-1}{f} \right)$ от $\frac{F^2}{f}$ получили численные значения r_1 и r_2 : $r_1 = 4,34 \pm 0,5$; $r_2 = 0,4 \pm 0,1$.

Соотношение мономеров и звеньевой состав сополимеров

Мольное соотношение [АМ]/[ХМAM]	Соотношение молекулярных звеньев сополимера	$\frac{F(f-1)}{f}$	$\frac{F^2}{f}$
6	10.8	5.44	3.3
8	14.4	7.44	4.44
10	19.0	9.5	5.26
12	22.8	11.47	6.31
14	26.6	13.44	7.36

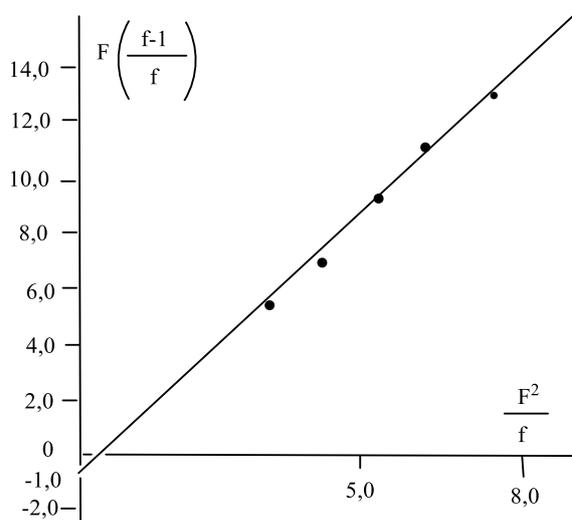
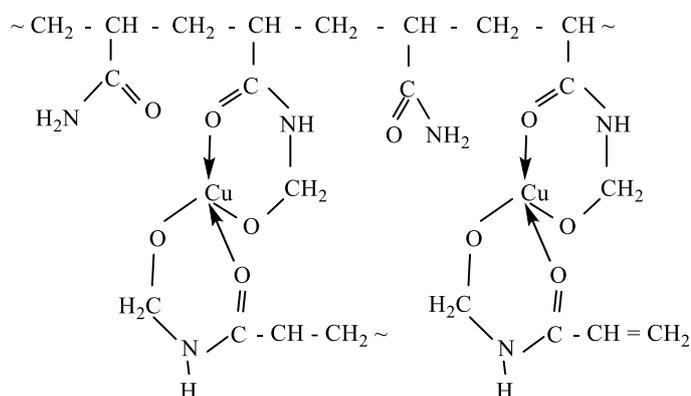


Рис.1. Зависимость $F \cdot \left(\frac{f-1}{f} \right)$ от $\frac{F^2}{f}$

Из численных значений r_1 и r_2 следует, что активность мономера АМ значительно выше активности ХМAM, что, вероятно,

связано со стерическими препятствиями в процессе радикальной сополимеризации мономера ХМММ.

При повышении глубины превращения мономеров в сополимер (суммарное превращение более 38–40 %) образуется пространственно сшитый, не имеющий температуры размягчения сополимер, примерная структура которого представляется в следующем виде:



Сшитый сополимер в атмосфере воздуха начинает разлагаться при температуре выше 280 °С. Несшитый сополимер растворяется водно-ацетоновом, водно-спиртовом растворах, диметилформамиде.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сополимеров сняты на спектрофотометре марки Spereord 75 IR на призме CaF₂. Элементный состав определен на атомно-абсорбционном спектрофотометре марки АА-3. МММ получен и идентифицирован согласно [6]. В качестве инициатора для сополимеризации использован (NH₄)₂S₂O₈, очищенный перекристаллизацией из этанола.

Синтез ХМММ. Реакцию между 10.1 г (0.1 моль) МММ и 9.05 г (0.05 моля) Cu(COOCH₃)₂ в присутствии 20 мл ацетона проводили в эмалированном реакторе. Реакционную смесь интенсивно перемешивали в нем при 45–50 °С не менее 30 мин. Образовавшуюся аморфную массу синего цвета неоднократно промывали этиловым спиртом и ацетоном. Сушили под вакуумом (1.5–2 мм.рт.ст.) при 60–70 °С до постоянной массы. Выход 78%. Температуру плавления хелатного комплекса ХМММ определить не удалось из-за того, что он до достижения точки плавления термически полимеризуется. В ИК-спектре проявляются следующие характерные полосы поглощения: 450–485(Cu-O), 1645–1650 (-CH=CH₂), 1685–1695 (>C=O), см⁻¹.

Сополимеризация АМ и ХМММ. В реактор, содержащий 50 мл воды, загружают смесь мономеров, мольное соотношение которых приведено в таблице, и МММ 1.5% (NH₄)₂S₂O₈ инициатор

полимеризации. При перемешивании реакцию сополимеризации проводят при 75 ± 0.3 °С. Для определения звеньев состава образующихся сополимеров реакцию сополимеризации проводят в среднем 25 мин. Сополимер высаживают в этиловом спирте и неоднократно промывают водно-спиртовым раствором (0.5:1 по объему) и ацетоном. Сушат под вакуумом (1.5-2 мм.рт.ст.) при 60–70 °С до постоянной массы. В ИК-спектрах линейных и сшитых сополимеров обнаружены полосы поглощения: 450–485 (Cu-O), 1645–1650 (-CH=CH₂), 1675–1990 (>C=O) см⁻¹.

Список литературы

1. Matsuda M., Ossi T., Imoto M. // J. Soc. Polym. Sci. Japan. 2010. V.122/22. P. 437–440.
2. Sato T., Oka M., Tanana H. // Eur. Polym. J. 1988. V. 24, № 2. P. 129.
3. Акопян Г.В., Карамян Р.А., Енгибарян Р.Н., Ерицян М.Л. // Журн. Прикладн. химии. 2007. № 6. С. 1024–1026.
4. Барсегян Ж.Б., Акопян Г.В., Ерицян М.Л. Физико-химия полимеров: синтез свойства и применение. Тверь, 2010. Вып. 6. С. 361.
5. Багдасарян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. С. 34.
6. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.: Химия, 1964. С. 378-380.

COPOLIMERIZATION OF AKRILAMIDE WHIT CHELATE COMPLENES Cu(II) N-METHYOLAKRILAMIDE

M.L. Yeritsyan, R.A. Karamyan, L.A. Bichachyan

Armenian State Pedagogical University H. Abovyan, Republic of Armenia, Yerevan

Radical copolymerization of acrylamide with chelate complexes by the interreaction of Cu(CH₃COO₂) and N-methylolacrilamide has been studied. Found the constants of copolymerization r₁ and r₂.

Keywords: copolymer, acrylamide, chelate complexes, methylolacrilamide

Об авторах

ЕРИЦЯН Межлум Левонович – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химии и методики ее преподавания, Армянский государственный педагогический университет, e-mail: mejlum-yeritsyan@rambler.ru

КАРАМЯН Рая Аванесовна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и методики ее преподавания, Армянский государственный педагогический университет, e-mail: raaya-karamyan@rambler.ru

БИЧАХЧЯН Лилит Ашотовна – сотрудник кафедры химии и методики ее преподавания, Армянский государственный педагогический университет, e-mail: lilitbichakchyan@mail.ru

Поступила в редакцию 12 октября 2017 г.