

9. *Khokhlov A.R., Makhaeva E.E. et al. // Macromol. Symp. — 1994. — Vol. 87. — № 1. — P. 69–91.*
10. *Burkeyev M.Zh., Magzumova A.K. et al. Investigation of the influence of the pH medium on swelling of hydrogels on the basis of unsaturated polyester resin // Chemical journal of Kazakhstan. — 2011. — № 1. — P. 139–145.*

УДК 541.64+678

## Ион-чувствительные терполимеры на основе полимеров ненасыщенной полиэфирной смолы

### Ion-sensitive terpolymers on the basis of polymers of unsaturated polyester resin

Ван-Херк А.<sup>1</sup>, Буркеев М.Ж.<sup>2</sup>, Магзумова А.К.<sup>2</sup>, Буркеева Г.К.<sup>2</sup>,  
Тажбаев Е.М.<sup>2</sup>, Жакупбекова Э.Ж.<sup>2</sup>, Каретина А.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Эйндховенский технологический университет, Нидерланды;

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: guls\_b@mail.ru)

Мақалада қанықпаған полиэфир шайырының акриламид және акрил қышқылымен үштік полимерлерінің ісінуіне моно- және бивалентті төменгі молекулалық тұздардың әсері қарастырылған. Жүргізілген зерттеулер нәтижелері зерттелуші гельдердің төменгі молекулалық тұздардың иондарына әсері бар екендігін көрсетті. Моновалентті тұз концентрациясының артуымен гельдердің ісіну қабілеті төмендеп, үлгілердің қысылуына әкелетіндігі байқалған. Зерттелуші үштік полимерлер сорбциялық сыймдылығы және ауысу фазаларының облысы сополимерлердің құрамына тәуелді екендігі анықталған.

The effect of low-molecular mono- and bivalency salts on swelling of triple polymers on the basis of unsaturated polyester resin with acrylic acid and acrylamide is considered in this article. The results of investigation show that being studied gels have receptivity to ions of low-molecular salts. On increasing of the concentration of monovalency salt swelling capacity of gels mean compression of test specimens. It was established that change of sorption capacity of considered terpolymers and area of conversion of phases principally depend on structure of copolymers.

Полимеры в настоящее время представляют собой широко распространенный конструкционный материал, нашедший применение практически во всех сферах человеческой деятельности. Быстрое увеличение объемов выпуска пластмасс можно объяснить их преимуществами по сравнению с другими материалами: относительно дешевое сырье, возможность получения материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками, а также возможность сберечь традиционные материалы — дерево, металлы и т.д. За последние годы создано и внедрено в производство много новых полимерных материалов, и ассортимент их постоянно расширяется. Все новые и новые мономеры вовлекаются в круг полимеризующихся [1, 2].

В литературе достаточно хорошо изучены реакции радикальной сополимеризации двух мономеров, реакции же терполимеризации изучены в меньшей степени. Терполимеризация очень необходима и удобна с практической точки зрения. Причина полезности этой реакции в том, что, добавляя третий сомономер в реакционную смесь, становится возможным получение полимера с модификацией в определенной области, а также изменение физико-химических свойств сополимера. Путем применения различных способов модификации макроцепи возможно улучшение свойств и получение новых полимерных материалов [3].

Связи с этим нам показалось интересным синтезировать тройные сополимеры на основе ненасыщенной полиэфирной смолы (НПС) с акриламидом (АА) и акриловой кислотой (АК) и изучить влияние присутствия низкомолекулярных моно- и бивалентной солей на их сорбционную способность.

Как известно, НПС обладают рядом преимуществ перед другими терморезактивными полимерами. Примером тому служит их способность к отверждению при низких температурах (иногда даже при комнатной) без выделения побочных летучих продуктов. Такая способность позволяет производить формование изделий из полиэфирных смол при низких давлениях и температуре. В отвержденном со-

стоянии ненасыщенные полиэфирные смолы также обладают рядом полезных свойств. К ним относятся: хорошие механические свойства, электроизоляционные свойства, высокая стойкость к действию кислот, воды, масел и др. Кроме всего перечисленного, ненасыщенные полиэфирные смолы относятся к дешевым материалам, что делает их победителями в конкуренции с многими пластмассами, керамикой, древесиной, бетоном и другими традиционными конструкционными материалами [4].

#### Экспериментальная часть

**Материалы.** Терполимеры НПС–АА–АК при исходных массовых соотношениях 15:15:70 мас. %; 15:35:50 мас.%; 15:50:35 мас.%; 15:70:15 мас. %.

**Синтез ненасыщенной полиэфирной смолы.** НПС получена на основе малеиновой кислоты и этиленгликоля при температуре 120–130 °С [5]. Молекулярная масса НПС определена методом светорассеяния на нефелометре 2100 АН фирмы «НАСН».

**Синтез сополимеров.** Тройные сополимеры получены радикальной сополимеризацией в массе в присутствии инициатора [ДАК] = 8 моль/м<sup>3</sup> при температуре 333 К. После окончания полимеризации продукты реакции были промыты водой в течение двух недель, перенесены в чашку Петри и высушены в сушильном шкафу при пониженном давлении до постоянной массы при 313 К.

**Определение состава полимеров.** Составы сополимеров определены методом потенциометрического титрования [6].

**Определение равновесной степени набухания гидрогелей.** Определяли при разных значениях концентрации солей гравиметрическим методом. Образцы гидрогеля выдерживали в жидкости до достижения постоянной массы (равновесного набухания). Количество поглощенной жидкости определяли по массе набухшего образца. Степень набухания геля  $\alpha$  рассчитывали как отношение массы набухшего гидрогеля в точке равновесного набухания к его исходной массе в сухом состоянии.

#### Результаты и их обсуждение

Результаты исследований показали, что присутствие низкомолекулярных солей оказывает значительное влияние на набухание всех исследуемых систем.

На рисунке 1 представлены экспериментальные данные по набуханию гелей на основе НПС–АК от концентрации NaCl. Видно, что зависимость степени набухания гидрогеля от концентрации соли носит экстремальный характер. Исследуемые сополимеры НПС–АК проявляют полиэлектролитные свойства. Известно [7], что в случае, если гель имеет полиэлектролитную природу, с увеличением концентрации солей он коллапсирует.

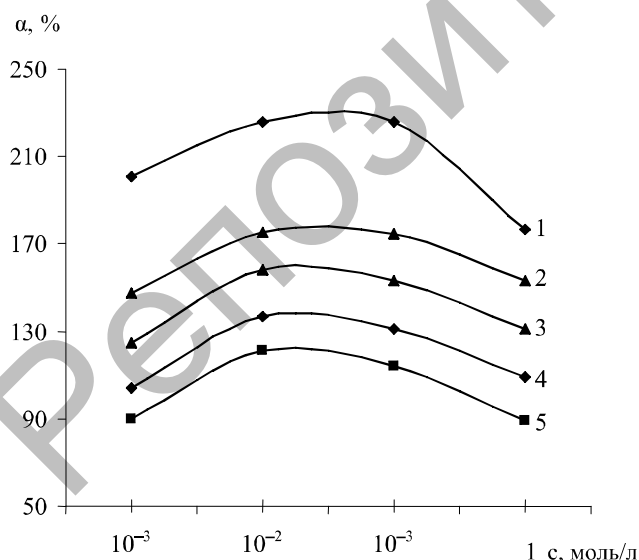


Рис. 1. Влияние концентрации NaCl на набухание гелей на основе НПС–АК, мол. %: 1 — 9,8:90,2; 2 — 14,4:85,4; 3 — 23,8:76,2; 4 — 42,4:57,6; 5 — 58,3:41,7

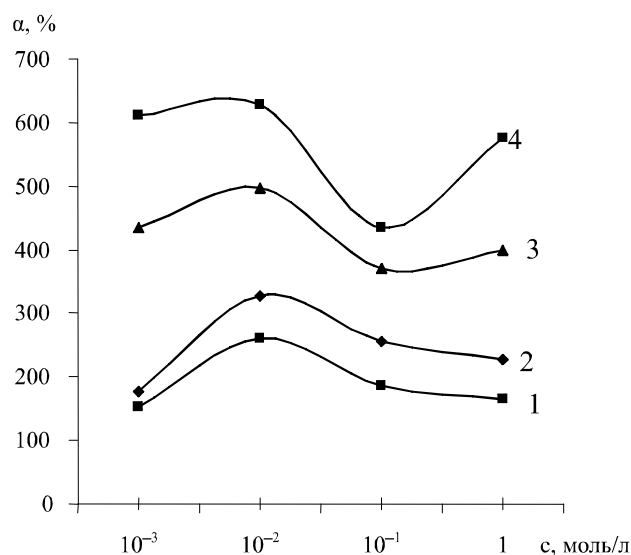


Рис. 2. Влияние моновалентной соли NaCl на набухание гидрогеля на основе терполимера НПС–АА–АК, мол. %: 1 — 17,4:13,2:69,4; 2 — 16,1:31,6:52,3; 3 — 13,8:54,2:32,0; 4 — 16,8:72,8:10,4

Поведение сополимера (рис. 1) с мольным соотношением 9,8:90,2 мол. % до определенной концентрации соли ( $10^{-1}$ ) носит полиэлектролитный характер, и полимер находится в набухшем состоянии. При повышении концентрации низкомолекулярной соли (НМС) набухающая способность геля снижается, что приводит к сжатию образца. На наш взгляд, это связано с подавлением полиэлектролитного эффекта вследствие экранирования заряженных ионов макроцепи низкомолекулярными ионами соли NaCl. Аналогичное поведение характерно и для других соотношений сополимера, но область, в которой наблюдается объемно-фазовый переход, смещена в сторону более низких концентраций. Это может быть обусловлено уменьшением доли АК в сополимерах, в связи с этим полиэлектролитный характер менее выражен, и подавление электростатического отталкивания одновременно заряженных групп происходит при меньших концентрациях соли.

Иной характер кривой зависимости степени набухания от концентрации наблюдается при исследовании терполимеров НПС–АА–АК (рис. 2). Поведение гидрогелей терполимеров НПС–АА–АК в солевом растворе, исходя из экспериментальных данных, нельзя отнести ни к полиэлектролитному, ни к полиамфолитному режимам. При введении во внешний раствор низкомолекулярной соли, в частности, NaCl, размер образца полимерной сетки вначале уменьшается до определенного минимального значения, а затем возрастает. При первоначальном добавлении во внешний раствор низкомолекулярной соли NaCl размеры образцов полимерной сетки увеличиваются до некоторого значения. Вид кривых зависимостей исследуемых систем неоднотипен. Образцы гидрогелей при добавлении соли претерпевают скачкообразное увеличение сорбционной способности. На наш взгляд, амплитуда скачка и область перехода зависят, главным образом, от состава терполимеров. Выраженный максимум на кривых зависимостей прослеживается у образцов с преобладающим числом звеньев АК. Поскольку в данных системах содержится преобладающее число звеньев АК, то при определенной концентрации соли, когда аминные группы оказываются заэкранированными, и при преобладающем содержании карбоксильных групп под действием распирающего давления противоионов происходит резкое набухание геля. Дальнейшее повышение концентрации приводит к контракции всех исследуемых систем. На наш взгляд, такое поведение объясняется тем, что при приближении концентрации соли к содержанию карбоксильных групп в сополимере наблюдается коллапс полимерного геля, наиболее вероятной причиной которого является подавление полиэлектролитного эффекта как результат экранирования заряженных ионов макроцепи низкомолекулярными ионами соли. На следующем этапе, когда большинство эффективных участков цепи, определяющих полиэлектролитное поведение геля, оказываются заэкранированными, поведение геля в растворе вступает в следующую фазу.

Находящаяся внутри геля соль экранирует притяжение разноименно заряженных звеньев  $-NH_3^+$  и  $-COO^-$  и под действием распирающего осмотического давления противоионов происходит набухание гидрогеля. Также необходимо отметить, что на восприимчивость полимерных гелей к присутствию НМС существенно влияет соотношение мономерных звеньев в терполимерах (рис. 2). На рисунках видно, что с увеличением в сополимерах доли акриламида увеличивается чувствительность гелей к добавкам низкомолекулярной соли. Для полимеров состава 17,4:13,2:69,4 и 16,1:31,6:52,3 мол. % наблюдается монотонное набухание. Из рисунка видно, что образцы состава 13,8:54,2:32 и 16,8:72,8:10,4 мол. % более чувствительны к воздействию раствора соли NaCl и с повышением концентрации раствора соли набухание полимера более выражено.

Несомненный интерес вызывает сравнение влияния бивалентной соли  $CaCl_2$  на поведение гидрогелей НПС–АК и НПС–АА–АК. Гидрогели сополимеров НПС–АК (рис. 3) с увеличением концентрации соли претерпевают сжатие образцов. Из приведенных выше данных следует, что контракция гелей при добавлении бивалентной соли происходит при гораздо меньшей концентрации, нежели в присутствии моновалентной соли.

На рисунке 4 представлены экспериментальные данные по набуханию сополимера НПС–АА–АК в присутствии бивалентной соли. Характер кривой зависимости набухания исследуемых сополимеров в присутствии  $CaCl_2$  и NaCl однотипен. Необходимо отметить, что уменьшение сорбционной емкости гидрогелей наблюдается при гораздо меньших концентрациях бивалентной соли, и набухание образцов состава 17,4:13,2:69,4 и 16,1:31,6:52,3 мол. % более выражено. Это, может быть, связано с рядом причин [8]. Во-первых, бивалентные ионы сильнее притягиваются к противоположно заряженным группам сетки, чем моновалентные. Во-вторых, бивалентные ионы способны нейтрализовать заряд большого числа противоионов внутри сетки.

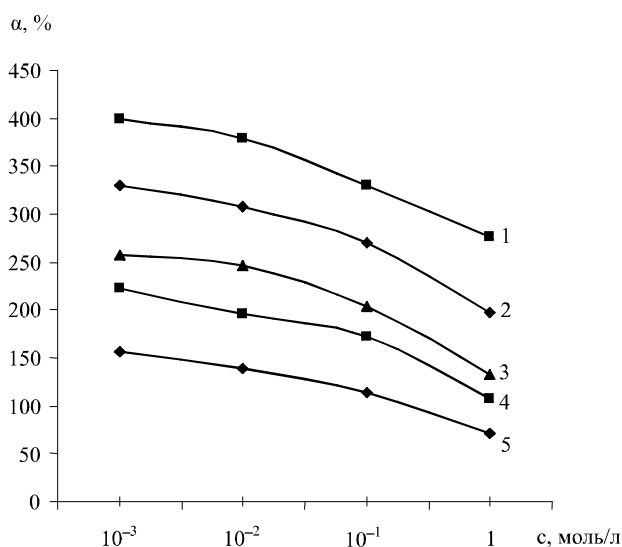


Рис. 3. Влияние  $\text{CaCl}_2$  на набухание гелей на основе сополимера НПС–АК, мол. %: 1 — 9,8:90,2; 2 — 14,4:85,4; 3 — 23,8:76,2; 4 — 42,4:57,6; 5 — 58,3:41,7

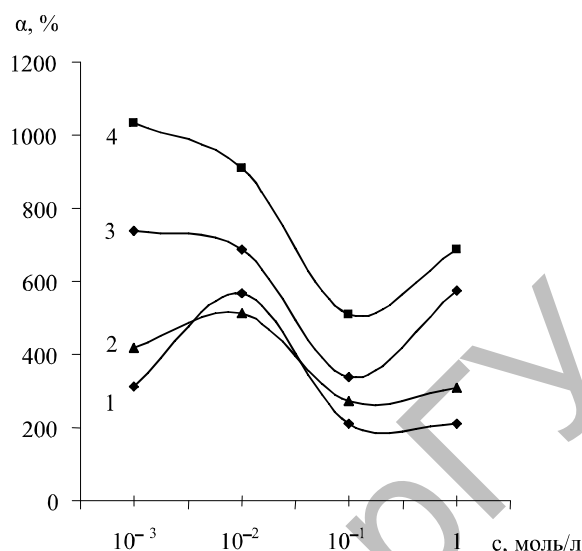


Рис. 4. Влияние моновалентной соли  $\text{CaCl}_2$  на набухание гидрогеля на основе терполимера НПС–АА–АК, мол. %: 1 — 17,4:13,2:69,4; 2 — 16,1:31,6:52,3; 3 — 13,8:54,2:32,0; 4 — 16,8:72,8:10,4

Таким образом, изменяя природу сомономера, можно получать гидрогели, способные набухать или коллапсировать в присутствии низкомолекулярных солей, а варьируя соотношения звеньев сомономеров, можно регулировать интервалы набухания и сжатия полимерных сеток.

#### References

1. Bagdasarian H.S. The theory of radical polymerization. — M.: AS of USSR, 1966. — 284 p.
2. Gladyshev G.P. The polymerization of vinyl monomers. — Almaty: AS of KazSSR, 1964. — 320 p.
3. Zilberman E.N., Abramova L.I. et al. The terpolymerization of «special» systems // High molecular compounds. — 1984. — Vol. 26. — № 7. — P. 1365–1368.
4. Benig V. Unsaturated polyesters: the structure and properties / Translated from English. Ed. by L.N.Sedova. — M.: Chimia, 1968.
5. Innovational patent № 31799/02 / Burkeev M.Zh., Tazhbayev Y.M. et al. Method of obtaining unsaturated polyester tar from maleic acid and ethylene glycol // Publ. 26.12.2008.
6. Lurie Yu.Yu. Reference book on analytical chemistry. — M., 1979. — P. 480.
7. Khokhlov A.R., Makhaeva E.E. et al. // Macromol. Symp. — 1994. — Vol. 87. — № 1. — P. 69–91.
8. Phillippova O.Y. «Responsive» polymeric gels // High molecular compounds. Series C. — 2000. — Vol. 42. — P. 2328–2352.