

М.Ж.Буркеев, Е.М.Тажбаев, Э.Ж.Жакупбекова, А.К.Ковалева, А.А.Копбосынова

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
(E-mail: cherry-girl1899@mail.ru)*

Синтез и исследование свойств сополимеров на основе полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой кислотой

Впервые осуществлена радикальная сополимеризация полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой кислотой в массе при различных массовых соотношениях исходной смеси пространственно-сшитого строения. Найдены составы синтезированных сополимеров, исследовано влияние pH среды и температуры на набухание полученных сополимеров. Показано влияние содержания акриловой кислоты на выход и строение сополимеров, чувствительность гидрогелей к изменению внешних факторов. Установлено, что полученным сополимерам свойствен полиэлектrolитный характер.

Ключевые слова: ненасыщенная полиэфирная смола, полипропиленгликольмалеинатфталат, сополимеризация, сополимер.

Введение

Ненасыщенные полиэфирные смолы представляют значительный интерес среди полифункциональных мономеров [1] при синтезе материалов конструкционного и специального назначения, обладающих рядом специфических физико-химических и физико-механических свойств [2–4]. Однако в литературе практически отсутствует информация по получению на их основе сополимеров, обладающих высокой сорбционной емкостью.

В настоящее время накоплен достаточно большой экспериментальный материал по исследованию полимерных гидрогелей, в состав которых входит акриловая кислота [5]. Следует отметить, что полимеры на основе акриловой кислоты относят к известным стимулчувствительным гидрогелям благодаря наличию в их составе достаточного количества карбоксильных групп.

Перспективными мономерами для получения подобных гидрогелей являются ненасыщенные полиэфирные смолы, содержащие в своем составе реакционноспособные малеинатные группы.

С целью получения полимерного материала, имеющего относительно прочную и химически инертную трехмерную сетку, обладающую хорошими сорбционными свойствами по отношению к различным средам, нами синтезированы сополимеры полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой кислотой и исследовано влияние pH среды и температуры на поведение синтезированных гидрогелей.

В связи с этим представляется интересным исследовать сополимеры полипропиленгликольмалеинатфталата (п-ПГМФ) с акриловой кислотой.

Экспериментальная часть

Исходный полипропиленгликольмалеинатфталат получен реакцией поликонденсации малеинового и фталевого ангидридов с пропиленгликолем по стандартной методике [6], но с использованием катализаторов — хлоридов переходных металлов. Контроль хода реакции осуществлялся посредством определения кислотного числа и объема выделившейся воды.

Радикальная сополимеризация полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой кислотой осуществлялась в массе при различных исходных массовых соотношениях сомономеров в присутствии перекиси бензоила при температуре 333 К.

Для очистки от остатков непрореагировавших реагентов синтезированные сополимеры промывали диоксаном и высушивали до постоянной массы при комнатной температуре в вакуумном шкафу.

Составы полученных сополимеров определяли методом газовой хроматографии [7] на хроматографе Agilent 7980 путем предварительного анализа очищенных исходных реагентов синтеза и используемого растворителя и, соответственно, полученных маточных растворов в диоксане синтезированных сополимеров.

Равновесная степень набухания синтезированных сополимеров определена гравиметрическим методом. Объем поглощенной жидкости определяли по изменению массы навески исследуемого образца в результате набухания.

Результаты и обсуждение

Исходный п-ПГМФ содержит в своем составе ненасыщенные малеинатные группы, не способные к реакциям гомополимеризации, но активно вступающие в сополимеризацию с виниловыми мономерами, в частности, со стиролом и акрилатами [8–10].

Учитывая, что определенный научный и практический интерес в плане моделирования и получения полимерных материалов с управляемыми свойствами представляют сополимеры, макроцепи которых содержат функциональные группы, обуславливающие создание сильнонабухающих стимул-чувствительных полимерных гелей, выбор п-ПГМФ и акриловой кислоты АК, имеющих подобные группы, позволяет надеяться на получение соединений с высокой влагосорбционной емкостью.

Реакция радикальной сополимеризации п-ПГМФ с АК протекает по следующей схеме (рис. 1):

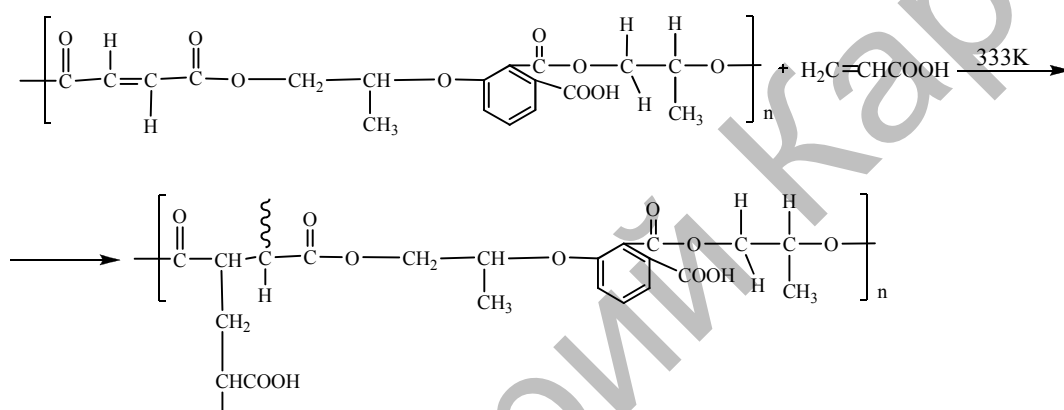


Рисунок 1. Синтез сополимеров полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой кислотой

Следует отметить, что реакции разветвления макроцепей п-ПГМФ обеспечиваются как присоединением радикала акриловой кислоты к малеинатной группе, так и присоединением самой молекулы кислоты к образовавшемуся радикалу малеинатных групп.

Ниже в таблице представлены зависимости состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси и некоторые другие параметры.

Т а б л и ц а

Зависимость состава сополимеров п-ПГМФ (M_1) с АК (M_2) от состава исходной смеси, $[ПБ] = 8 \text{ моль/м}^3$, $T = 333 \text{ К}$

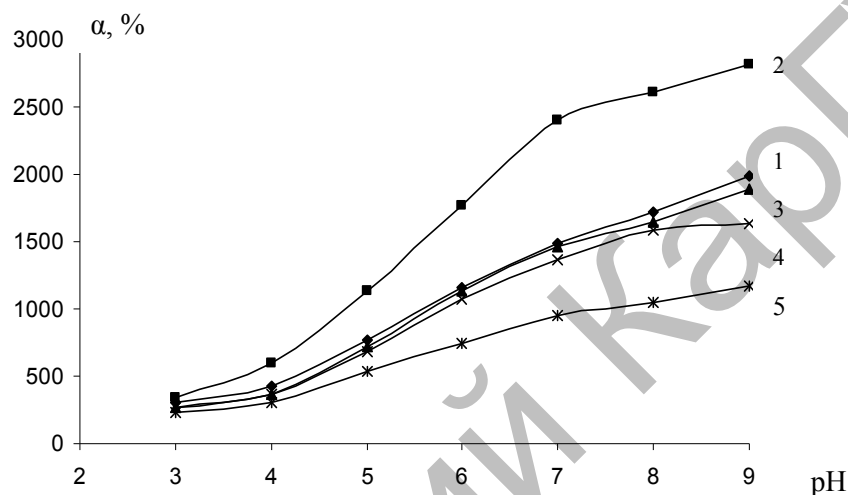
Исходное соотношение сомономеров, мас. %		Состав сополимера, мас. %		α , %	Выход, %
M_1	M_2	m_1	m_2		
10,003	89,997	8,94	91,06	1482,65	92,5
15,002	84,998	13,93	86,07	2396,69	92,4
24,998	75,002	23,55	76,45	1459,24	91,4
40,002	59,998	38,93	61,07	1370,17	90,6
50,007	49,993	48,37	51,63	947,74	90,1

Данные таблицы показывают, что, вне зависимости от состава исходной полимер-мономерной смеси, полученные сополимеры обогащены звеньями АК. Выход сополимера антибатен содержанию п-ПГМФ, при этом увеличение исходной концентрации АК позволяет получить сополимеры с лучшими влагосорбционными свойствами. По всей видимости, оба этих факта связаны с повышенной степенью сшивки и разветвления в синтезированных сополимерах. При этом наиболее оптимальным вариантом является сополимер с соотношением 13,93:86,07 мас. %, так как при синтезе сополимера с массовым соотношением 8,94:91,06 мас. % плотность полимерной сетки максимальна, что приводит к

снижению влагопоглощения гидрогелем. Следует также отметить, что влагосорбирующая способность сополимеров, синтезированных при массовых соотношениях сополимеров, значительно превышает аналогичный показатель сополимеров, полученных ранее при мольных соотношениях [11].

В составе рассматриваемых нами сополимеров наряду со звеньями АК, содержащей ионизированные карбоксильные группы, ковалентно присоединенные к основной цепи, присутствуют звенья п-ПГМФ, которые позволяют надеяться на некоторую отличительную особенность поведения синтезированных нами гелей от обычных поликарбоновых кислот.

На рисунке 2 представлена зависимость набухающей способности полимерных гелей на основе п-ПГМФ с АК различного массового состава в зависимости от изменения pH среды.



1 — 8,94:91,06; 2 — 13,93:86,07; 3 — 23,55:76,45; 4 — 38,93:61,07; 5 — 48,37:51,63 мас. %

Рисунок 2. Зависимость степени набухания сополимеров п-ПГМФ-АК от pH среды

Из рисунка 2 видно, что сополимеры на основе п-ПГМФ с АК обладают высокой чувствительностью к варьированию pH среды. Так, полученные данные указывают на то, что в интервале значений pH от 5 до 7 для всех исследуемых образцов гелей наблюдается увеличение амплитуды скачка степени набухания, при этом наиболее резко скачок выражен для сополимера состава 13,93:86,07 мас. %. Объясняется это тем, что синтезированные нами сополимеры содержат в макроцепи ионизированные карбоксильные группы, ковалентно присоединенные к основной цепи, вследствие чего основополагающим фактором, определяющим поведение исследуемых соединений, становится электростатическое отталкивание одноименно заряженных карбоксильных групп, возрастающее с увеличением pH среды, ввиду возрастания степени их диссоциации.

Кислая среда способствует подавлению ионизации карбоксильных групп и формированию более компактной конформации полимерной сетки, следствием чего является коллапс гелей. Таким образом, в кислой среде наблюдается уменьшение количества ионизированных карбоксильных групп и увеличение вклада дополнительных водородных связей, образующихся между этими группами в процессе сжатия [12]. Смещение значений pH в сторону щелочной среды приводит к увеличению полимерной сетки, т.е. гель набухает. Данное явление объясняется тем, что подщелачивание способствует образованию в растворе молекул соли, в результате чего диссоциация протекает значительно легче. При этом увеличение значений pH приводит к ослаблению доминирования водородных связей, приводящих к коллапсу геля, и процессы притяжения обуславливаются гидрофобными воздействиями.

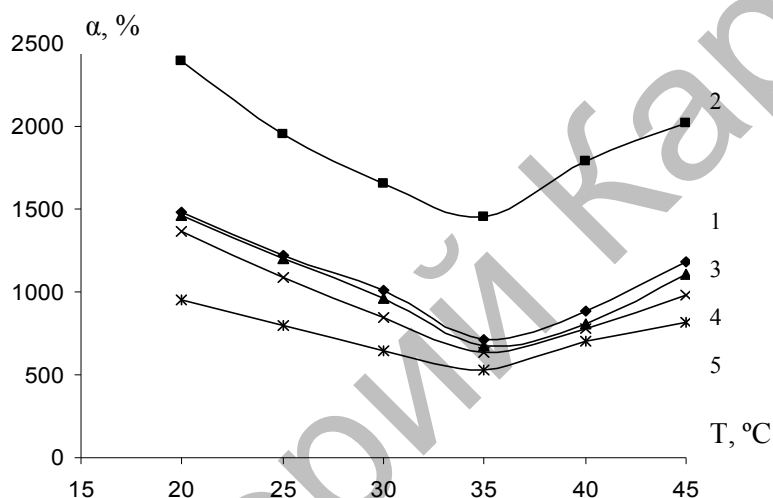
Таким образом, исследование влияния pH среды показало, что синтезированные полимерные гели на основе п-ПГМФ с АК проявляют свойства типичных полиэлектролитов.

Другим фактором, оказывающим существенное влияние на поведение полимерных гелей, является температура.

Из литературы [13–15] известно, что гели, проявляющие чувствительность к изменению температуры, бывают трех типов: гели, увеличивающие свои размеры с возрастанием температуры; гели,

сжимающиеся при увеличении температуры; и гели, объединяющие оба типа поведения. Различие природы взаимодействий, обуславливающих объемно-фазовый переход, определяет отличие в характере зависимости поведения гелей при увеличении температуры. Так, наличие водородных связей, вызывающих коллапс геля, приводит к увеличению размеров полимерной сетки с возрастанием температуры. Объясняется это тем, что нагревание способствует ослабеванию водородных связей, ввиду чего их доминирующий вклад снижается. Напротив, коллапс гелей, вызванный гидрофобными взаимодействиями, обуславливает обратную температурную зависимость, ввиду чего повышение температуры приводит к сжатию полимерной сетки геля. Объясняется это тем, что нагревание способствует усилению гидрофобного притяжения.

Учитывая, что коллапс гелей на основе п-ПГМФ с АК обуславливается как наличием водородных связей, так и гидрофобных взаимодействий, можно заметить, что при увеличении температуры сополимеры подвергаются объемно-фазовому переходу типа «набухание–коллапс–набухание» (рис. 3).



1 — 8,94:91,06; 2 — 13,93:86,07; 3 — 23,55:76,45; 4 — 38,93:61,07; 5 — 48,37:51,63 мас. %

Рисунок 3. Зависимость степени набухания сополимеров п-ПГМФ–АК от температуры

Из рисунка 3 видно, что максимально сжатому состоянию гелей соответствует 35 °C. Увеличение температуры до 45 °C приводит к набуханию гелей практически до первоначальных значений, соответствующих 20 °C.

В связи с тем, что основной движущей силой коллапса при увеличении температурного фактора являются гидрофобные взаимодействия, появляется возможность управления свойствами гелей, проявляющих высокую чувствительность к изменениям температуры, с помощью варьирования соотношения гидрофильных и гидрофобных звеньев. Так, увеличение содержания п-ПГМФ в составе сополимера приводит к менее выраженному коллапсу, напротив, сополимеры с высоким содержанием АК коллапсируют резко, скачкообразно (рис. 3).

Таким образом, полученные нами сополимеры на основе п-ПГМФ с АК являются типичными термо- и рН-чувствительными гелями, позволяющими путем вариации их состава управлять проявляемыми ими свойствами.

Заключение

Впервые реакцией радикальной сополимеризации в массе получены сополимеры полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой кислотой различного массового состава и исследовано влияние рН и температуры на поведение синтезированных сополимеров.

Установлено, что полученные сополимеры на основе полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой кислотой обладают высокой влагосорбирующей способностью, проявляют высокую чувствительность к изменению рН среды и температуры и ведут себя как типичные полиэлектролиты.

Список литературы

- 1 *Бениг Г.В.* Ненасыщенные полиэфирсы: строение и свойства / Пер. с англ. Под ред. канд. хим. наук Л.Н.Седова. — М.: Химия, 1968. — 253 с.
- 2 *Анисимов Ю.Н., Вонсович Н.А., Грехова О.Б.* Привитая сополимеризация винилацетата с ненасыщенной олигоэфирной смолой и характеристики отвержденных композиций // Журн. прикл. химии. — 1996. — Т. 69, № 2. — С. 312–316.
- 3 *Седов Л.Н., Авдеева Г.М., Зильберман Е.Г., Пугачевская Н.Ф., Савичева О.И.* Модифицирование химической структуры полималеинатов и полифумаратов для регулирования свойств сополимеров на их основе // Вестн. техн. и эконом. информ. — 1970. — № 2. — С. 16.
- 4 *Студенцов В.Н., Черемухина И.В., Левкин А.Н.* Композиционный материал на основе ненасыщенной полиэфирной смолы // Информ. листок. — 2003. — № 5.
- 5 *Cvetrovic Nebojsa, Nestic Miroslava, Njegovan Desanka.* Набухание шитой полиакриловой кислоты // Журн. Серб. науч. сооб. — 1996. — Т. 61, № 8. — С. 637–643.
- 6 *Торопцева А.В., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — М.: Химия, 1972. — С. 231–233.
- 7 *Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И.* Физико-химические методы анализа / Под ред. Ю.А.Золотова. — М.: Высш. шк., 2000. — 356 с.
- 8 Патент 2531275 США / Ellis C. Оpubл. 1941.
- 9 *Helmreich R.F.* // Mod. Plast. — 1958. — No. 35. — P. 1929.
- 10 Патент 2526223 США / Talet P.A. Оpubл. 1955.
- 11 *Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Ковалева А.К., Копбосынова А.А., Омашева А.В.* Исследование реакции радикальной сополимеризации полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой кислотой // Хим. журн. Казахстана. — 2014. — № 4(45). — С. 63–68.
- 12 *Plavsky M., Hrouz J., Stejskal J., Bouchal K.* // Macromolecules. — 1984. — Vol. 17, No. 17. — P. 2868.
- 13 *Katayama S., Ohata A.* // Macromolecules. — 1985. — Vol. 18, No. 12. — P. 2781.
- 14 *Saito S., Konno M., Inomata H.* // Adv. Polym. Sci. — 1993. — Vol. 109. — P. 247.
- 15 *Katayama S.* // J. Phys. Chem. — 1992. — Vol. 96, No. 13. — P. 5209.

М.Ж.Буркеев, Е.М.Тажбаев, Э.Ж.Жакыпбекова, А.К.Ковалева, А.А.Көпбосынова

Полипропиленгликольмалеинатфталат пен акрил қышқылы негізіндегі сополимерлердің қасиеттерін синтездеу және зерттеу

Полипропиленгликольмалеинатфталат пен акрил қышқылының әр түрлі массалық қатынасын бастапқы зат қоспасының массалық үлесінде кеңістікті тігілген құрылымды полимерлерде алғаш рет радикалды сополимерлену реакциясы жүзеге асырылды. Синтезделген сополимерлердің құрамы анықталып, алынған сополимерлердің ісіну қасиетін рН орта мен температураға әсері зерттелді. Сыртқы ортаның өзгерісіне гидрогельдердің сезімталдылығы және акрил қышқылының құрам бөлігі сополимердің құрылымы мен шығымына ықпалы көрсетілген. Алынған сополимерлерге поли-электрлік қасиет тән екендігі анықталды.

M.Zh.Burkeev, E.M.Tazhbaev, E.Zh.Zhakupbekova, A.K.Kovaleva, A.A.Kopbosynova

Synthesis and investigation of the properties of copolymers based on polypropylene glycol maleate ftalate with acrylic acid

First carried radical copolymerization of polypropylene glycol maleate ftalate with acrylic acid in stock at various mass ratios of the starting mixture spatially crosslinked structure. Found compounds synthesized copolymers studied the effect of medium pH and temperature on the swelling of the copolymers obtained. Shows the influence of the content of the acrylic acid on the yield and structure of the copolymers of hydrogels sensitivity to changes in external factors. It was established that the copolymers prepared peculiar poly-electrolyte character.

References

- 1 Benig G.V. *Nenasyschennye poliefiry: stroenie i svoystva*, Ed. by L.N.Sedov, Moscow: Khimiya, 1968, 253 p.
- 2 Anisimov Yu.N., Vonsovich N.A., Grekhova O.B. *Zh. prikl. khimii*, 1966, 69, 2, p. 312–316.

- 3 Sedov L.N., Avdeeva G.M., Zil'berman E.G., Pugachevskaya N.F., Savicheva O.I. *Vestnik tekhn. i ekonomich. inform.*, 1970, 2, p. 16.
- 4 Studentsov V.N., Cheremukhina I.V., Levkin A.N. *Kompozitsionnyy material na osnove nenasyshchennoiy poliefirnoy smoly*, Inf. listok, Saratov, TsNTI, 2003, 5.
- 5 Cvetovic Nebojsa, Nesic Miroslava, Njegovan Desanka. *J. Serb. nauch. soob.*, 1996, 61, 8, p. 637–643.
- 6 Toroptseva A.V., Belogrodskaya K.V., Bondarenko V.M. *Laboratornyy praktikum po khimii i tekhnologii vysokomolekulyarnykh soedineniy*, Moscow: Khimiya, 1972, p. 231–233.
- 7 Zolotov Yu.A., Dorokhova E.N., Fadeeva V.I. *Fiziko-khimicheskie metody analiza*, Ed. by Yu.A.Zolotov, Moscow: Vyshch. shchk., 2000, 356 p.
- 8 Patent 2531275 USA, Ellis C. Publ. 1941.
- 9 Helmreich R.F. *Mod. Plast.*, 1958, 35, p. 1929.
- 10 Patent 2526223 USA / Talet P.A. Publ. 1955.
- 11 Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Kovaleva A.K., Kopbosynova A.A., Omasheva A.V. *Chem. Journal of Kazakhstan*, 2014, 45, 4, p. 63–68.
- 12 Ilavsky M., Hrouz J., Stejskal J., Bouchal K. *Macromolecules*, 1984, 17, 17, p. 2868.
- 13 Katayama S., Ohata A. *Macromolecules*, 1985, 18, 12, p. 2781.
- 14 Saito S., Konno M., Inomata H. *Adv. Polym. Sci.*, 1993, 109, p. 247.
- 15 Katayama S. *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 13, p. 5209.