

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):

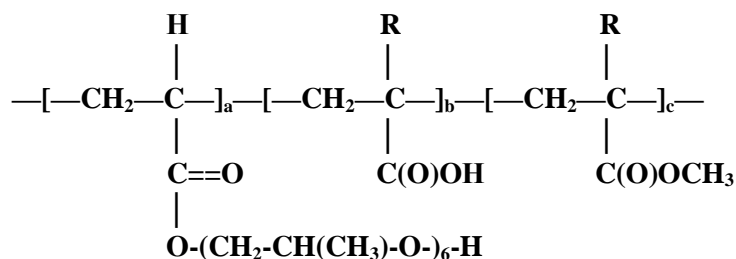


Рис. 1. Полікарбоксилатний суперпластифікатор для бетону,
 де R – CH₃ або H; a, b і c = 15 – 70 % мол.; n = 50 – 100

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

контурах водяного опалення. Наприклад, простий поліакрилат натрію ефективно захищає сталь вже за вмісту 0,1 г/л. До таких інгібіторів належить, наприклад, “Гілуфер-422”, який випускає німецька компанія BK Giulini Chemie GmbH & Co. OHG. Цей продукт є водним розчином полікарбоксилату натрію та натрієвої солі фосфобутантрикарбонної кислоти [2]. А інгібітор корозії і відкладень HELAMIN®, який є сумішшю полікарбоксилату і алкілполіамінів [3], утворює щільну мономолекулярну захисну плівку, адсорбуючись на поверхні металу або на старих відкладеннях. Плівка оберігає метал від подальшої корозії, від утворення на його поверхні нових накипних відкладень, поступово розчиняючи старі мінеральні утвори і трансформуючи оксид заліза (Fe₃O₄) у стійкіший шар магнетиту.

На нашу думку, інгібуюча здатність полікарбоксилатів, що містять у макромолекулах бокові відгалуження з карбоксильними групами, зв’язаними з ароматичним ядром, повинна бути вищою, завдяки зменшенню просторових утруднень під час адсорбції захисної полікарбоксилатної плівки на поверхні металу, а завдяки їх більшій кислотності повинна покращитись адгезія плівки до поверхні металу. Для одержання такого полікарбоксилату необхідно було синтезувати акрилатний мономер, що містить карбоксильну групу, зв’язану з ароматичним ядром.

Мета роботи. Створення методик синтезу (мет)акрилових мономерів з карбоксильною групою, що прив’язана до ароматичного ядра з промислово доступних вихідних речовин і без використання розчинників.

Експериментальна частина. Синтез мономерів проводили нагріванням еквімолярної суміші фталевого ангідриду (ФА) і гідроксі(поліалкіленоксі)(мет)акрилатів за наявності інгібітора термopolімеризації – монометилового етеру гідрохінону. Як вихідні гідроксі(поліалкіленоксі)(мет)акрилати використовували продукти промислового виробництва фірми Cognis, а саме – гідроксіетиленоксіметакрилат з торговою маркою (HEMA BisomerTM) та моноакрилат гексапропіленгліколю (PPA6 BisomerTM).

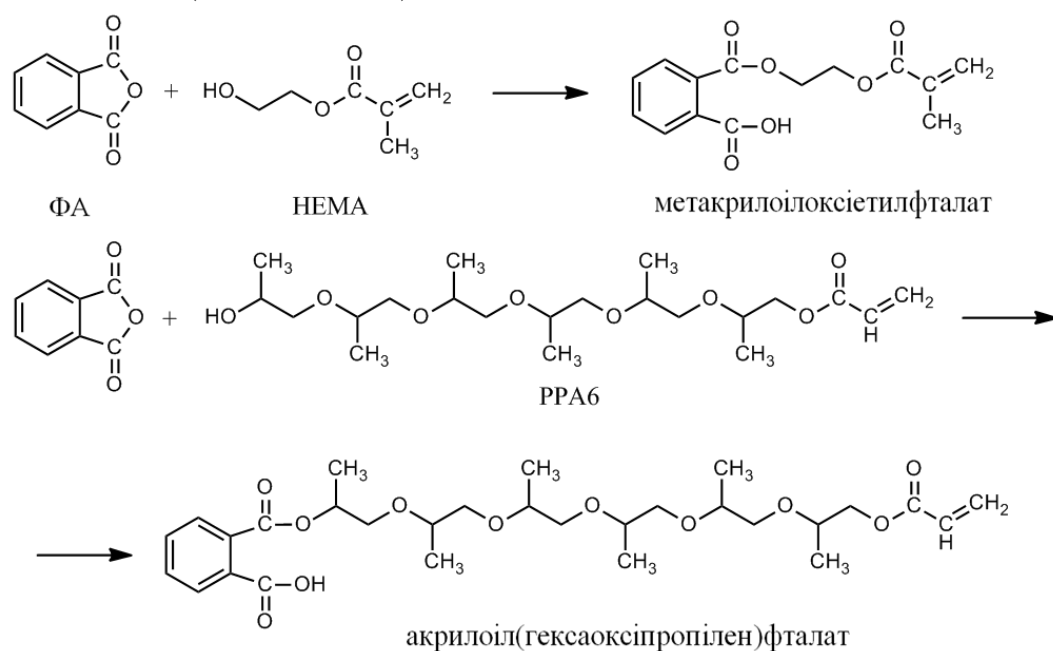


Рис. 2. Схеми реакцій одержання (мет)акрилоїл(поліоксіалкілен)фталатів

Контроль швидкості перебігу реакції проводили за ступенем перетворення ФА, вміст якого визначали методом зворотного титрування навжки реакційної суміші розчином хлористоводневої кислоти в ізопропіловому спирті після попередньої взаємодії з надлишком розчину діетиламіну в пропанолі-2.

Під час проведення синтезів без розчинника були знайдені допустимі межі температур від 90 до 150 °С, за яких можливий успішний перебіг реакції. Після додавання твердого фталевого

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.

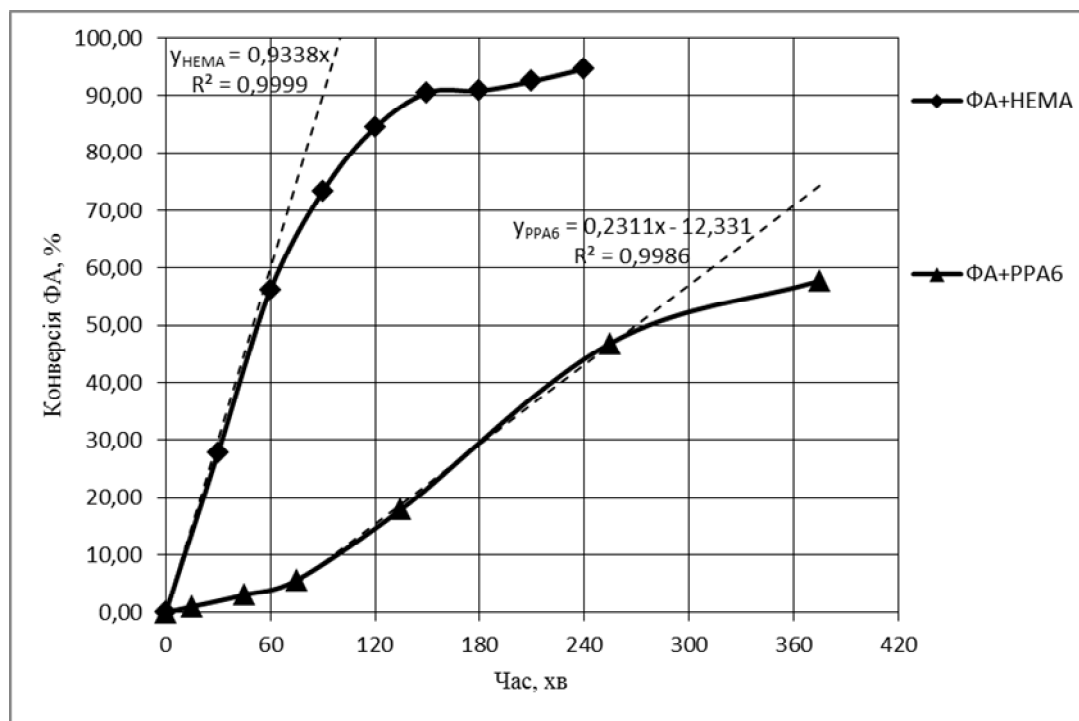


Рис. 3. Криві зміни конверсії ФА у реакції з НЕМА і РРА6 за температури 120 °С

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,