

М.Ж.Буркеев¹, А.Ж.Сарсенбекова¹, Т.О.Хамитова¹,
Е.М.Тажбаев¹, С.О.Кенжетаетаева¹, М.М.Матаев²

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;
²Казахский государственный женский педагогический университет, Алматы
(E-mail: chem_akmaral@mail.ru)

Синтез и исследование сополимеров полипропиленгликольмалеината с акриламидом

В работе представлены результаты синтеза и исследования свойств новых полимерных гидрогелей на основе полипропиленгликольмалеината с акриламидом. Определены составы и рассчитаны константы полученных сополимеров. Показано преимущественное протекание реакции сшивки. Установлено, что полученным сополимерам свойствен полиамфолитный характер. Полученные результаты указывают на то, что синтезированные сополимеры проявляют высокую чувствительность к изменениям внешней среды и являются перспективными материалами для использования в народном хозяйстве и промышленности.

Ключевые слова: сополимер, гидрогель, гель, полипропиленгликольмалеинат, акриламид, набухание, коллапс, полиамфолит.

Гидрогели являются полимерами, обладающими высоким равновесным набуханием в воде и водных растворах, представляют собой химически или физически сшитые полимеры ионогенной или нейтральной природы. Благодаря набору уникальных свойств стимул-чувствительные гидрогели успешно применяются в народном хозяйстве и в промышленности [1, 2].

Одним из наиболее перспективных в научном и практическом отношении разновидностей стимул-чувствительных материалов являются ионогенные гидрогели, которые способны резко, иногда скачком увеличивать или уменьшать свой объем при незначительных изменениях внешних условий: рН среды, температуры, ионной силы раствора [3].

Одним из перспективных исходных реагентов для получения гидрогелей являются ненасыщенные полиэфирные смолы, которые отверждаются с виниловыми мономерами при комнатной температуре без приложения давления, без выделения летучих и других побочных продуктов. Отвержденные продукты имеют хорошие физико-механические и химические свойства, которые можно варьировать путем соответствующего подбора мономеров [4].

Ранее нами были получены и исследованы сополимеры на основе полиэтиленгликольмалеината с рядом ионогенных мономеров [5]. Настоящая работа посвящена синтезу новых сополимеров на основе полипропиленгликольмалеината (п-ПГМ) с акриламидом (АА), изучению влияния внешних факторов на их поведение.

Экспериментальная часть

Полипропиленгликольмалеинат получали реакцией поликонденсации малеиновой кислоты и монопропиленгликоля при температуре 120–130 °С [6].

Полученный полимер переосаждали в гексане и высушивали под вакуумом, выход продукта составил 82 %.

Реакцию радикальной сополимеризации п-ПГМ с АА проводили в растворе хлороформа в присутствии радикал-образующего инициатора — перекиси бензоила при температуре 60 °С при различных соотношениях исходных мономеров. Полученные гель-фракции многократно промывали водой и сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы.

Состав полученных сополимеров определяли потенциометрически, равновесную степень набухания сополимера определяли гравиметрически, по формуле

$$\alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0},$$

где m и m_0 — массы равновесно набухшего и сухого геля соответственно, г.

Результаты и их обсуждение

Линейные полиэфирные смолы на основе малеиновой кислоты и гликолей, содержащие в основной цепи виниловые связи, представляют значительный интерес в качестве основы для получения пространственно-сшитых полимеров. Изменение природы сшивающего агента винилового мономера открывает перспективы синтеза сополимеров с широким спектром практически ценных свойств.

Как известно [7], пространственно-сшитые полимеры акриламида обладают высокими сорбирующими свойствами и находят применение в различных отраслях промышленности, тогда как ненасыщенные полиэфирные смолы являются гидрофобными и жесткоцепными.

В настоящей работе представляется интересным совместить свойства полиакриламида и полипропиленгликольмалеината с целью получения сополимеров с удовлетворительным гидрофобно-гидрофильным балансом. Состав и свойства сополимеров полипропиленгликольмалеината с акриламидом, полученных радикальной сополимеризацией в растворе, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Состав и свойства сополимера п-ПГМ (M_1) с АА (M_2)
 $[I] = 8 \text{ моль/м}^3$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, растворитель хлороформ

Состав исходной смеси, масс. %		Состав сополимера, масс. %		Выход, %	α , %
M_1	M_2	m_1	m_2		
12,4	87,6	9,4	90,6	96,0	1286,0
18,8	81,2	14,4	85,6	80,0	930,2
29,2	70,8	23,4	76,6	67,0	765,7
44,7	55,3	37,1	62,9	64,7	452,1
53,5	46,5	46,7	53,3	62,5	376,0
76,2	23,8	70,3	29,7	50,3	113,2
85,6	14,4	81,0	19,0	48,2	—

Как видно из таблицы, при любых соотношениях исходной смеси состав сополимера обогащен звеньями АА, при этом выход и степень набухания убывают по мере уменьшения последней. Диаграмма состава сополимеров наглядно демонстрирует данную зависимость (рис. 1).

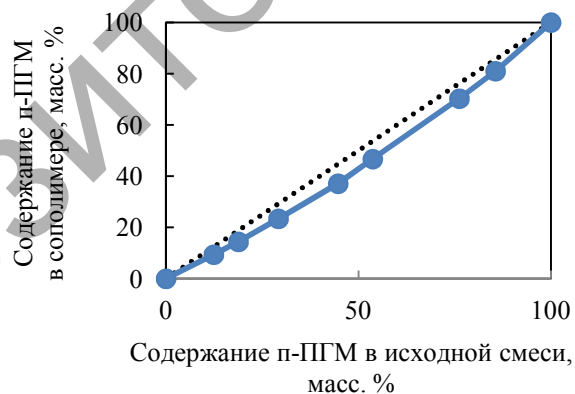


Рисунок 1. Диаграмма состава сополимеров п-ПГМ:АА в зависимости от состава исходной мономерной смеси

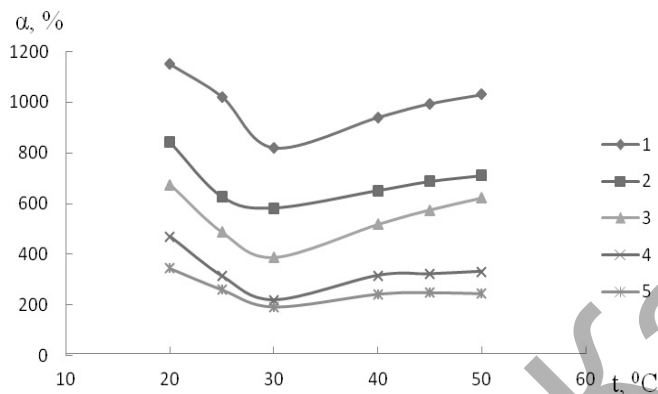
Кривая зависимости лежит ниже линии азеотропа, что свидетельствует об отсутствии чередующихся структуры в составе сополимера. С использованием найденных закономерностей зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси посредством интегрального уравнения Майо-Льюиса рассчитаны константы сополимеризации $r_1 = 0,73$; $r_2 = 1,37$.

Из полученных данных следует, что в исследуемых системах $r_1 < 1$, $r_2 > 1$, которые свидетельствуют о меньшей реакционной способности полипропиленгликольмалеината в сравнении с рассматриваемым акриламидным сомономером. Макрорадикалы, заканчивающиеся звеньями акриламида, предпочтительнее присоединяют «свой» мономер, нежели «чужой», что свидетельствует об образовании «мостиков» между макромолекулами полипропиленгликольмалеината.

Высокое значение константы сополимеризации, характерное для АА, свидетельствует о преимущественном его участии в реакциях сшивки.

С целью достижения искомой цели, поставленной в работе, оценена набухающая способность сополимеров п-ПГМ с АА при изменении температуры, рН среды.

На рисунке 2 показано влияние температурного фактора на поведение гидрогелей на основе сополимеров п-ПГМ с АА в воде. На кривых зависимости степени набухания от температуры наблюдается два фазовых перехода — «набухание – коллапс – набухание» с минимумом в области 30 °С.

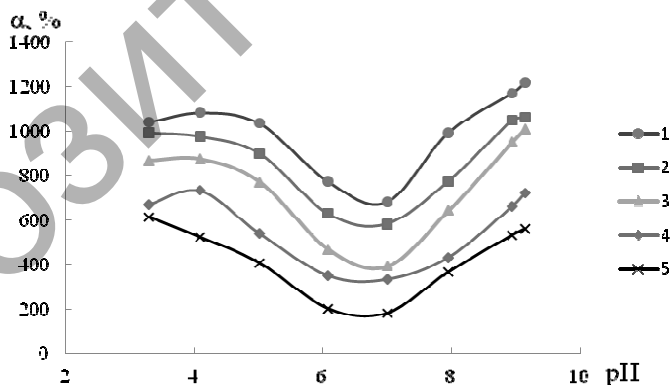


п-ПГМ:АА, масс. %: 1 — 9,42:90,58; 2 — 14,40:85,60;
3 — 23,40:76,60; 4 — 37,06:62,94; 5 — 46,70:53,30

Рисунок 2. Влияние температуры на поведение гидрогеля на основе сополимера п-ПГМ с АА

Из рисунка 2 видно, что исследуемые нами гидрогели являются термочувствительными, так как на кривых (1–5) наблюдается минимум набухания при $t = 30$ °С. С увеличением доли п-ПГМ и уменьшением звеньев АА более резко выражено изменение свойств гидрогеля.

На рисунке 3 представлены зависимости степени набухания при изменении рН среды для исследуемых гидрогелей, которые носят экстремальный характер, свойственный для полиамфолитов.



п-ПГМ:АА, масс. %: 1 — 9,42:90,58; 2 — 14,40:85,60;
3 — 23,40:76,60; 4 — 37,06:62,94; 5 — 46,70:53,30

Рисунок 3. Зависимость степени набухания α от рН среды образцов гидрогелей п-ПГМ с АА

Следует заметить, что повышение содержания в составе сополимеров звеньев АА увеличивает сорбирующие свойства сополимеров, и минимум на кривой зависимости смещается в щелочную область. Характерный для исследуемых гидрогелей полиамфолитный характер, по всей видимости, обусловлен частично гидролизом акриламидных звеньев в сополимере и наличием в макроцепях карбоксильных групп, как показано в работе [8]. С целью обнаружения в составе сополимеров аминных

групп $-\text{NH}_3^+\text{OH}$ проведен титриметрический анализ синтезированных сополимеров различных составов, результаты которого приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Состав гидролизованных сополимеров п-ПГМ с АА, T = 25 °C

п-ПГМ, масс. %	АА, масс. %	ГА, масс %
9,5	86,2	4,3
14,4	82,5	3,1
23,4	75,0	1,6
37,0	62,6	0,4
46,7	53,1	0,2

Наличие в составе сополимеров гидролизованных акриламидных групп доказано использованием ИК-спектроскопии. Так, в спектрах имеется полоса поглощения при 1654 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы, а также широкая полоса поглощения в области 3424 см^{-1} , соответствующая валентным колебанием ($-\text{NH}_3^+$) группы.

Таким образом, синтезированы новые сополимеры полипропиленгликольмалеината с акриламидом, восприимчивые к изменению температуры и рН среды.

В результате проведенных исследований показано, что наличие в макроцепях сополимеров п-ПГМ:АА незначительного количества гидролизованных групп приводит к изменению от ожидаемых катионных свойств к полиамфолитным.

Впервые реакцией радикальной полимеризации в растворе синтезированы сополимеры полипропиленгликольмалеината с акриламидом. На основе данных состава сополимеров и исходной иономерной смеси рассчитаны константы сополимеризации и показано преимущественное протекание реакции сшивки. Исследовано влияние рН среды, температуры на набухание сополимеров и найден полиамфолитный характер сополимеров.

Список литературы

- 1 *Bajpai S.K.* Swelling studies on hydrogel networks // *J. Sci. and Ind. Res.* — 2001. — Vol. 60. — № 6. — P. 451–462.
- 2 *Васильев С.М., Митяева Л.А.* Разработка композиции из влагосорбентов для защиты почв от процессов ирригационной эрозии на орошаемых землях ОАО «Малоорловское» Ростовской области // *Известия Нижневолжского агроуниверситетского комплекса.* — 2011. — № 2. — С. 164–169.
- 3 *Хохлов А.Р.* Восприимчивые гели // *Macromolecules.* — 1998. — Vol. 4, No 5. — P. 262–268.
- 4 *Воробьев А.И.* Полиэфирные смолы // *Компоненты и технологии.* — 2011. — № 5. — С. 3.
- 5 *Буркеев М.Ж., Магзумова А.К., Буркеева Е.М., Тажбаев Е.М., Омашева А.В., Исакова Ж.Б.* Синтез и исследование сополимеров ненасыщенной полиэфирной смолы с виниловыми мономерами // *Химия и химическая технология.* — 2012. — Т. 55. — С. 60.
- 6 *Инновационный патент РК № 61547 / Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Фомин В.Н., Магзумова А.К., Мустафин Е.С.* Способ получения ненасыщенной полиэфирной смолы из малеиновой кислоты и этиленгликоля. От 07.06.2007.
- 7 *Katayama S.J.* Collaps amphoteric hydrogels and volume phase transition // *Phys. Chem.* — 1992. — Vol. 96, No 13. — P. 5209–5213.
- 8 *Tanaka T.* Collaps of gels and the critical end point // *Phys. Rev. Lett.* — 1978. — Vol. 40, No 12. — P. 820–823.

М.Ж.Буркеев, А.Ж.Сәрсенбекова, Т.О.Хамитова,
Е.М.Тажбаев, С.О.Кенжетәева, М.М.Матаев

Полипропиленгликольмалеинат пен акриламид негізіндегі сополимерлердің синтезі мен зерттелуі

Мақалада полипропиленгликольмалеинат пен акриламид негізіндегі жаңа сополимерлердің синтезі мен қасиеттерін зерттеу нәтижелері қарастырылған. Алынған сополимерлердің құрамы анықталып, сополимеризация константалары есептелген. Тігілу үрдісінің өту артықшылықтары көрсетілген. Аталған сополимерлерге полиамфолиттік қасиеттің тән екендігі анықталған. Зерттеу нәтижелері

синтезделген сополимерлердің сыртқы орта өзгерістеріне жоғары сезімтал екенін көрсетті және шаруашылық пен өндірісте қолдануда аса қажетті материалдар бола алатынын дәлелдеп отыр.

M.Zh.Burkeyev, A.Zh.Sarsenbekova, T.O.Khamitova,
Ye.M.Tazhbayev, S.O.Kenzhetayeva, M.M.Matayev

Synthesis and investigation of the copolymer of polypropylenglycol of maleic acid with acrylamide

This paper presents the results of the synthesis and investigation of the properties of new polymer hydrogels based on polypropylenglycol maleinate with acrylamide. The compositions of copolymers obtained are determined. The constants of copolymers synthesized are calculated. It is shown the preferential occurrence of the cross-linking reaction. It is established that the resulting copolymers possess polyampholyte character. These results indicate that the copolymers synthesized exhibit a high sensitivity to changes in the environment. The copolymers synthesized are promising materials in the national economy and industry.

References

- 1 Bajpai S.K. *J. Sci. and Ind. Res.*, 2001, 60, 6, p. 451–462.
- 2 Vasil'yev S.M., Mityayeva L.A. *Izvestiya Nizhnevolzhskogo agrouniversitetskogo kompleksa* [Proceedings of the Lower Volga Agricultural University Complex], 2011, 2, p. 164–169.
- 3 Khokhlov A.R. *Macromolecules*, 1998, 4, 5, p. 262–268.
- 4 Vorob'yov A.I. *Komponenty i tekhnologii* [Components and technology], 2011, 5, p. 3.
- 5 Burkeyev M.Zh., Magzumova A.K., Burkeyeva E.M., Tazhbayev Ye.M., Omasheva A.V., Iskakova Zh.B. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and chemical technology], 2012, 55, p. 60.
- 6 Innovation patent of RK No. 61547 / Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Fomin V.N., Magzumova A.K., Mustafin E.S. *A process for preparing unsaturated polyester resin from maleic acid and ethylene glycol*, 07.06.2007.
- 7 Katayama S.J. *Phys. Chem.*, 1992, 96, 13, p. 5209–5213.
- 8 Tanaka T. *Phys. Rev. Lett.*, 1978, 40, 12, p. 820–823.