

СИНТЕЗ (МЕТ)АКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ ДЛЯ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІКАРБОКСИЛАТІВ

© Гладій А.І., Цюпко Ф.І., Ятчишин Й.Й., Ларук М.М., 2013

Синтезовано нові (мет)акрилові мономери взаємодією гідроксіполіоксіалкілен(мет)акрилатів з фталевим ангідридом, які можуть застосовуватись для одержування водорозчинних полікарбоксилатів.

Ключові слова: синтез (мет)акрилових мономерів, полікарбоксилати, водорозчинні полімери.

New (meth)acrylic monomers are synthesized through the interaction hydroxypolyoxyalkylen (meth)acrylates with phthalic anhydride, which can be used for producing water-soluble polycarboxylates.

Key words: synthesis of (meth)acrylic monomers, polycarboxylates, water-soluble polymers.

Постановка проблеми. Водорозчинні полікарбоксилати застосовують у будівельній галузі як суперпластифікатори для цементних сумішей, у складі сучасних мийних засобів як антикоагулянти, а також, як антикорозійні компоненти теплоносіїв у системах нагрівання та охолодження. Їх синтезують переважно кополімеризацією акрилової або метакрилової кислоти з іншими вініловими мономерами і отримують полікарбоксилати, у яких карбоксильна група просторово утруднена, оскільки прив'язана безпосередньо до аліфатичного полімерного ланцюга. Це обмежує пластифікуючі та антикорозійні властивості полікарбоксилатів. Тому синтез (мет)акрилових мономерів з віддаленою карбоксильною групою, що прив'язана до ароматичного ядра, є актуальною проблемою.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Розроблені нами раніше [1] полікарбоксилатні суперпластифікатори для бетону, які отримані кополімеризацією гідроксі(гексапропіленоксі)акрилату з (мет)акриловими кислотами та їх метиловими естерами (рис. 1):

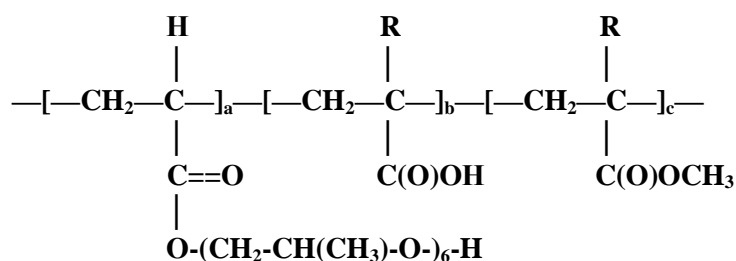


Рис. 1. Полікарбоксилатний суперпластифікатор для бетону,
 де R – CH₃ або H; a, b і c = 15 – 70 % мол.; n = 50 – 100

проявили здатність утворювати захисну плівку на поверхні металу, яка має антикорозійні властивості. Застосування водорозчинних полікарбоксилатів як інгібіторів корозії відоме в антифризах для автомобільних двигунів та в системах подачі гарячої води, теплових мережах і

ангідриду до рідких вихідних мономерів, нагрітих не вище, ніж до 90 °С, він повільно розчинявся у НЕМА і РРА6, а понад 150 °С спостерігалась значна сублімація ФА, який кристалізувався у верхній холодній частині реактора. В результаті проведених досліджень встановлені оптимальні умови проведення синтезів та характеристики отриманих мономерів, які наведені у таблиці.

Фізико-хімічні характеристики синтезованих мономерів формули:
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (ФА+НЕМА)
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_6-\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (ФА+РРА6)

| № | Мономер | Температура / тривалість синтезу | Вміст основної речовини, % мас. | Зовнішній вигляд | Показник заломлення n_D^{20} | Густина ρ_4^{20} |
|---|---------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | ФА+НЕМА | 120 °С / 5 год. | 98 | В'язка рідина соло-м'яного кольору | 1,5286 | 1,2404 |
| 2 | ФА+РРА6 | 140 °С / 6 год. | 95 | Пастоподібна речовина білого кольору | – | – |

Результати експериментів та їх обговорення. Як бачимо з табл. 1, умови проведення синтезів істотно відрізняються, що очевидно пов'язано з різною реакційною здатністю гідроксильних груп вихідних мономерів у реакції з ФА. Для встановлення можливих чинників, що впливають на швидкість реакцій, була досліджена їх кінетика за однакової температури. На рис. 3 наведено графіки зміни конверсії фталевого ангідриду у реакції взаємодії з НЕМА і РРА6 за температури 120 °С та еквімолярних співвідношень реагентів. Отримані залежності свідчать, що у випадку взаємодії ФА і НЕМА на початковій стадії синтезу не спостерігається індукційного періоду, а сама реакція йде майже із постійною швидкістю впродовж першої години. З досягненням конверсії ФА близько 90 % зменшується швидкість реакції, що пояснюється зниженням концентрації вихідних реагентів та зростанням в'язкості реакційної суміші.

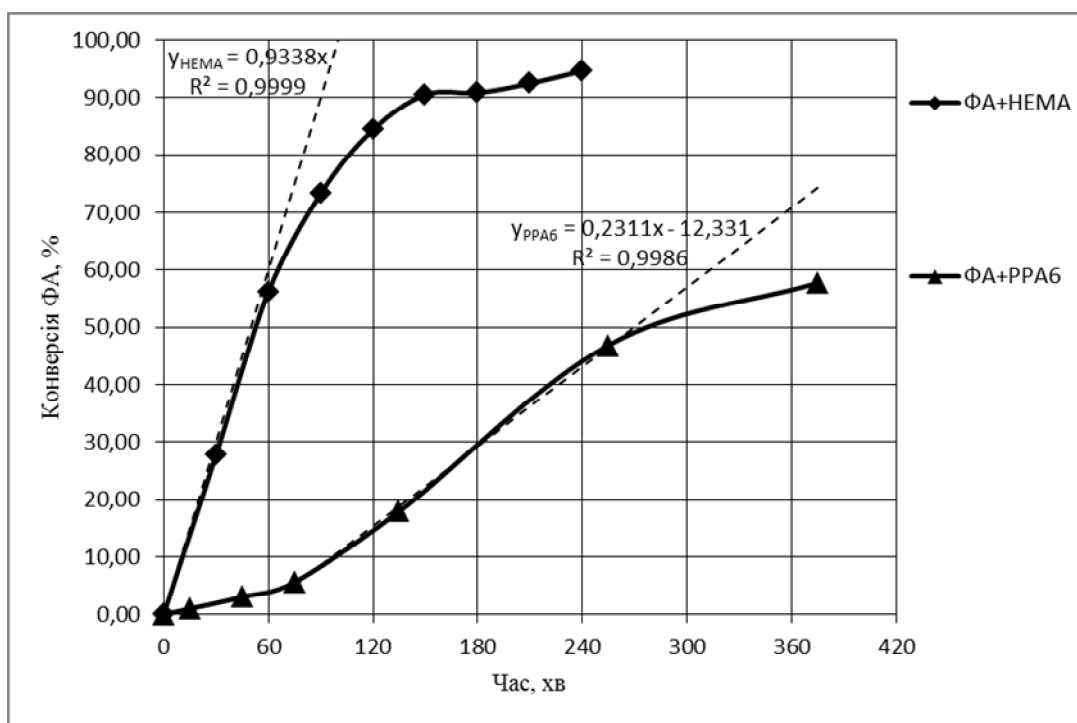


Рис. 3. Криві зміни конверсії ФА у реакції з НЕМА і РРА6 за температури 120 °С

У разі взаємодії ФА і РРА6 спостерігається певний індукційний період, який триває першу годину реакції, після чого швидкість приросту значення конверсії практично стає прямолінійною

протягом наступних трьох годин проведення синтезу, проте ця швидкість приблизно в п'ять разів є меншою, ніж у разі взаємодії ФА і НЕМА. Таке зниження реакційної здатності РРАБ (Мол. маса 420) порівняно з НЕМА (Мол. маса 130) пояснюється значною різницею у розмірах молекул цих мономерів і будовою їх оксіалкіленових фрагментів.

Висновки. У результаті проведених експериментів встановлено оптимальні умови синтезу двох нових (мет)акрилових мономерів: метакрилоілоксіетилфталату та акрилоіл(гексаоксіпропілен)фталату.

Встановлено вплив будови вихідних гідроксі(поліалкіленоксі)(мет)акрилатів на реакційну здатність у разі їх взаємодії з фталевим ангідридом.

Розроблені методики синтезу не вимагають складного обладнання і дають змогу отримувати (мет)акрил(поліоксіалкілен)фталати з доступної промислової сировини без використання розчинників.

1. Цюшко Ф., Ларук М., Ятчишин Й., Ільницький З. Одержання полікарбоксилатних гіперпластифікаторів // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – № 726, 2012. – С. 49–51. 2. http://www.rosteplo.ru/Tech_stat/stat_shablon.php?id=2191. 3. <http://atlanta-beltrade.com/catalog/ingikator-korozii-helamin/helamin%C2%AE-ingibitory-korozii-i-otlozhenij/>.

УДК 678.746:744

Н.М. Гнатчук, О.В. Суберляк, О.М. Гриценко, В.В. Фіняк
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ГІДРОГЕЛІ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ ЯК МАТРИЦІ ДЛЯ ХІМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ МЕТАЛІВ

О Гнатчук Н.М., Суберляк О.В., Гриценко О.М., Фіняк В.В., 2013

Встановлена можливість використання гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА) як матриць для осадження металів методом хімічного відновлення. Імобілізацією в структуру гідрогелів таких металів як Ni, Cu та Ag одержані експериментальні зразки композиційних полімерних металогідрогелів.

Ключові слова: композиційні гідрогелі, полівінілпіролідон, хімічне відновлення металів.

The possibility of hydrogels on the basis of polyvinyl pyrrolidone (PVP) with 2-hydroxyethylene methacrylate (HEMA) co-polymers as using matrix for metals precipitation by chemical reduction is determined. The experimental samples of polymer metal-hydrogels composition are obtained by immobilization into the structure of hydrogels such metals as Ni, Cu and Ag.

Key words: composition hydrogels, polyvinyl pyrrolidone, chemical reduction of metals.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Полімерні гідрогелі – матеріали, зацікавленість якими з погляду як науки, так і практики, з кожним роком зростає. Вони являють собою гідрофільні зшиті макромолекулярні системи, здатні утримувати значну кількість води і володіти при цьому властивостями, характерними твердим тілам,