

Е.М. ШАЙХУТДИНОВ, Н.А. ПАРЕЦКАЯ, Г.Ж. ЕЛИГБАЕВА

СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА МОНОЭТАНОЛАМИНА И СОЛЕЙ (МЕТ)АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ

Изучена радикальная сополимеризация винилового эфираmonoэтаноламина с метакрилатом натрия и акрилатом калия в воде. Установлено, что во всех случаях сополимеры обогащены солями (мет)акриловых кислот как наиболее активными мономерами. Рассчитаны константы сополимеризации обеих систем сополимеров. Применение в качестве второго мономера АКК приводит к резкому возрастанию скорости сополимеризации, увеличению характеристической вязкости исследуемых сополимеров, а также к более чередующейся структуре сополимера.

Полимеры на основе винилового эфира monoэтаноламина, который содержит, кроме кратной связи, простой эфирный кислород и аминогруппу, могут быть использованы как флокулянты, ионообменники, комплексообразователи [1-3].

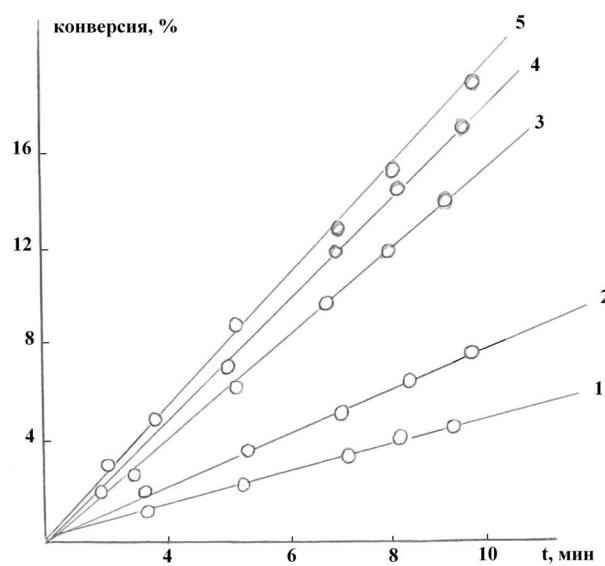
Ранее [4] были получены сополимеры гидрохlorida винилового эфира monoэтаноламина с метакриловой кислотой. Представляет интерес провести сополимеризацию винилового эфира monoэтаноламина с (мет)акриловыми кислотами, т.к. данные соединения легко сополимеризуются с мономерами всех типов, в том числе и с такими, гомополимеризация которых трудно осуществима [5].

Цель данной работы - исследование сополимеризации винилового эфира monoэтаноламина с солями (мет)акриловых кислот.

Экспериментальная часть

Для защиты карбоксильной группы (мет)акриловых кислот от взаимодействия с группой NH_2 винилового эфира monoэтаноламина была использована методика, в которой водные растворы (мет)акриловых кислот переводили в (мет)акрилаты путем нейтрализации водного раствора кислот (рН 8-9,5) гидроксидами калия и натрия [4].

Синтез сополимеров осуществляли методом радикальной сополимеризации в присутствии инициатора динитрила азоизомасляной кислоты в количестве 0,5% от суммарной массы мономеров в массе и в растворителях. Полученные сополимеры для очистки их от непрореагировавших мономеров переосаждали из водных растворов в ацетон или диэтиловый эфир и сушили до постоянного веса в вакууме при комнатной температуре.

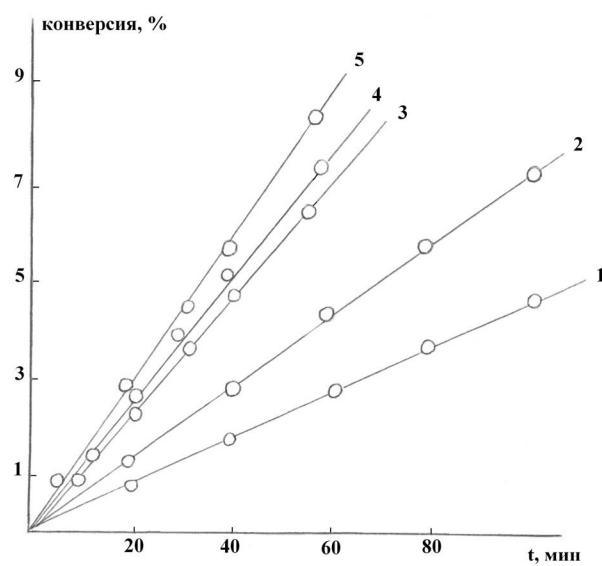


I – 70:30; 2 – 60:40; 3 – 50:50; 4 – 40:60; 5 – 30:70 (мол.%)

Рис. 1. Кинетика сополимеризации ВЭМЭА:МАКNa

ИК-спектры снимали на спектрометре с Фурье-преобразователем «Nicolet 6700» (США) в порошках на SMART-приставке с цинк-селеновым кристаллом.

Кинетику сополимеризации изучали дилатометрическим методом при низких степенях превращения. [6].



I – 70:30; 2 – 60:40; 3 – 50:50; 4 – 40:60; 5 – 30:70 (мол.%)

Рис. 2. Кинетика сополимеризации ВЭМЭА:АКК

Результаты и обсуждение

Данные по сополимеризации винилового эфираmonoэтаноламина (ВЭМЭА) с метакрилатом натрия (МАКNa) и акрилатом калия (АКК) в водном растворе приведены на рисунках 1, 2 и в таблицах 1, 2.

Таблица 1. Сополимеризация ВЭМЭ (M_1) с МАКNa (M_2) в воде

Состав исходной смеси, мол.%		Состав сополимера, мол.%		Конверсия, %	Скорость СПМ, $V_{\text{абс.}} \times 10^4$, моль/л.сек	$/\eta/$, дП/г 0,1 н KCl
M_1	M_2	m_1	m_2			
70	30	15,80	84,20	4,68	0,958	0,52
60	40	14,40	85,60	5,83	1,533	0,92
50	50	11,30	88,70	7,21	2,570	1,03
40	60	10,32	89,68	8,70	2,871	1,22
30	70	8,92	91,08	8,85	3,152	1,30

Таблица 2. Сополимеризация ВЭМЭА (M_1) с АКК (M_2) в воде

Состав исходной смеси, мол.%		Состав сополимера, мол.%		Конверсия, %	Скорость СПМ, $V_{\text{абс.}} \times 10^4$, моль/л.сек	$/\eta/$, дП/г 0,1 н KCl
M_1	M_2	m_1	m_2			
70	30	34,5	65,5	2,10	7,48	1,46
60	40	32,3	67,7	4,44	11,62	1,58
50	50	29,7	70,3	6,70	22,81	1,86
40	60	22,2	78,8	8,36	27,21	1,92
30	70	17,5	82,5	9,68	29,06	2,40

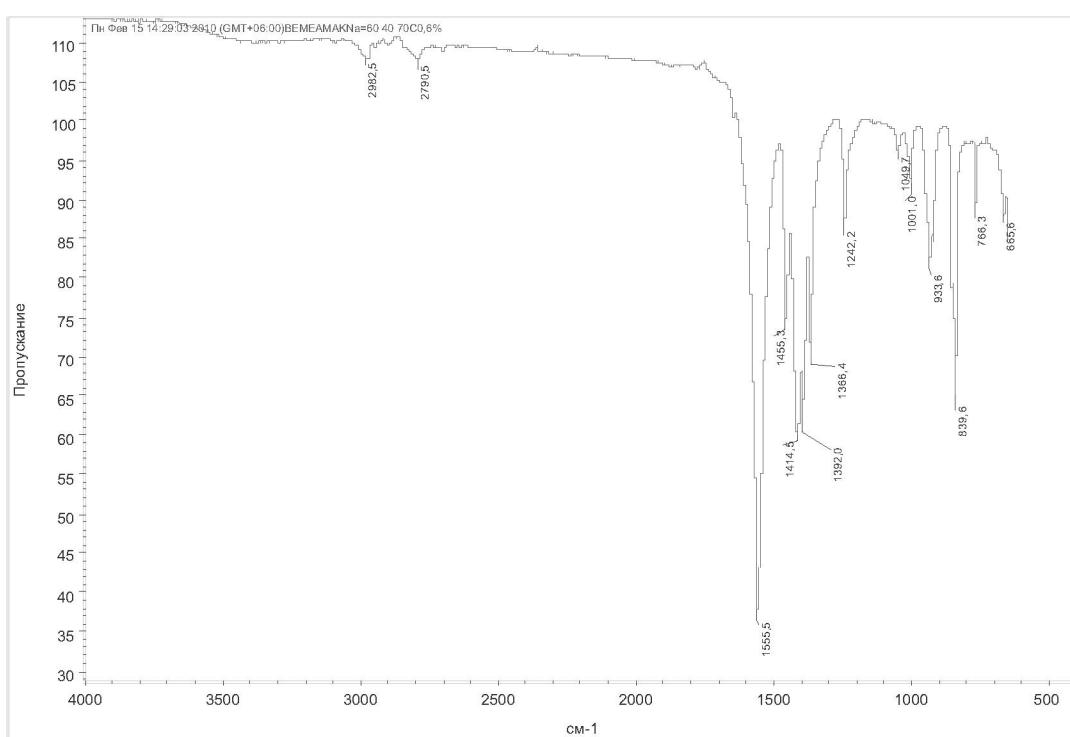


Рис. 3. ИК-спектры сополимера ВЭМЭА:МАКNa

Как видно, во всех случаях сополимеры обогащены (мет)акрилатами как наиболее активными мономерами. Наблюдается понижение величины характеристических вязкостей с увеличением в исходной смеси ВЭМЭА. Подобная закономерность обычно имеет место при радикальной сополимеризации мономеров, значительно отличающихся по своей реакционной способности.

Как видно из таблицы 2, в случае применения в качестве второго мономера акрилата калия, скорости сополимеризации резко возрастают. Наличие слабой электронодонорной метильной группы в α - положении полимолекул МАК несколько уменьшает электронноакцепторные свойства полимерного радикала по сравнению с полимерным радикалом АК. Метильная группа МАК создает также стерические затруднения взаимодействию между радикалами и растворителем.

Это и приводит к уменьшению скорости сополимеризации в системе ВЭМЭА:МАКNa. Подобные явления наблюдали авторы [7], когда переход от МАК к АК приводил к возрастанию константы роста цепи при полимеризации в воде в 2 раза.

Исследование кинетических закономерностей радикальной сополимеризации ВЭМЭА с солями (мет)акриловых кислот показало, что с повышением доли ВЭМЭА скорости сополимеризации уменьшаются, а это является характерной чертой полимеризации простых виниловых эфиров.

Исследование кинетических закономерностей радикальной сополимеризации ВЭМЭА с солями (мет)акриловых кислот показало, что с повышением доли ВЭМЭА скорости сополимеризации уменьшаются, а это является характерной чертой полимеризации простых виниловых эфиров.

Спектральные исследования, в соответствии с рисунками 3 и 4, показали отсутствие в ИК-спектрах сополимеров полосы поглощения C=C связи в области 1620 cm^{-1} , что говорит о разрыве двойных связей. Имеется интенсивная полоса поглощения для -COONa и -COOK-группы при 1547 - 1555 cm^{-1} , а также валентные колебания эфирных групп C-O-C (1049 cm^{-1}), C-N (1242 cm^{-1}), N-H (2790 cm^{-1}) и C-H (2982 cm^{-1}), деформационные колебания C-H групп (1455, 1414, 1392 cm^{-1}).

Величины относительной активности мономеров, определенные методом Келена-Тюдоша

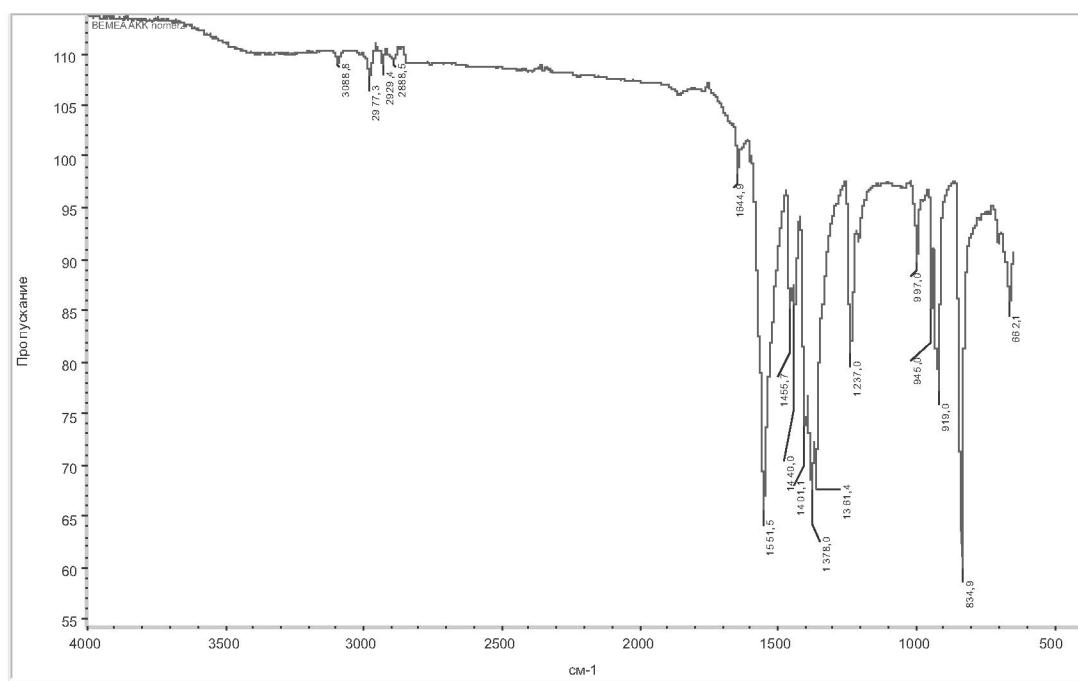


Рис. 4. ИК-спектры сополимера ВЭМЭА:АКК

[8] также характерны для сополимеров простых виниловых эфиров (таблица 3).

Величины относительной активности мономеров, определенные методом Келена-Тюдоша [8] также характерны для сополимеров простых виниловых эфиров (таблица 3).

Данные таблицы 3 свидетельствуют, что константа сополимеризации r_1 меньше r_2 и равна нулю, т.е. радикал ВЭМЭА практически не присоединяется к собственному мономеру, реагируя исключительно с MAKNa и AKK.

Константа сополимеризации r_2 больше 1, следовательно присоединение радикала MAKNa и AKK идет в основном к своему мономеру.

Величины произведения констант сополимеризации указывают на наличие чередования мономерных звеньев в сополимерах ($r_1 \bullet r_2$). Причем максимальная склонность к чередованию получается в том случае, когда один из мономеров активен, а другой не может присоединяться к собственному активному центру ($r_1=0$).

На основании значений r_1 и r_2 с использованием формул Гиндина, Медведева и Абкина были рассчи-

таны вероятности образования различных структур в сополимерах и средняя длина последовательности однотипных звеньев при различных исходных соотношениях, которые показали, что вероятность образования структур ВЭМЭА-ВЭМЭА равна нулю и для метакрилата натрия и для акрилата калия.

Распределение мономерных единиц в сополимере (таблица 4, 5) показывает, что применение в качестве второго мономера AKK приводит к более чередующейся структуре сополимера. Так, при содержании ВЭМЭА в исходной смеси 50 мол. % на одно звено ВЭМЭА приходится приблизительно 2 звена AKK, тогда как в сополимере ВЭМЭА: MAKNa одному звену ВЭМЭА соответствует около трех звеньев MAKNa.

Таким образом, исследована сополимеризация винилового эфира моноэтаноламина с солями (мет)ариловых кислот. Показано, что применение в качестве второго мономера AKK приводит к резкому возрастанию скорости сополимеризации, увеличению характеристической вязкости исследуемых сополимеров, а также к более чередующейся структуре сополимера.

Таблица 3. Константы сополимеризации ВЭМЭА с MAKNa и AKK

Система	r_1	r_2	$r_1 \bullet r_2$
ВЭМЭА: MAKNa	0	2,36	0
ВЭМЭА: AKK	0	1,56	0

Таблица 4. Значения вероятностей образования различных структур (f) и средняя длина звена (L) в сополимере ВЭМЭА: МАКNa

Система	Состав исход. смеси, мол. %		$f_{M_1-M_1}$	$f_{M_1-M_2}$	$f_{M_2-M_2}$	L_{M_1}	L_{M_2}
	M_1	M_2					
ВЭМЭА: МАКNa в воде	70	30	0	0,332	0,336	1,00	2,01
	60	40	0	0,279	0,440	1,00	2,60
	50	50	0	0,229	0,541	1,00	3,36
	40	60	0	0,181	0,640	1,00	4,54
	30	70	0	0,133	0,734	1,00	6,51

Таблица 5. Значения вероятностей образования различных структур (f) и средняя длина звена (L) в сополимере ВЭМЭА: АКК

Система	Состав исход. смеси, мол. %		$f_{M_1-M_1}$	$f_{M_1-M_2}$	$f_{M_2-M_2}$	L_{M_1}	L_{M_2}
	M_1	M_2					
ВЭМЭА: АКК в воде	70	30	0	0,375	0,251	1,00	1,67
	60	40	0	0,329	0,342	1,00	2,04
	50	50	0	0,281	0,438	1,00	2,56
	40	60	0	0,231	0,538	1,00	3,33
	30	70	0	0,177	0,645	1,00	4,64

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 1432066. СССР. Сополимер винилового эфира моноэтаноламина с виниловым эфиром N-метилэтаноламиной иодида в качестве реагента для флотации шлам-литнина из сточных вод / Б.Ф. Кухарев, В.К. Станкевич, Г.Р. Клименко, С.С. Тимофеева, Г.Д. Русецкая, Н.Г. Бурштейн; опубл.23.10.88, Бюл.№ 39. – 2 с.

2. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Koblanov S.M., Yermukhambetova B.B., Abdykalykova R.A., Khutoryanskiy VV. Radiation synthesis of novel cationic flocculants based on polymers of vinyl ether of monoethanolamine // Radiation Physics and Chemistry, -2002. -№64. -P.9-12.

3. Шайхумдинов Е.М., Хусайн С.Х., Абдиев К.Ж., Сейткалиева Н.Ж. Комплексообразование сополимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и винилового эфира моноэтаноламина с полиэлектролитами в водной среде // Высокомолекул. соед. - 2007. - Т.49, серия А, № 5. - С.874-883.

4. Сигитов В.Б., Кудайбергенов С.Е., Андрусенко А.А., Бектуров Е.А., Вожжосова Н.А. Синтез, свойства растворов и комплексообразование нового полiamфолита на основе винилового эфира моноэтаноламина и метакриловой кислоты // Изв. АН КазССР. - 1986. - № 5 (239), С. 42-49.

5. Хэм Д. Сополимеризация. М.:Химия. 1971. 616 с.

6. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 415 с.

7. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизующихся мономеров. -М.: Наука, 1975. – 224 с.

8. Kelen T, Tudos F. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios // J. of Macromol. Sci.-Chem. – 1975. – Vol.A 9, № 1. - P.1-27.

Резюме

Моноэтаноламиннің винил эфирінің натрий метакрилаты және калий акрилатымен судағы радикалдық сополимерленуі зерттелді. Барлық жағдайларда сополимерлер белсенділеу мономер ретінде альянгап (мет)акрил қышқылының тұздарымен байытылғаны көрсетілді. Екі сополимер жүйесінің де сополимерлену константалары есептелді. Екінші мономер ретінде КАК қолданғанда сополимерлену жылдамдығы күрт артып, альянгап сополимерлердің сипаттамалық тұтқырылғыштарының және сополимердегі кезектескен құрылым өседі.

Summary

The radical copolymerization vinyl ether of monoethanolamine with sodium methacrylates and potassium acrylate in the water was studied. It was found that copolymers enriched with salts of (meth)acrylate asides as the most active monomers in the all cases. The constants of copolymerization of the two systems copolymers are founded. Using of ACC as a second monomer leads to a sharp increase in the rate of copolymerization, an increase in the characteristic viscosity of the studied copolymers, as well as a structure of alternating copolymer.

Казахский национальный технический

университет имени К.И.Сатпаева,

г.Алматы

(РГП «Научный центр противоинфекционных

препаратов», г.Алматы

Поступила 16.05.10 г.