

В таб. 1 приводятся данные ИК спектров и элементный состав соединений АОМК, Na-АОМК и ХК-АОМК

Таблица 1
ИК спектры и элементный состав соединений АОМК, Na-АОМК и ХК-АОМК

Соединения	ИК спектры ν , cm^{-1}	Элементный состав, %			
		С		N	
		найд. вычис.	найд. вычис.	найд. вычис.	найд. вычис.
1	2	3	4	5	6
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$	1020, 1085 (>CHON), 1180 (C-O-C), 1410-1420 (>N-C(O)-N<) 2980 (-CH ₂ -), 3350-3340 (OH)	$\frac{47,1}{47,06}$	$\frac{7,6}{7,84}$	$\frac{13,8}{13,72}$	-
$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}$	1020, 1085 (>CHON), 1180 (C-O-C), 1610-1625 (>C=N-), 3340-3360 (-OH)	$\frac{42,5}{42,48}$	$\frac{6,5}{6,64}$	$\frac{12,5}{12,4}$	$\frac{10,2}{10,18}$
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Mn}$	620 (Mn-O), 1085 (>CHON), 1175 (C-O-C), 1615-1635 (>C=N-), 3200-3450 (-OH)	$\frac{38,6}{38,63}$	$\frac{6,8}{6,84}$	$\frac{11,3}{11,27}$	$\frac{11,1}{11,07}$

Сополимеризация между акриламидом и АОМК проведена в водной среде в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Условия сополимеризации и полученные результаты приводятся в таб. 2.

Таблица 2

Условия сополимеризации АОМК и состав полученных сополимеров [АМ]
 =1,5м/л; [(NH₄)₂S₂O₈ 1,5% от концентрации [АМ], V = 20 мл

№№ п/п	Исходные мольные соотношения (F*) АМ/АОМК	мольные соотношения АМ/АОМК в сополим. (f**)	$\frac{F(f-1)}{f}$	$\frac{F^2}{f}$
1	10,0	20,0	9,5	5,0
2	9,0	18,24	8,51	4,41
3	8,0	16,36	7,51	3,92
4	7,0	14,06	6,5	3,48
5	6,5	12,86	5,5	3,28
6	6,0	12,0	4,5	3,0
7	5,0	10,0		2,5

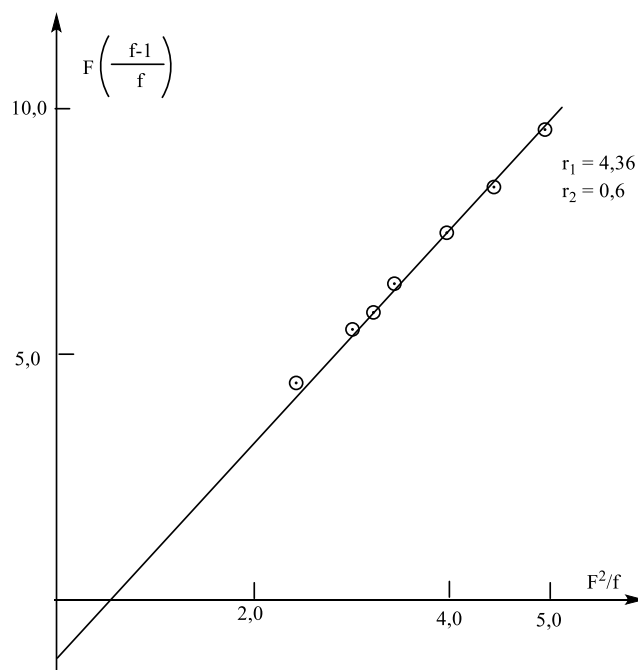
F*, f** мольное соотношение исходных мономеров и мольные соотношения мономерных звеньев в сополимере соответственно.

Констант сополимеризации АМ и АОМК определены по уровню Файнемена-Росса [7].

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

где: $r_1 = \frac{k_{1,1}}{k_{1,2}}$ и $r_2 = \frac{k_{2,2}}{k_{2,1}}$ ($k_{1,1}$ и $k_{2,2}$ константы скорости реакции присоединения радикала АМ к своему мономеру и радикала АОМК к своему мономеру, $k_{1,2}$ и $k_{2,1}$ – скорости реакций присоединения радикала АМ к мономеру АОМК и радикала АОМК к мономеру АМ).

Используя данные таб. 2 и уравнение (1) определены константы сополимеризации r_1 и r_2 которые равнялись $r_1 = 4,36 \pm 0,3$ и $r_2 = 0,6 \pm 0,04$ соответственно (рис. 1).



Р и с . 1 Зависимость $F \cdot \left(\frac{f-1}{f}\right)$ от $\frac{F^2}{f}$ для систем АМ – ХК-АОМК

Из численных значений констант сополимеризации r_1 и r_2 можно заключить, что активность АМ значительно превышает активности АОМК. Результаты сополимеризации между АМ и ХК-АОМК представлены в таб. 3.

Таблица 3

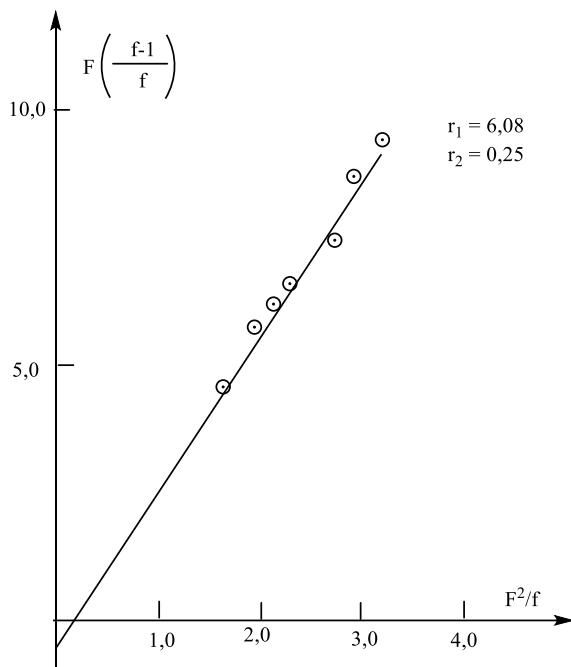
Условия сополимеризации между АМ и ХК-АОМК и состав полученных сополимеров
 $[AM] = 1,5 \text{ м/л}$; $[(NH_4)_2S_2O_8]$ 1,5% от концентрации $[AM]$ $V = 20 \text{ мл}$

№ n/n	Мольные соотношения исходных мономеров (F) АМ/ХК-АОМК	Мольные соотношения (f) мономерных звеньев в сополимере АМ/ХК-АОМК	$\frac{F(f-1)}{f}$	$\frac{F^2}{f}$
1	10,0	30,0	9,66	3,33
2	9,0	28,2	8,74	2,87
3	8,0	24,0	7,67	2,67
4	7,0	21,8	6,68	2,25
5	6,5	20,0	6,17	2,11
6	6,0	18,46	5,67	1,95
7	5,0	15,0	4,67	1,67

Учитывая, что между собой сополимеризуются мономеры содержащие моно и бифункциональные ненасыщенные группы, для определения констант сополимеризации этих мономеров используется следующее уравнение Файнемена- Росса

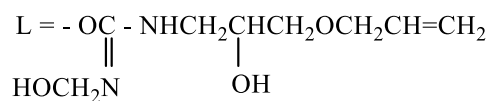
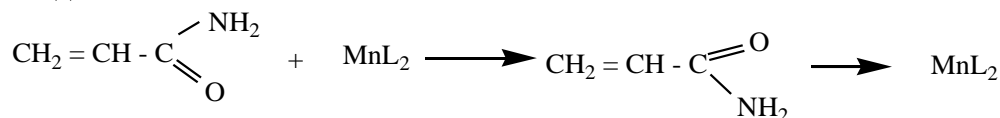
$$F \left(\frac{f-1}{f} \right) = \frac{r_1}{2} \cdot \frac{F^2}{f} - 2r_2 \quad (2)$$

Используя данные таб. 3 и уравнение (2) определены константы сополимеризации r_1 и r_2 выше указанных мономеров $r_1 = 6,08 \pm 0,02$ и $r_2 = 0,25 \pm 0,2$ (рис.2).



Р и с . 2 Зависимость $F \cdot \left(\frac{f-1}{f} \right)$ от $\frac{F^2}{f}$ для систем АМ –АОМК

Не трудно заметить, что константы сополимеризации r_1 и r_2 для систем АМ-ХК-АОМК существенно выше, чем в системе АМ-АОМК. Это повидимому связано активацией АМ за счет его координации с Mn^{2+} в соединении ХК-АОМК



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК фурье спектры соединений АОМК, Na-АОМК и ХК-АОМК сняты на спектрофотометре NICO2ET/FT-IR NEXUS. Для определения элементного состава выше указанных соединений и сополимеров

использован атомно-абсорбционный спектрофотометр марки ААС-3, результаты которых сравнивались с данными полученными методом объемного анализа. Использован 38%-ный водный раствор формальдегида, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ марки "хч" и мочевины после перекристаллизации из воды и этанола, NaOH марки "хч". Аллилглицидиловый эфир отогнан и использован фракцию с $T_{кип.} 153,9^{\circ}C$ и $n_d^{20} = 1,4349$. Для проведения сополимеризации использован $(NH_4)_2S_2O_8$ после перекристаллизации из этанола. Акриламид перекристаллизован из метанола т.пл. $84^{\circ}C$. Соединение N-монометилолкарбамид получен согласно [8].

Синтез N-(2¹ – гидроксипропил - 3¹ –аллилглицидиловый эфир)-N-метилолкарбамид (АОМК). 11,4г. (0,1моль) аллилглицидилового эфира при $70-80^{\circ}C$ взаимодействуют с 9,0г. (0,1моль) N-метилолкарбамидом. Реакцию между указанными реагентами проводят 1÷1,5 часа. В процессе реакции наблюдается изменение вязкости, без существенного изменения цвета реакционной массы. Полученный продукт высаживают в воде и неоднократно промывают диэтиловым эфиром. Затем под вакуумом (1,5-2 мм.рт.ст.) при $70-75^{\circ}C$ высушивают до постоянной массы и выделяют белое кристаллическое вещество. Т.пл. $160 \pm 5^{\circ}C$. Выход 63%.

Натриевая соль N-(2¹ – гидроксипропил - 3¹ – аллилглицидиловый эфир)-N-метилолкарбамид (Na-АОМК). При перемешивании 2г (0,05моля) NaOH растворяют в 20 мл воде. При $55^{\circ}C$ постепенно вводят 10,2 г.(0,05моля) АОМК. Не прекращая перемешивания температуру доводят до $65^{\circ}C$ и процесс продолжают 1÷1,5 часа. Затем продукт реакции при комнатной температуре высаживают в этиловом спирте и промывают этиловым спиртом и эфиром. Белый кристаллический продукт сушат затем под вакуумом (1,5-2 мм.рт.ст.) при $65-70^{\circ}C$ до постоянной массы. Выход 72%.

Хелатный комплекс ХК-АОМК 4,95 г. (0,025моль) $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ растворяют в 25 мл. (1:1 по объему) водно-спиртовой смеси и при $65-70^{\circ}C$ при перемешивании вводят 11,3г. Na-АОМК. Перемешивание при $70-80^{\circ}C$ проводят 1,5÷2 часа. В процессе реакции реакционная смесь приобретает светло-коричневый цвет и начинает выпадать в осадок продукт реакции: После чего при комнатной температуре продукт реакции высаживают в этиловый спирт, фильтруют и осадок неоднократно промывают этиловым спиртом и ацетоном и затем сушат под вакуумом (1,5-2 мм.рт.ст.) при $65-70^{\circ}C$ до постоянной массы и выделяют светло-коричневого цвета комплексное соединение. Выход 59%.

Сополимеризация АМ с АОМК или АМ с ХК-АОМК

Сополимеризация АМ с АОМК или АМ с ХК-АОМК проводят при соотношении сополимеризующихся мономеров приведенная в таб.2 и

таб.3. Сополимеризацию проводилось в воде в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Глубина превращения мономеров в сополимер в среднем не превышал 9%-ов. Сопolíмеры высаживались в этиловом спирте и сушились под вакуумом (1,5-2 мм.рт.ст.) при 70-75°C до постоянной массы.

Список литературы

1. Галстян Г.Г., Карамян Р.А., Пирумян Г.П., Ерицян М.Л. //Ученые записки, ЕГУ, 2001 № 2 ст. 53–58
2. Ерицян М.Л., Агасарян А.В. //Арм.хим.журнал XXXV, № 4, с. 265–270.
3. Ерицян М.Л., Золотухин В.В., Золотухина Г.И., Дячковский Ф.С. //Высокомолекулярные соединения, 1975, т. (Б), XVIII № 12 ст.883.
4. Покровская М.Л., Распулова Т.В. // Вестник АГТА, 2011 №5 ст. 87–89.
5. Yin.Qing, Bai Ru-Xu Zhang Ming-Xu //Anhu ligang daxue xuebao.Zhion kexue san j Anhui Univ and Sci and technol natur.Ski, 2006, vol 26 № 3 p.56.
6. Черновская М.Л., Раскулова Т.В., //Известия Вузов, Прикладная химия и биотехнология, 2013, № 2 (15) ст. 22–25.
7. Багдасарян Х.С. Теория радикальной полимеризации, Изд. “Наука” Москва, 1966, с. 136.
8. Николаев Н.А. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, Изд. “Химия”, М.-Л., 1954, с. 378–380

COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE WITH AMIDE DERIVATIVE AND CHELATE COMPLEX ON ITS BASIS

M. L. Yeritsyan, R. A. Karamyan, V.M.Mavisakalyan,
A.M.Arustamyan, M.O.Didaryan,

Armenian State Pedagogical University after CH. Abovyan
с. Yerevan

Synthesis of the allylic derivative of N-methylolurea and its chelate complex Mn(II) was carried out. Copolymerization between both acrylamide and the resulting chelate complex has been studied. Determinate copolymerization constants of r_1 and r_2 between the specified monomers.

Keywords: acrylamide, copolymer, chelate complexes, copolymerization, copolymerization constant.

Об авторах:

ЕРИЦЯН Межлум Левонович – заведующий кафедрой химии и методики ее преподавания армянского государственного педагогического университета, доктор химических наук, профессор, e-mail: mejlum-yeritsyan@rambler.ru.

КАРАМЯН Рая Аванесовна – доцент кафедры химии и методики ее преподавания армянского государственного педагогического университета,

кандидат химических наук, доцент, e-mail: raya-karamyan@rambler.ru.

МАВИСАКАЛЯН Валентина Межлумовна – научный советник на общественных началах кафедры химии и методики ее преподавания. кандидат химических наук, e-mail: valiamav@hotmail.com

АРУСТАМЯН Армен Мамиконович – доцент кафедры химии и методики ее преподавания армянского государственного педагогического университета, доктор химических наук, e-mail: armarustam@gmail.com

ДИДАРЯН Мери Оганезовна – сотрудник кафедры химии и методики ее преподавания армянского государственного педагогического университета, e-mail: dsaxul@mail.ru