

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИФОСФАТЫ С ВЫСОКОЙ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ

М.Л. Ерицян¹, Р.П. Мхитарян², А.К. Оганисян³, Н.Б. Тавакалян³

¹«Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна», г. Ереван

²«Ереванский государственный университет», г. Ереван

³Ереванский, ООО «Завод бытовой химии», г. Ереван

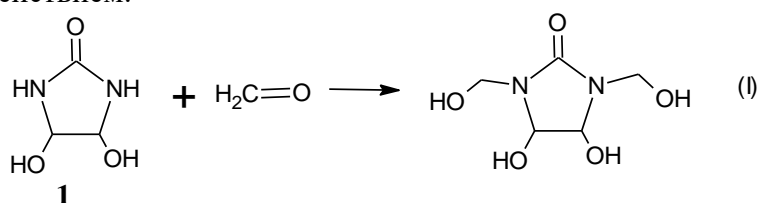
Полиметафосфаты натрия (соль Грэма) гидролитически неустойчивое соединение и при его хранении в относительно влажных складских помещениях быстро стареют и значительно теряют не только скорость растворения в воде, но и ухудшается их мицеллообразование. Для повышения гидролитической устойчивости соль Грэма была модифицирована 1,3-диметил-4,5-дигидроксид диимидазолидин-2-оном. В зависимости от мольных соотношений соли Грэма и модификатора, были получены олигомеры с разными концевыми функциональными группами. Установлено, что олигомеры, содержащие концевые метилольные группы, отличаются высокой гидролитической устойчивостью. Они хорошо растворяются и пенообразуются в воде. Определены средние мол. массы олигомеров.

Ключевые слова: олигомеры, модификация, пенообразование, мицеллообразование, старение, метилольные группы, средняя мол. масса.

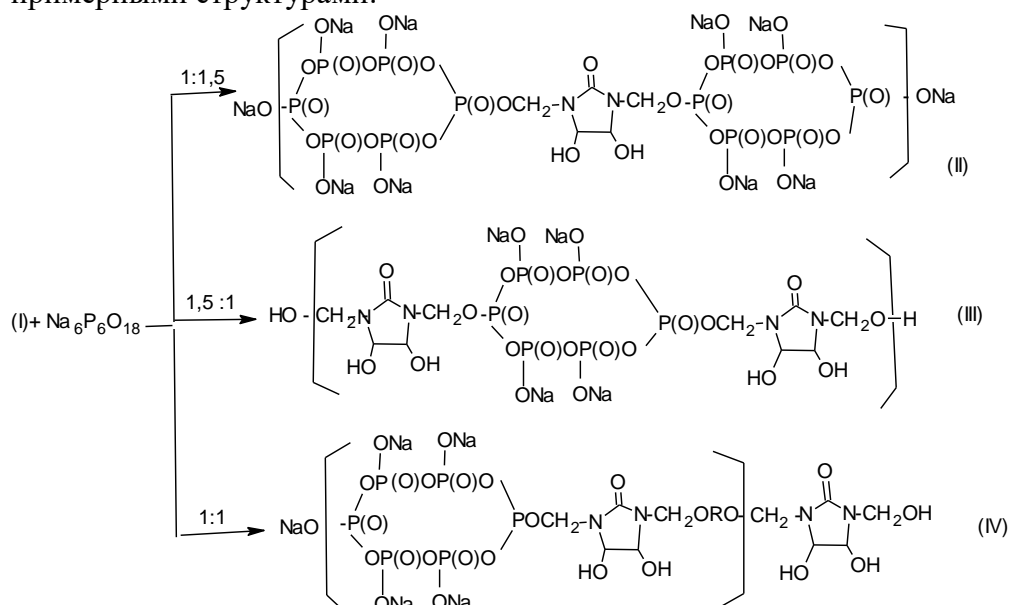
Полифосфатные соли щелочных металлов (ПФ) находят применение в различных областях промышленности и в быту [1, 2]. Они в настоящее время широко используются в составах стиральных порошков и гелей [3]. ПФ являются активными адсорбентами для удаления из воды ионов различных металлов, в частности: Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и др., придающих воде жёсткость и ухудшающих пенообразование. ПФ не только снижают жёсткость воды, но и улучшают пенообразование и её проникающую способность в микропоры тканевого материала при его стирке. Из-за высокой адсорбционной способности ПФ и полифосфолитов они, проникая в микропоры тканевых изделий, из них практически полностью выводят накопившуюся грязь, в результате, придавая тканевым изделиям высокую чистоту и белизну [3]. ПФ щелочных металлов при хранении стареют и теряют не только свою растворимость в воде, но и активность как адсорбентов и некоторые важные физико-механические и технологические свойства. Выяснение причины изменения исходных свойств ПФ при хранении, представляет не только теоретический, но и

практический интерес. Исследования по указанным направлениям в литературе практически отсутствуют. В литературе имеются сообщения по модификации ПФ, в частности в работе изучены взаимосвязь метаболизма между ПФ и манина у дражей. В работе [4] изложены результаты модификации металлофосфатов пентаэритритом.

В данном сообщении приводятся результаты модификации соли Грэма с полученным соединением: 1,3-диметил-4,5-дигидроксидимидазолидин-2-оном, полученным следующим взаимодействием:



При разных мольных соотношениях проводя реакцию между соединением **1** и солью Грэма были получены олигомеры со следующими примерными структурами:



Соединения **2–4** исследованы ИК-спектроскопией и элементным анализом. Эти данные приводятся в табл. 1.

Таблица 1.

ИК-спектры и элементный состав соединений 2–4

Соед.	ИК-спектры, $\nu, \text{см}^{-1}$	Элементный состав, %				
		C	H	N	P	Na
2	020[-CH(OH)-], 1050(P-O-C), 1140-1160, 1265-1275[-OP(O)O-], 1420[NC(O)N], 2780(CH ₂)	4.9	0.6	2.3	30.5	17.0
3	Все группы как в II за исключением 1140[-P(O)O-, конц. фосф. группа], доп. 1010(CH ₂ OH)	1.9	6.4	21.2	10.5	
4	Все группы как в II, дополнительно 1010(CH ₂ OH)	6.9	0.9	2.16	28.7	15.7

Средние молекулярные массы олигомеров 2–4 определены методом криоскопии [6]. В табл. 2 приводятся численные значения мол. масс выше приведённых олигомеров 2–4.

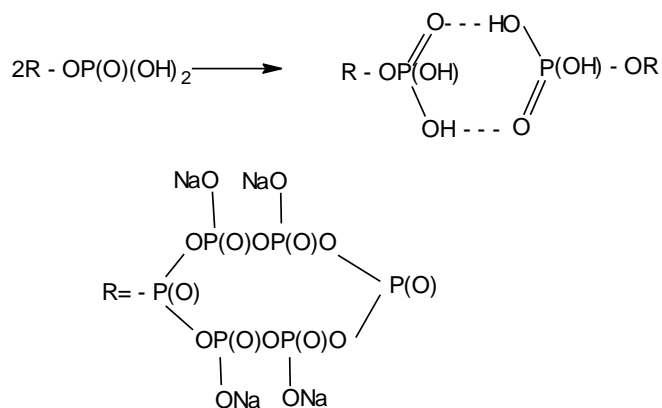
Таблица 2.

Олигомеры	Средняя мол. массы
2	$(24.1 \pm 0.3) \cdot 10^2$
3	$(17.6 \pm 0.3) \cdot 10^2$
4	$(25.9 \pm 0.3) \cdot 10^2$

Далее было определено в отдельности растворение при 50°C в воде как олигомеров, так и соли Грэма после их предварительной обработки в воде.

Обработка водных растворов этих соединений приводит к ускорению процесса гидролиза концевых фосфатных анионов, с чем и связано старение ПФ. По видимому после гидролиза образовавшиеся фосфатокислые концевые функциональные группы димеризуются, что приводит как к повышению мол. массы олигомерного ПФ, так и к ухудшению их растворимости в воде и значительной потере ионогенности, отрицательно влияющей на образование стабильного и активного мицеля. Выше изложенным объясняется процесс старения ПФ. Гидролиз ПФ и образование димеров представляется по схеме:





Ниже в табл.3. приводится растворимость олигомеров 2–4 и соли Грэма после их старения.

Таблица 3.
Динамика растворения 0.01 мольных олигомеров и соли Грэма в 200 мл. воды при 20°C

Олигомеры	Время растворения, мин	Исход.колич.,гр.	Осадок после Фильтрации, гр.	Кол.соед. в фильтрате,гр
1	2	3	4	5
Соль Грэма	0.0	6.11	5.91	0.2
	20.0	6.11	5.21	0.9
	30.0	6.11	4.61	1.5
	40.0	6.11	4.01	2.1
1	50.0	6.11	4.41	1.7
	60.0	6.11	5.11	1.0
	70.0	6.11	5.31	0.8
2	0.0	24.1	-	24.1
	20.0	24.1	2.1	22.0
	30.0	24.1	3.1	21.0
	40.0	24.1	4.6	19.5
	50.0	24.1	5.4	18.7
	70.0	24.1	4.0	20.1
3	0.0	17.6	-	17.6
	30.0	17.6	0.9	16.7
	70.0	17.6	0.9	16.7
	90.0	17.6	0.9	16.7
4	0.0	25.9	-	25.9
	30.0	25.9	2.5	23.4
	50.0	25.9	2.9	23.0
	0.0	25.9	3.2	22.7

Как следует из приведенной таб.3 с повышением концентрации концевых фосфатных анионов в выше приведённых олигомерах, параллельно снижается скорость их растворения в воде и мицеллообразования, что связано с димеризацией между фосфорнокислыми функциональными группами, образующимися при гидролизе концевых фосфатных анионов в олигомерах. Из табл.3 также следует, что наиболее высокую гидролитическую устойчивость проявляет олигомерный продукт **3**.

ИК-спектры соединений 2–4 сняты на спектрофотометре Specord 75IR. Ион натрия в указанных соединениях определен на спектрофотометре ААС–3. Мол.массы олигомеров определены методом криоскопии [6], в качестве растворителя использована вода:

$$M = K g_2 \cdot 10^3 / g_1 \cdot \Delta T,$$

где: K-криоскопическая постоянная, для воды она равна 1.867, g₁, g₂—массы воды и олигомера,

ΔT - разность температур замерзания раствора и воды.

Использована соль Грэма «чда», мочевины марки «хч», 40%-ый водный раствор глиоксаля, 36% -ый водный раствор формальдегида. ДГМИ был получен согласно [7].

Определения старения соли Грэма и олигомеров 2–4

В 200 мл воды помещают 0.01 мол. соли Грэма и в отдельности олигомеры. При 50°C интенсивно перемешивают и время от времени останавливают, охлаждают до комнатной температуры и фильтрованием отделяют осадок после растворения исходного соединения, а в фильтрате растворенная часть соли или олигомера. По разное время выше описанное повторяется несколько раз (см. таб.3) до практически полного растворения соли или соответствующего олигомера. После чего из раствора берут 1.0 мл фильтрата и титрованием 0.1 н. водным раствором соляной кислоты определяют количество NaOH, образующееся в процессе гидролиза концевых фосфатных групп соли Грэма или соответствующего олигомера. Это количество эквивалентно количеству фосфатокислой группе, образующейся при гидролизе соответствующей концевой фосфатной группы олигомера или соли. Степень старения соли Грэма или олигомера непосредственно зависит от содержания в них концевых фосфатных или фосфатокислых функциональных групп.

Синтез ДГМИ

В реактор загружают 35.4 г (0.3 моль) ДГМИ и 54 г (1.8 моль) формальдегида (150.0 мл 36.0% водного раствора формальдегида).

При температуре 45-50°C и рН=6.5–7.0 перемешивают 1.5 часа. Затем под вакуумом (10.0–15.0 мм.рт.ст.) при 45–50°C отгоняют воду с непрореагировавшим формальдегидом, и выделяют вязкую массу со слабым желтым оттенком. Затем промывают этиловым спиртом и прозрачную массу сушат под вакуумом с остаточным давлением 1.5–2.0 мм.рт.ст. при 60.0–65.0°C до постоянной массы. Выход 88.5%.

Синтез олигомеров II-IV.

Для получения олигомеров **2–4** использовалось 30.56г (0.05моль) соли Грэма. Реакция поликонденсации между указанной солью и ДГИМ проводилась при их мольных соотношениях приведенных на схемах реакции олигомеризации. Поликонденсация проводилась в 100.0мл воды при перемешивании, сначала 0.5 ч при температуре 90.0–95.0°C, затем с постепенной отгонкой воды, при температуре 160-175°C 1.5 ч. После чего продукты реакции при комнатной температуре неоднократно промывают этиловым спиртом и сушат под вакуумом (1.5-2.0 мм.рт.ст.) при 60.0-65.0°C до постоянной массы. Выходы: **2**–84.5%; **3**–78,9%; **4**–87,0% соответственно.

Таким образом: установлено, что олигомеры содержащие концевые метилольные группы отличаются высокой гидролитической устойчивостью. Они хорошо растворяются и пенообразуются в воде.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. Абрамзон А.А., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия. 1979.С.376.
2. Ostoumov S. A. Biological effects of surfactants. CRC Press Taylorand Francis Group. Boca Raton. 2006. P. 279.
3. Муксинова А.Д. Экологический аспект применения синтетических моющих средств и их влияние на окружающую среду. ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Биологический факультет. Кафедра Биоэкологии. Выпускная квалификационная работа. Казань. 2012. С. 86.
4. Вагабаев В.М., Чемюдинова О.В., Кулаев И.С. Влияние неорганических полифосфатов на величину отрицательного заряда клеточной оболочки дрожжей. 1990. Докл. АН СССР313. С.989- 992.
5. Шаулов А.Ю., Сокович Р.А., Нечволодова, Грачёв А.В., Стегно Е.В., Лалаян В.М., Ткаченко Л.А. //Модификация полиметафосфата пентаэритритом. Высокомолекул. соед. (серия Б).2020. Т.62. №5. С.395-400.
6. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений.М.1963. С.335.
7. Чикин М.В. Методы синтеза азотсодержащих циклических соединений на основе глиоксаля и его производных переименования. Дис. на

соискания уч.степ.к.х.н.. Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделение Российской АН.Бийск.2016.

Об авторах:

ЕРИЦЯН Межлум Левонович – профессор, доктор химических наук, профессор кафедры биологии, химии и методики их преподавания Арм. пед. университет им. Х. Абовяна, e-mail: mejlum.yeritsyan@mail.ru

МХИТАРЯН Размик Парсамович - доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Ереванского государственного университета, e-mail: r.mchitaryan@ysu.am

ОГАНИСЯН Арутюн Карапетович – научный сотрудник проблемной лаборатории Ереванского завода бытовой химии, e-mail: Novhannisyan.arutyn@mail.ru

ТАВАКАЛЯН Нина Борисовна - кандидат химических наук, научный сотрудник проблемной лаборатории Ереванского завода бытовой химии, e-mail: polyfa@yandex.ru

MODIFIED POLYPHOSPHATES WITH HIGH HYDROLYTIC STABILITY

M.L. Yeritsyan¹, R.P. Mkhitaryan², A.K. Novhannisyan³, N.B. Tavakalyan³

¹Armenian State Pedagogical University named after Kh.Abovyan", Yerevan

²Yerevan State University", Yerevan

³Yerevansky, "Plant of Bit Chemistry" LLC, Yerevan

Sodium polymetaphosphates (Graham salt) are a hydrolytically unstable compound and, when stored in relatively humid warehouses, quickly age and significantly lose not only the rate of dissolution in water, but also their mycescence worsens. To increase the hydrolytic stability of Graham salt was modified with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxide diimidazolidin-2-onom.v depending on the molar ratios of Graham's salt and modifier, oligomers with different end functional groups were obtained. It is established that oligomers containing terminal methylol groups are characterized by high hydrolytic stability. They dissolve well and foam in water. The average moles are determined. masses of oligomers.

Keywords: oligomers, modification, foaming, miceliation, aging, methylol groups, middle mole. Mass.

Дата поступления в редакцию: 10.03.2023.

Дата принятия в печать: 01.09.2023.