

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1981

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64 : 547 (341+39)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА СПИВАЮЩЕГО РЕАГЕНТА — N,N'-МЕТИЛЕНДИАКРИЛАМИДА В СПИТЫХ СОПОЛИМЕРАХ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА ВИНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Эфендиев А. А., Мамедъяров Г. М., Оруджев Д. Д.,
Мамедов И. М., Сидорчук И. И., Кабанов В. А.

Разработан ИК-спектрометрический метод определения количества спивающего реагента N,N'-метилендиакриламида в спитых сополимерах. Показано, что при спивании комплексов сополимера с ионами меди требуется для достижения одной и той же степени набухания вводить большее количество спивающего реагента, чем при спивании исходного сополимера. При спивании комплексов сополимера с ионами меди в реакцию вступает не все количество введенного спивающего реагента.

Ранее нами [1, 2] был предложен метод получения комплексообразующих полимерных сорбентов путем предварительной настройки сегментов макромолекул линейного комплексообразующего полимера на выгодное для сорбируемого иона расположение с последующей фиксацией такого расположения межмолекулярным спиванием. Объектом для настройки служил сополимер диэтилового эфира винилфосфоновой кислоты с акриловой кислотой, который настраивали на сорбцию ионов двухвалентной меди. В качестве спивающего реагента использовали N,N'-метилендиакриламид (МДА).

Было показано, что при сорбции сополимером ионов меди для достижения одной и той же степени набухания необходимо вводить большее количество спивающего реагента, чем для спивания исходного сополимера, притом тем большее, чем больше металла содержится в спиваемом комплексе [3]. Очевидно, что не все введенное количество МДА принимает участие в реакции спивания.

Для определения количества МДА, вступившего в реакцию с полимером, нами была разработана специальная методика, так как элементный анализ спитых сорбентов на азот приводил к большим погрешностям из-за малого (0,5–3,0%) общего содержания в них азота.

Сущность данной методики заключалась в том, что снимали ИК-спектры предварительно приготовленных искусственных смесей сополимера диэтилового эфира винилфосфоновой кислоты с акриловой кислотой с поли-N,N'-метилендиакриламидом, в которых содержание последнего изменялось от 1 до 20 вес. %.

Снимали также спектры исходного сополимера, МДА, поли-N,N'-метилендиакриламида и сорбентов, полученных спиванием различными количествами МДА исходного сополимера и его медного комплекса, содержащего 2,1 ммоль/г ионов меди.

Сравнение этих спектров показало, что спектр поли-N,N'-метилендиакриламида имеет полосу деформационных колебаний 1555 см⁻¹, относящуюся к NH-группе. Такой полосы нет в спектре сополимера, и ее приняли в качестве аналитической.

Следует отметить, что эта полоса не является изолированной, так как она перекрывается близко расположенной полосой, относящейся к группе C=O при 1740 см⁻¹. Поэтому при вычислении величин оптической плотности полосы 1555 см⁻¹ в каждом случае необходимо было учесть долю наложения полос. Для этого проводили контур налагающихся полос и оптическую плотность полосы 1555 см⁻¹ определяли по разности двух оптических плотностей, соответствующих точкам с максимальным и минимальным пропусканием.

Аналитической полосой для конечных винильных групп МДА является интенсивная полоса при 1630 см⁻¹, характерная для валентных колебаний связи C=C.

Эта полоса в спектре поли-*N,N'*-метилендиакриламида не проявляется. Отсутствует она и в спектрах спицких сополимеров. Это свидетельствует о том, что спиивающий агент включается в состав сополимера по обоим винильным группам.

Аналитической полосой для сополимера, которую принимали за внутренний эталон, была выбрана сильная полоса 1740 см⁻¹, связанная с C=O-группой.

По результатам были построены калибровочные графики, где на оси ординат отложено отношение оптических плотностей, а на оси абсцисс – количество поли-*N,N'*-метилендиакриламида (рис. 1). Затем вычисляли отношение оптических плотностей в

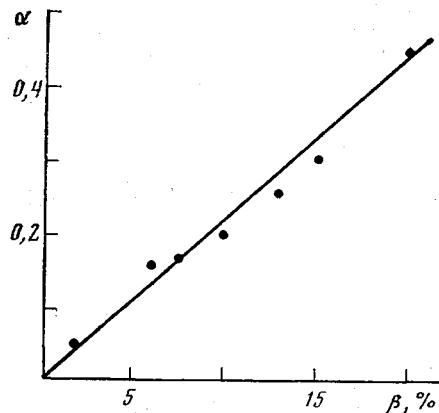


Рис. 1

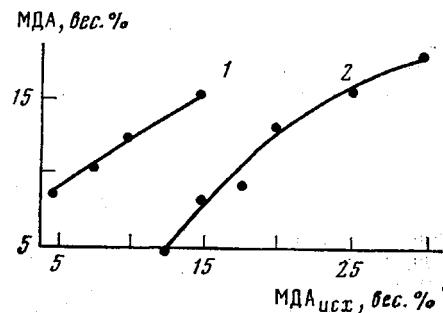


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость соотношения оптических плотностей α от количества спиивающего реагента β

Рис. 2. Зависимость количества вошедшего в сополимер МДА от его количества в исходной смеси с сополимером: 1 – сополимер, спицкий обычным путем без настройки; 2 – сополимер, спицкий в присутствии ионов меди

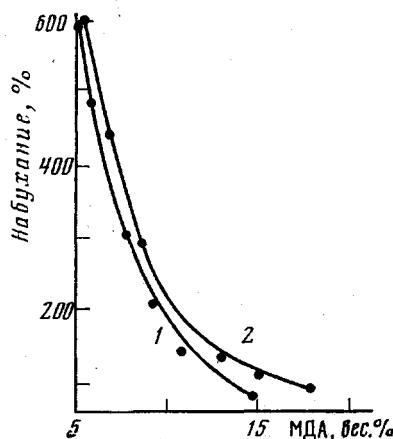


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость набухания сорбентов от количества вошедшего в сополимер МДА (обозначения те же, что и на рис. 2)

спектрах настроенных и спицких обычным путем без настройки сорбентов. По калибровочному графику определяли количество вошедшего в сополимер МДА в спицких образцах.

На рис. 2 (кривая 1) приведена зависимость количества вошедшего в сополимер спиивающего реагента от его количества в исходной смеси с сополимером. Из рисунка видно, что при введении в исходный сополимер от 5 до 10% вес. МДА содержание его в спицком сорбенте выше, чем в исходной смеси сополимера с *N,N'*-метилендиакриламидом. Это свидетельствует о том, что введенный в исходный сополимер в этих количествах МДА спивает не все количество содержащегося в смеси сополимера.

Обработка спицких сорбентов этанолом, являющимся растворителем для исходного сополимера, показала наличие растворимых фракций, количество которых изменяется от 40 (при введении 4% МДА) до 25% (при введении 10% МДА). При увеличении количества вводимого спиивающего реагента до 15% растворимые фракции практически исчезают. В этом случае, как видно из рисунка, в реакцию спивания вступает практически все количество взятого сополимера и МДА.

На рис. 2 (кривая 2) показана зависимость количества вшедшего в сополимер спивающего реагента от количества его, введенного в комплекс сополимера с медью. В этом случае, напротив, не все количество введенного МДА принимает участие в реакции сшивания. Это может происходить по двум причинам, либо из-за ингибирующего действия ионов меди, связанных с функциональными группами сополимера, либо вследствие значительного повышения жесткости макромолекул сополимера, связанных с ионами меди.

Если изобразить графически зависимость набухания настроенных и спищих обычным путем сорбентов от количества вшедшего в сополимер МДА, то, как видно из рис. 3, кривые практически совпадают.

Сополимер дистиллового эфира винилфосфоновой кислоты с акриловой кислотой и его комплексы с ионами меди получали и спишили по методике, описанной нами в работе [3].

Поли-*N,N'*-метилендиакриламид получали полимеризацией 10%-ного водного раствора МДА в вакуумированных до 10^{-2} Па кварцевых ампулах под действием УФ-облучения. *N,N'*-метилендиакриламид очищали перекристаллизацией из кипящего ацетона.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в области 400–2000 см⁻¹. Образцы для съемок готовили в виде таблеток с KBr по стандартной методике.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 502907 (СССР). Способ получения сорбента / Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д.—Опубл. в Б. И., 1976, № 6, 56 с.
2. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д., Самедова Н. М. Синтез и исследование комплексообразующего сорбента с настроенным на сорбцию ионов расположением макромолекул.—Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 2, с. 236.
3. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д. Комплексообразующие полимерные сорбенты, настроенные на сорбируемый ион.—Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 589.

Институт теоретических проблем химической технологии АН АзербССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
27.VI.1980

DETERMINATION OF THE AMOUNT OF CROSS-LINKING AGENT — N, N'-METHYLENEDIACRYLAMIDE IN CROSS-LINKED COPOLYMERS OF DIETHYL ESTER OF VINYLPHOSPHONIC ACID WITH ACRYLIC ACID

Efendiev A. A., Mamed'yarov G. M., Orudzhev D. D., Mamedov I. M., Sidorichuk I. I., Kabanov V. A.

Summary

The IR-spectrometric method of the determination of the amount of cross-linking agent *N,N'*-dimethylenediacylamide in cross-linked polymers has been elaborated. It is shown that cross-linking of complexes of the copolymer with copper ions requires to introduce the more amount of cross-linking agent comparing with cross-linking of initial copolymer to attain the same swelling degree. Not all the amount of introduced cross-linking agent participates in cross-linking of these complexes.