

8-28-2019

Copolymerization of methylacrylate and acrylic acid

N Y. Bozorov

Ferghana State University, Ferghana, Murabbiylar 19, fdujournal@fdu.uz

V. O. Kudishkin

Ferghana State University, Ferghana, Murabbiylar 19, fdujournal@fdu.uz

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/fdu>

 Part of the [Chemistry Commons](#)

Recommended Citation

Bozorov, N Y. and Kudishkin, V. O. (2019) "Copolymerization of methylacrylate and acrylic acid," *Scientific journal of the Fergana State University*. Vol. 2 , Article 3.

DOI: 541.64

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/fdu/vol2/iss3/3>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Scientific journal of the Fergana State University by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

УДК: 541.64

МЕТИЛАКРИЛАТНИНГ АКРИЛ КИСЛОТАСИ БИЛАН СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯСИ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛАКРИЛАТА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ
COPOLYMERIZATION OF METHYLACRYLATE AND ACRYLIC ACID

Н.Я. Бозоров, В.О. Кудышкин

Аннотация

Классик радикал сополимерланиш методи билан диоксан эритмасида ва блок усулда метилакрилат ва акрил кислота мономерларининг турли хил нисбатларида чиқиқли сополимерлар синтез қилинган. Сополимерлар таркиби аниқланган. Мономерларнинг нисбий фаоллик қийматлари Файнеман-Росс ва Келен-Тюдош методлари асосида ҳисобланган. Акрил кислотанинг фаоллиги сополимерланиш жараёни олиб борилаётган муҳитга боғлиқ равишда ўзгариши мумкинлиги кўрсатилган.

Аннотация

Методом классической радикальной сополимеризации в растворе диоксана и в блоке синтезированы линейные сополимеры метилакрилата и акриловой кислоты с различным содержанием мономерных звеньев. Определен состав сополимеров. Величины относительных активностей мономеров рассчитаны методами Файнемана-Росса и Келена-Тюдоса. Показано, что активность акриловой кислоты может изменяться в зависимости от среды, в которой осуществляется сополимеризация.

Annotation

Linear copolymers of methylacrylate and acrylic acid with different content of monomer units have been synthesized by classical radical copolymerization in dioxane solution and in the block. The composition of copolymers was determined. The relative activities of the monomers calculated by the methods of Fineman - Ross and Kelen -Tudos. It is shown that the activity of acrylic acid can vary depending on the medium in which copolymerization is carried out.

Таянч сўз ва иборалар: радикал сополимерланиш, метилакрилат, акрил кислота, бензоил пероксид, титриметрик усул, сополимерланиш константалари.

Ключевые слова и выражения: радикальная сополимеризация, метилакрилат, акриловая кислота, перекись бензола, титриметрический метод, константы сополимеризации.

Keywords and expressions: radical copolymerization, methylacrylate, acrylic acid, benzoyl peroxide, titrimetric method, copolymerization constants.

Закономерности сополимеризации акриловой кислоты и (мет)акриловых эфиров различного строения в органических растворителях и в отсутствии растворителей хорошо изучены [1, 6-8]. Сополимеры (мет)акриловых эфиров и акриловой кислоты (АК) используются в различных отраслях промышленности в качестве загустителей, эмульгаторов, стабилизаторов физико-химических свойств систем [2, 80-83]. Известно их применение в качестве лакокрасочных пленок и покрытий [3, 765-770], акриловых волокон [4, 46-49.], в качестве связующего и пленкообразующего компонента гидроизоляционной краски [5, 765-770], экологически безопасных безсолвентных красок с улучшенными эксплуатационными характеристиками [6, 120-124], чернил, адгезивов [7, 1935-1945], а также в качестве абсорбентов [8, 667-673; 9, 158-159]. Однако, несмотря на значительный практический интерес к сополимерам акриловых мономеров, в литературе имеется мало информации о свойствах сополимеров метилакрилата (МА) и АК. Исследование закономерностей синтеза этих мономеров особенно актуально для

Узбекистана, поскольку МА выпускается в АО «Navoiyazot» и имеется хорошая перспектива организации производства АК на базе этого предприятия.

В связи с этим, целью данной работы ставился синтез сополимеров метилакрилата и акриловой кислоты с различным содержанием мономерных звеньев и определение констант сополимеризации при различных условиях синтеза.

Экспериментальная часть. В процессе исследования использовали промышленный мономер метилакрилата (МА) и ледяную акриловую кислоту (АК) производства HIMEDIA Laboratories (Индия). Перед применением мономеры перегонялись под вакуумом. Перегнанные и освобожденные от ингибитора мономеры хранили в холодильнике при температуре не выше 5°C [10, 25-32]. МА и АК имели физико-химические характеристики, совпадающие с литературными данными: для МА $T_{кип} = 80,3^{\circ}C$ при 760 мм рт. ст., показатель

Н.И.Бозоров – ИХФП АН РУз, докторант (DSc), к. х. н.
 В.О.Кудышкин –ИХФП АН РУз, к.ф.д., проф.

преломления $n_D^{20} = 1,404$, плотность $D_4^{28} = 0,9558$ г/см³, для АК $T_{кин} = 141,6^\circ\text{C}$ при 760 мм рт. ст., $T_{кин} = 71,0^\circ\text{C}$ при 50 мм рт. ст., показатель преломления $n_d^{20} = 1,4224$, плотность $D_4^{20} = 1,051$ г/см³.

В качестве инициатора была использована перекись бензола (ПБ), предварительно очищенная перекристаллизацией. Чистоту перекристаллизованного ПБ определяли по его температуре плавления, которую определяли нагреванием в запаянном капилляре, $T_{пл} = 106-108^\circ\text{C}$. Перед употреблением растворители очищали перегонкой из колбы Кляйзена с дефлегматором. Чистота растворителей контролировалась температурой кипения и показателем преломления. Растворитель диоксан был использован для синтеза сополимеров. Гексан и дистиллированная вода использовались в качестве осадителей получающегося сополимера. ДМФА и этанол использовались для определения состава сополимеров.

Синтез сополимеров на основе метилакрилата (МА) и акриловой кислоты (АК) осуществляли методом классической радикальной сополимеризации в присутствии инициатора – пероксид бензола (ПБ) в диоксане и блоке при температуре 60°C в колбе. Интервал мольных соотношений мономерной смеси МА:АК составлял от 10:90 до 90:10. Реакционную смесь продували азотом с целью удаления кислорода. Колбу помещали в термостат, температуру в котором выдерживали с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Полученные сополимеры МА-АК с конверсией не выше 10% выделяли из реакционной смеси переосаждением в гексан и дистиллированную воду. Выделенный сополимер сушили под вакуумом и в сушильном шкафу при температуре не выше $40-60^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Для определения состава сополимеров проводили анализ карбоксильных групп титрованием спиртовым раствором едкого калия в присутствии индикатора фенолфталеина [11, 18-20; 12, 39-41]. Выход сополимеров был рассчитан гравиметрическим методом.

Результаты и их обсуждение. На рисунке 1 показана диаграмма состава сополимера МА-АК, которая показывает, что для всех исходных соотношений мономеров синтеза в

среде диоксана сополимер обогащен звеньями МА, а при сополимеризации в блоке более активной является акриловая кислота. Вид полученной диаграммы характерен для сополимеризационных систем с константами сополимеризации мономеров в среде диоксана $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$, сополимеризации в блоке $r_1 < 1$ и $r_2 > 1$ соответственно [1, 6-8].

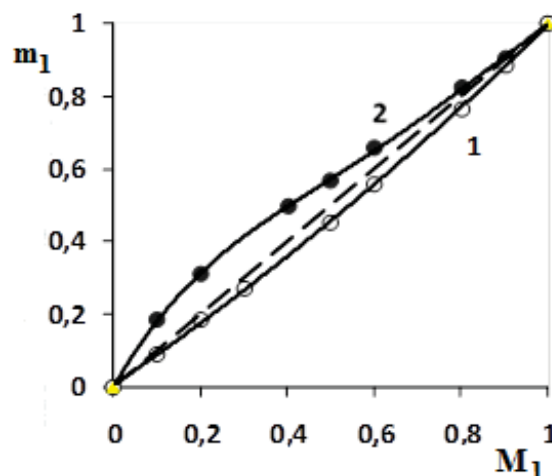


Рис. 1. Зависимости состава сополимера МА с АК в диоксане (1) и блоке (2). Здесь m_1 - мольные доли метилакрилата в сополимере и M_1 - мольные доли метилакрилата в мономерной смеси.

Для определения констант сополимеризации синтезированных сополимеров применяли метод Файнемана-Росса [13, 288-290], дифференциальное уравнение сополимеризации в линеаризованной форме имеет вид:

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

$$\text{где } F = \frac{[M_1]}{[M_2]} \text{ а } f = \frac{[m_1]}{[m_2]}.$$

r_1 - константа сополимеризации МА, r_2 - константа сополимеризации АК. По данным эксперимента строили график зависимости

$$y = y(x), \text{ где } y = \frac{F(f-1)}{f}$$

$$\text{а } x = \left(\frac{F^2}{f} \right).$$

Каждый опыт дает точку на этом графике, а серия опытов – прямую. Угловой коэффициент прямой соответствует значению $-r_1$, а отрезок, отсекаемый на оси, ординат значению $-r_2$ с обратным знаком.

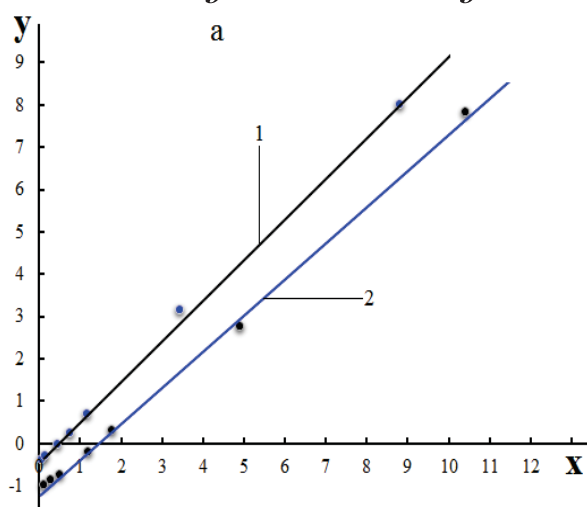
По методу Келена-Тюдоша [14, 14-16; 15, 78-81] уравнение состава приводится к виду:

$$\eta = r_1 \xi - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \xi) \quad (2)$$

где

$$\eta = \frac{F(f-1)}{f} \div \left(\alpha + \frac{F^2}{f} \right)$$

$$\xi = \frac{F^2}{f} \div \left(\alpha + \frac{F^2}{f} \right)$$



$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{F^2}{f} \right)_{\min}} \sqrt{\left(\frac{F^2}{f} \right)_{\max}}$$

Далее строится график в координатах η от ξ . Значение r_1 равно величине η при $\xi=1$, а r_2 определяется как произведение $-\alpha$ на величину η при $\xi=0$.

По данным, приведенным на рис. 1, графическим способом с использованием уравнения Файнемана-Росса (рис. 2 (а)) и Келена-Тюдоша (рис. 2 (б)) были рассчитаны константы сополимеризации.

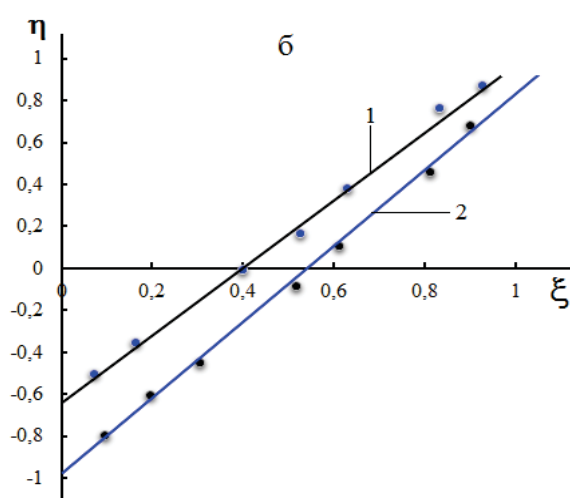


Рис. 2. Графический способ определения константы сополимеризации методами Файнемана-Росса (а) и Келена-Тюдоша (б) 1- растворитель диоксан, 2- в блоке.

По данным рис. 2 рассчитаны константы сополимеризации (табл1).

Таблица 1.

Значения константы сополимеризации МА и АК, определенные данными методами

Методы определения	Условия синтеза					
	В диоксане			Блок		
	$r_{1(MA)}$	$r_{2(AK)}$	$r_1 \times r_2$	$r_{1(MA)}$	$r_{2(AK)}$	$r_1 \times r_2$
Файнемана-Росса	0,95	0,40	0,38	0,85	1,12	0,952
Келена-Тюдоша	0,96	0,42	0,40	0,86	1,10	0,946

Как видно из приведенных результатов, значения констант сополимеризации для системы МА-АК, рассчитанные двумя разными методами, оказались достаточно близки между собой. Значения $r_1 \times r_2$ меньше единицы свидетельствуют о том, что при сополимеризации в растворе и в блоке происходит образование статистического сополимера со случайным распределением

звеньев вдоль макромолекулярной цепи [13, 291-295]. Обращает на себя внимание тот факт, что при полимеризации в блоке $r_1 < 1$, $r_2 > 1$ тогда как при полимеризации в растворе диоксана $r_1 < 1$, $r_2 < 1$. Такое изменение относительной активности акриловой кислоты связано с ее способностью образовывать в блоке димеры, обладающие более высокой реакционной способностью, чем свободные

молекулы АК. В растворе димеры разрушаются, что приводит к закономерному снижению относительной активности АК. Из приведенных выше зависимостей можно сделать вывод о том, что для любого состава мономерной смеси можно подобрать такую концентрацию растворителя, при которой состав сополимера будет совпадать с составом мономерной смеси. В таком случае состав мономерной смеси не меняется с увеличением конверсии, что способствует получению сополимеров с высокой однородностью по составу.

Синтезированные сополимеры представляли собой бесцветные, прозрачные вещества, растворимые в органических растворителях. Большинство синтезированных

сополимеров при температуре 25 °С в воде не растворялись, но хорошо растворялись в органических растворителях, таких как диметилформамид и ацетон. Сополимеры МА и АК состава 0,2:0,8 и 0,1:0,9 хорошо растворялись в воде и этиловом спирте.

Таким образом, регулируя условия синтеза можно синтезировать сополимеры в достаточно широком диапазоне составов. Наличие в цепи звеньев столь разных мономеров приводит к тому, что при различных составах сополимеры будут вести себя по-разному в растворителях различной природы. Это открывает перспективу получения новых материалов в широком диапазоне гидрофильно-гидрофобных свойств.

Литература:

1. Каморин Д.М., Ширшин К.В., Орехов Д.В., Сивохин А.П., Садиков А.Ю., Казанцев А.О., Панина Е.А. Радиальная сополимеризация акриловой кислоты и метоксиполиэтиленгликольметакрилата в водном растворе // Пластические массы. -2017. -№1-2. –С. 6-8.
2. Прочухан Ю.А., Прочухан К.Ю., Идогова Я.В. Влияние минерализации воды на реологические свойства полимера // Башкирск. химич. журн. – 2014. – Т. 21. – № 4. – С. 80–83.
3. Негим Эль-Сайед, Елгибаева К.Ж., Сахы М.С., Нурлыбаева А.Н., Рустем Е.И. Изучение физико-механических свойств акриловых пленок на основе синтезированных сополимеров ММА-АК. Вестник КазНУ. 2016. -№3. –С. 765-770.
4. Рамазанов К.Р. Безотходная технология и установка переработки сернокислотных отходов акрилатных производств в сульфат аммония и пластификатор // Вестник СГТУ. 2014. №1 (74). –С. 39-49.
5. Негим Эль-Сайед, Елгибаева К.Ж., Сахы М.С., Нурлыбаева А.Н., Рустем Е.И. Изучение физико-механических свойств акриловых пленок на основе синтезированных сополимеров ММА-АК. Вестник КазНУ. - 2016. -№3, –С. 765-770.
6. Нурлыбаева А.Н. Разработка полимерных связующих и реагентов для получения безсоольвентных красок. Дисс. доктора философии (PhD) по спец. 6D060600-Химия /– Казахстан. 2016. – 140 с.
7. Lefay Ch., Charleux B., Save M., Chassenieux Ch., Guerret O., Magnet S. // Polymer, 2006. -V. 47, –P. 1935–1945.
8. Najafi V., Kabiri K., Ziae E. Preparation and Characterization of Alkogels Based on (Poly Ethylene Glycol Methyl Ether Methacrylate-Acrylic Acid) Copolymers // Polymer- Plastics Technology and Engineering. -2013. –V. 52. –P. 667-673.
9. Кудышкин В.О., Вохидова Н.Р., Рашидова С.Ш. Регулирование радикальной полимеризации в условиях слабого ингибирования. –Ташкент: «Фан». 2016. –192 с.
10. Ровкина Н.М., Ляпков А.А. Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров. –Томск: Изд. Томского политехнического ун-та, -2008. –275 с.
11. Кузнецов Е.В., Дивгун С.М., Бударина Л.А., Аввакумова Н.И., Куренков В.Ф. Практикум по химии и физике полимеров. -Москва: «Химия». 1977. –256 с.
12. Глиздинская Л.В. Высокомолекулярные соединения: практикум. В 2-х ч. –Омск: Изд-во Омск ГУ им. Ф.М. Достоевского, 2012, ч. 1. –56 с.
13. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов. –М.: Изд. центр «Академия», 2003. - 368 с.
14. Дерябина Г.И. Сополимеризация: учеб. пособие. –Самара: Изд. центр «Самарский университет», 2012. -48 с.
15. Якимцова Л.Б., Киевицкая Д.В. Определение констант сополимеризации метакрилата натрия и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия // Журнал Белорусского Гос. универ-та. Химия. 2018. №1. –С.76-82.

(Рецензент: А.Ибрагимов – доктор химических наук, профессор).