ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОИЛГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

Махкамов Музаффар Абдугаппарович
канд. хим. наук, Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, 100174, Узбекистан, г. Ташкент, ул. Университетская, д. 4
E-mail: muz_m77@mail.ru

ACRYLOILGLYCOLIC ACID COPOLYMERIZATION WITH N-VINILPYRROLIDONE

Muzaffar Mahkamov
candidate of Chemical Science, National University of Uzbekistan named after MirzoUlugbek, 100174, Uzbekistan, Tashkent, Universiteiskaja street, 4

АННОТАЦИЯ

В предлагаемой статье показано изучение сополимеризации акрилоилгликолевой кислоты с N-винилпирролидоном в водных средах при различных значениях pH-среды и в присутствии низкомолекулярной соли. Выявлено, что общая скорость сополимеризации возрастает с увеличением pH-среды и ионной силы раствора. Определены эффективные значения констант сополимеризации мономеров. В работе показано, что реакционная среда в основном влияет на относительную реакционную способность акрилоилгликолевой кислоты, при этом реакционная способность N-винилпирролидона практически остается неизменной.

ABSTRACT

Acryloilglycolic acid copolymerization with N-vinilpyrrolidone in water mediums at different values of pH and in the presence of pH and in the presence of low-molecular salt has been investigated. It was determine the general rate of copolymerization was increased with increasing of medium pH and also ionic strength of solution. Effective constants of copolymerization of monomers were determined and also it was shown that reaction mediums as a rule has influenced on the relative reaction ability of acryloilglucolic acid and at this the reaction ability of N-vinilpyrrolidone practically was constant.

Ключевые слова: акрилоилгликолевая кислота; N-винилпирролидон; сополимеризация; константа сополимеризации; скорость сополимеризации; состав сополимера.

Keywords: acryloilglucolic acid; N-vinilpyrrolidone; copolymerization; constant of copolymerization; rate of copolymerization; composition of the copolymerization.

Введение

В работе [3] авторами были изучены кинетические особенности радикальной полимеризации акрилоилгликолевой кислоты (АГК) в водных растворах. Определением абсолютных значений констант скоростей реакции роста и обрыва полимерных цепей при радикальной полимеризации АГК было установлено, что возрастание скорости радикальной полимеризации в кислой и щелочной средах, а также при добавлении нейтральных солей происходит за счет увеличения значения константы скорости роста цепи. Следовательно, увеличение скорости полимеризации АГК зависит от степени ионизации мономеров и растущих цепей, а также наличия низкомолекулярных ионов в системе, облегчающих образование ионных пар между растущими макрорадикалами и мономерными анионами, тем самым ускоряя рост цепи. В данной работе с целью подтверждения вышеизложенного механизма изменения реакционной способности АГК была изучена сополимеризация АГК с N-винилпирролидоном (ВП) в водных растворах при различных значениях pH-среды и в присутствии низкомолекулярной соли. Выбор ВП в качестве сомономера для реакции сополимеризации было обусловлено тем, что его реакционная способность в

Библиографическое описание: Махкамов М.А. Сополимеризация акрилоилгликолевой кислоты с N-винилпирролидоном // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2017. № 4(34). URL: *http://7universum.com/ru/nature/archive/item/4477*

водных растворах не изменяется в области pH 5-10 [2].

Экспериментальная часть

Акрилоилгликолевую кислоту синтезировали по ранее изложенной методике [4]. В результате полученный продукт имеет следующие физико-химические характеристики: $T_{кип}$-393-395 К при 10 мм рт. ст.; d_4^{20}=1,4050 г/см^3; n_D^{20}=1,1153.

Сополимеризацию АГК с ВП проводили в стеклянных ампулах. После загрузки ампул растворами исходных реактивов в необходимых количествах ампулы дегазировали в вакууме до остаточного давления $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., отпаивали и полимеризовали в термостате при температуре 333 К. После завершения реакции полученные сополимеры осаждали 5 %-ным водным раствором HCI. Образцы сополимеров сушили в вакууме при температуре 318 К до постоянной массы. Состав сополимеров определяли методом потенциометрического титрования карбоксильных групп АГК.

Потенциометрическое титрование растворов сополимеров проводили в иономере марки «Иономер 130» со стеклянным хлорсеребряным электродом, который предварительно калибровали по буферным растворам.

Для расчета констант сополимеризации использовали такие методы, как линеаризация [8], аналитическое вычисление констант сополимеризации с оценкой среднеквадратичных ошибок [1], минимизация и Джоши-Капура [7].

Полученные результаты и их обсуждение

Сополимеризацию АГК с ВП проводили в водных растворах при значениях pH-среды раствора 6 и 8, а также в присутствии KCI при pH=6. Реакцию-осуществляли методом химического инициирования при температуре 333 К. В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах, предварительно дегазированных перед началом реакции. Суммарная концентрация сомономеров во всех опытах была равна 10 %. При изучении реакции сополимеризации глубина конверсии мономеров в сополимер не превышала 10 %. Кинетику сополимеризации изучали гравиметрическим методом.

Из кинетических исследований сополимеризации АГК с ВП было установлено, что скорость процесса сильно зависима от соотношения сомономеров. На рисунке 1 приведена зависимость скорости сополимеризации от соотношения исходной мономерной смеси.

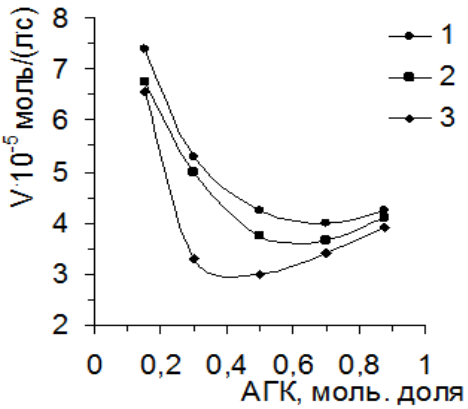
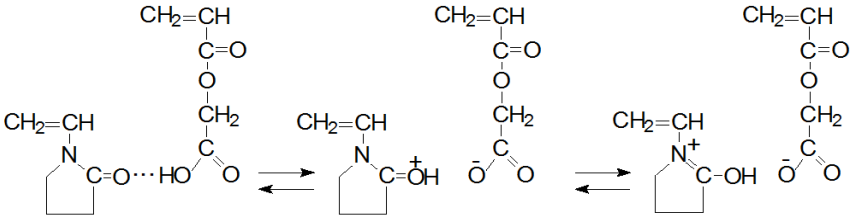


Рисунок 1. Зависимость скорости сополимеризации АГК с ВП от состава реакционной смеси. 1, 2, 3-среда раствора, соответственно pH=8; μ=0,1 и pH=6

Как видно из рисунка 1, во всех изученных системах зависимость скорости сополимеризации от исходного соотношения мономеров носит экстремальный характер, минимумы на зависимостях соответствуют эквимолярным соотношениям АГК и ВП. Также видно, что общая скорость сополимеризации в щелочной среде и в присутствии низкомолекулярной соли в растворе выше по сравнению со значением, которое было получено в нейтральной среде.

Известно, что в системе карбоновая кислота – амид имеет место сильное протонодонорно-акцепторное взаимодействие [6], которое приводит к образованию межмолекулярных комплексов. По-видимому, при смешивании АГК с ВП тоже происходит сначала образование молекулярного комплекса с водородной связью и затем ионного комплекса по следующей схеме:



Естественно, при эквимолярном соотношении мономеров наблюдается максимальная концентрация комплекса, и, вероятно, это обстоятельство является одним из причин, приводящих к уменьшению общей скорости сополимеризации при этих соотношениях.

Также известно, что активные мономеры образуют пассивные радикалы, поэтому добавление более активного мономера АГК в малых количествах приводит к уменьшению скорости сополимеризации, а дальнейшее его увеличение – к возрастанию скорости полимеризации.

Составы полученных сополимеров определяли методом потенциометрического титрования. Для этого были приготовлены 2 % водные растворы сополимеров, которые были оттитрованы 0,1 М раствором NaOH. На основе полученных данных была построена диаграмма зависимости состава сополимера

от состава исходной мономерной смеси, которая приведена на рисунке 2.

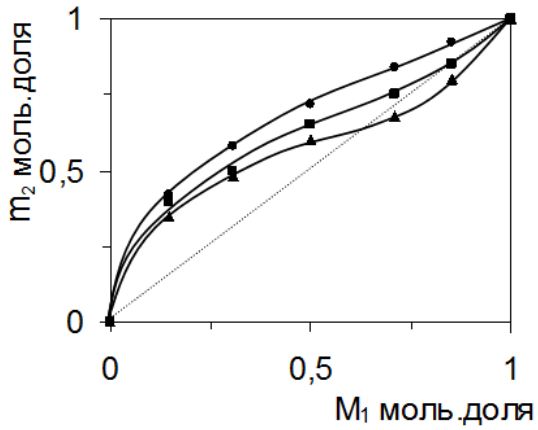


Рисунок 2. Зависимость состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси при сополимеризации АГК (M_1) с ВП (M_2). 1, 2, 3 – при pH=8, при μ=0,1 и при pH=6 соответственно

Из рисунка 2 видно, что кривая зависимости состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси пересекает азеотропную линию, а при значении pH=8 происходит заметное обогащение сополимера звеньями АГК во всей исследованной области соотношений сомономеров. Так как в данной системе наблюдается взаимодействие между сомономерами, то данная система относится к системам особого рода. Поэтому значения констант сополимеризации, рассчитанные на основании экспериментальных данных, являются не истинными, а эффективными [5]. Эффективные значения констант сополимеризации мономеров были рассчитаны с использованием различных методов.

Достоверность полученных результатов проверяли аналитическим методом вычисления эффективных констант сополимеризации с использованием симметричных уравнений, позволяющих также вычислить среднеквадратичные ошибки. Расчеты показывают (табл.1), что реакционная среда в основном влияет на относительную реакционную способность АГК (r_1), при этом реакционная способность ВП (r_2) практически остается неизменной.

Таблица 1.

Значения констант сополимеризации системы АГК (М1)–ВП (М2) ([М1+М2] = 10 %; [ДАК] = 2.10-3 моль/л; Т = 333 К)

Метод расчета	ВОДА		pH=8		μ=0,1	
	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2
Джоши-Капура	0,59±0,18	0,12±0,09	1,90±0,05	0,14±0,01	0,87±0,23	0,10±0,06
Кел.-Тюд.	0,54	0,16	1,85	0,12	0,86	0,12
ЕБР	0,55	0,17	1,59	0,12	0,86	0,13
Минимизации	0,54±0,01	0,14±0,05	1,90±0,01	0,14±0,01	0,85±0,03	0,14±0,08

Согласно данным таблицы установлено, что относительная реакционная способность АГК возрастает с увеличением pH-среды и ионной силы раствора. Действительно, как и щелочная среда, так и присутствие соли затрудняют образование комплекса между сомономерами, а образование ионных пар приводит к облегчению включения молекул АГК в состав сополимеров. Следовательно, полученные результаты подтверждают ранее предполагаемый механизм радикальной гомополимеризации АГК, которая в водных растворах подчиняется теории «ионных пар», разработанной В.А. Кабановым и Д.А. Топчиевым [2].

Выводы

Таким образом, данные, полученные в работе, показали, что изменение значения pH-среды раствора и добавление низкомолекулярной соли в раствор приводит к изменению состава сополимеров в системе АГК–ВП. Определением констант сополимеризации мономеров установлено, что реакционная среда в основном влияет на относительную реакционную способность АГК (r_1), а реакционная способность ВП (r_2) практически остается неизменной. Эти данные могут быть использованы для решения важной задачи – получение сополимеров с заданным составом посредством изменения pH-среды или добавлением низкомолекулярной соли в реакционный раствор, когда один из мономеров обладает ионогенными функциональными группами.

Список литературы:

1. Езрилеев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. Аналитический метод определения констант сополимеризации // Высокомолекулярные соединения. –1969. – Т. IIA. – № 8. – С. 1670-1680.
2. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. – М.: Наука, 1975. – 224 с.
3. Махкамов М.А., Мухамедиев М.Н. Кинетика радикальной полимеризации акрилоилгликолевой кислоты // Вестник НУУз. – 2003. – № 3. –С. 51-56.
4. Махкамов М.А., Атаханов А.А, Мухамедиев М.Г, Мусаев У.Н. К синтезу ненасыщенных производных природных оксикислот // Химия природных соединений. – 2001. – Спец. вып. – С. 8-9.
5. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Топологические принципы анализа бинарной сополимеризации // Успехи химии. – 1977. – Т. 47 (№ 7). – С. 1261-1292.

6. Наджимутдинов Ш., Тураев А.С., Усманов Х.У., Усманов А.Х., Чулпанов К. Сополимеризация мономеров, образующих комплексы протоно-донорным взаимодействием их функциональных групп // Докл. АН СССР. – 1976. –Т. 226. – С. 1113-1116.
7. Joshi R., Kapur S. The penultimate unit effect in free radical copolymerization // Journal of Polymer Science. – 1954. – V. 14. – P. 508-512.
8. Kelen T., Tudos F. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity reactions. I. A new improver Linear method // Journal of Macromolecular Science. – 1975. – V. 9. (N1). – P. 1-27.