

Влияние низкомолекулярных солей на набухание гидрогелей на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и виниловых мономеров

Influence of low molecular salts on swelling of hydrogels on the base of unsaturated polyester resin and vinyl monomers

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

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: guls_b@mail.ru);

²Эйнховенский технологический университет, Нидерланды

Мақалада моновалентті және бивалентті тұздардың қанықпаған полиэфирлі шайырлардың акрил қышқылы мен акриламид негізіндегі сополимерлердің ісінуіне ықпалы қарастырылған. Берілген сополимер төмен молекулалы тұздар қатысында жоғары сезімталдық көрсететіні анықталды. Зерттеу нәтижелері төмен молекулалық тұздардың қатысында қанықпаған полиэфирлі шайырлардың акрил қышқылымен сополимерлерінің коллапсқа ұшырайтынын, ал олардың акриламид пен сополимерлерінің ісінетінін көрсетті. Сомономерлердің буын қатынастарын өзгерте отырып, ісіну аралығын және полимерлі торлардың сығылуын реттеуге болатыны анықталған.

The article deals with the influence of monovalent and bivalent salts on swelling of copolymers on the base of unsaturated polyester resin with acrylic acid and acrylamide. It was revealed that the given copolymers show high sensitivity to the presence of low molecular salts. The results of the investigation show that in the presence of low molecular salts copolymers on the basis of unsaturated polyesters resin with acrylic acid undergo collap and with acrilamide they swell. It is shown that it is possible to adjust the intervals of swelling and collaps of the polimer networks by varying the ratio of section of comonomers.

В последние годы внимание исследователей, работающих в области химии полимеров, привлекают полимерные гидрогели, представляющие собой полимерную сетку, абсорбировавшую в себя значительное количество растворителя. Они могут быть как природного происхождения, так и синтетического [1].

В настоящее время в повседневной жизни появилось много новых полимерных материалов, которые, благодаря комплексу ценных физико-химических свойств, нашли широкое применение в различных областях медицины, сельского хозяйства, биотехнологии, электроники, а также в быту [2].

К одним из перспективных исходных реагентов, применяющихся для получения гидрогелей, относятся сополимеры ненасыщенных полиэфирных смол с виниловыми мономерами. Полиэфирные ненасыщенные смолы представляют собой терморезактивные полимеры, имеющие реакционную группу $-\text{CH}=\text{CH}-$. Наибольшее применение нашли ненасыщенные полиэфирные смолы, получаемые поликонденсацией ненасыщенных дикарбоновых кислот с многоатомными спиртами. В отличие от других терморезактивных полимеров, ненасыщенные полиэфирные смолы способны отверждаться с виниловыми мономерами при комнатной температуре или сравнительно невысокой температуре практически без выделения каких-либо побочных продуктов, что позволяет изготавливать из них изделия при низких давлениях. При сополимеризации виниловых мономеров образуются сетчатые, неплавкие и нерастворимые продукты, имеющие хорошие физико-механические и химические свойства [3]. Это послужило стимулом к интенсивному промышленному применению ненасыщенных полиэфиров.

С целью исследования свойств новых влагосорбентов нами изучено влияние моновалентной соли NaCl и бивалентной соли CaCl_2 на набухание сополимеров ненасыщенной полиэфирной смолы (НПС) с акриловой кислотой (АК) и акриламидом (АА).

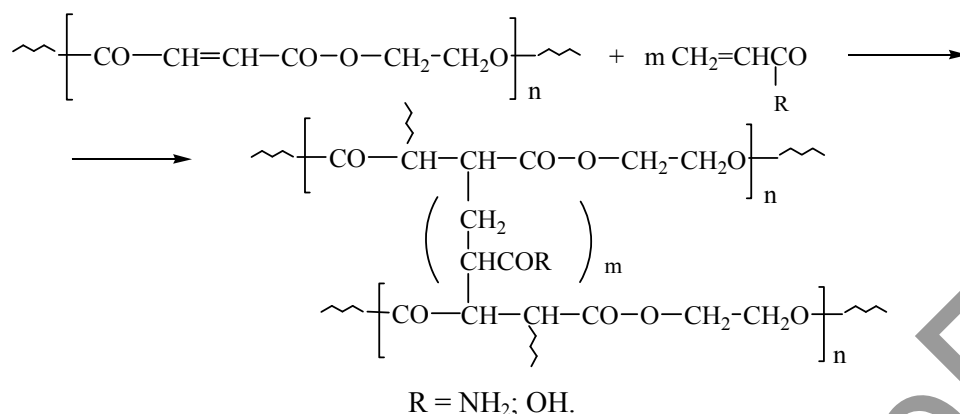
Экспериментальная часть

Материалы. Соплимеры на основе НПС с АК при исходных массовых соотношениях (мас. %): 10:90; 15:85; 25:75; 40:60; 50:50 и НПС с АА 15:85; 25:75; 40:60; 50:50.

Синтез ненасыщенной полиэфирной смолы. НПС получена реакцией поликонденсации малеиновой кислоты и этиленгликоля при температуре 120–130 °С [4].

Синтез сополимеров. НПС–АК приволили в массе, НПС–АА — в растворе диоксана в присутствии инициатора $[\text{ДАК}] = 8 \text{ моль/м}^3$ при температуре 333 К. После окончания реакции

сополимеры промывали водой в течение двух недель, переносили в чашку Петри и высушивали в сушильном шкафу при пониженном давлении до постоянной массы при 313 К.



Определение равновесной степени набухания гидрогелей. Определяли гравиметрическим методом при разных значениях концентрации солей. Образцы гидрогелей выдерживали при заданном значении концентрации солей до достижения постоянной массы (равновесного набухания). Количество поглощенного раствора соли определяли по массе набухшего образца. Степень набухания геля α 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 [5], что в случае, если гель имеет полиэлектролитную природу, то с увеличением концентрации солей он коллапсирует.

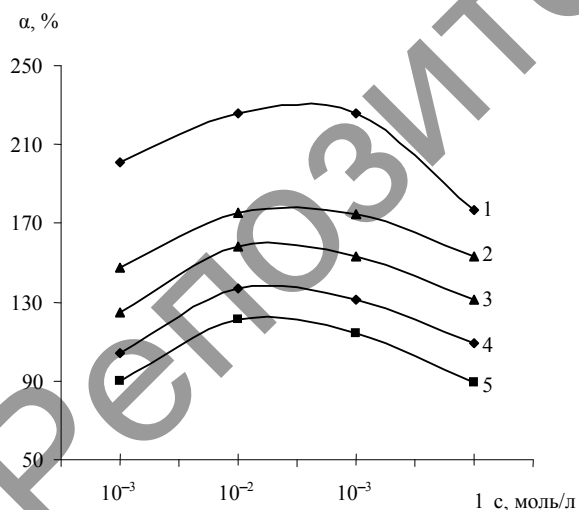


Рис. 1. Влияние концентрации NaCl на набухание гелей на основе НПС-АК (мас. %): 1 — 10:90; 2 — 15:85; 3 — 25:75; 4 — 40:60; 5 — 50:50

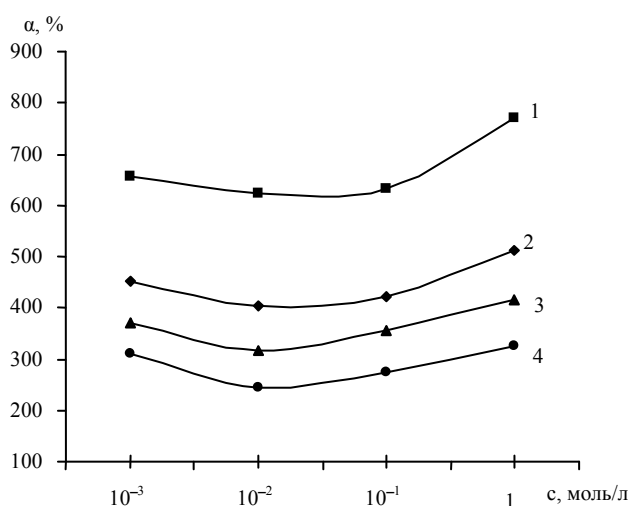


Рис. 2. Влияние концентрации NaCl на набухание гелей на основе НПС-АА (мас. %): 1 — 15:85; 2 — 25:75; 3 — 40:60; 4 — 50:50

Поведение сополимера (рис. 1) с исходным массовым соотношением 10:90 мас. % до определенной концентрации соли (10^{-1}) носит полиэлектролитный характер и полимер находится в набухшем состоянии. При повышении концентрации 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. Для других соотношений сополимера наблюдается аналогичное поведение, 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 одноименно заряженных групп происходит при меньших концентрациях соли.

Иной характер кривой зависимости степени набухания от концентрации наблюдается при исследовании сополимеров НПС-АА (рис. 2). При добавлении во внешний раствор низкомолекулярной соли NaCl размер образца полимерной сетки уменьшается до некоторого минимального значения. На наш взгляд, такое поведение объясняется тем, что зависимость степени набухания сополимера НПС-АА от концентрации соли подчиняется полиамфолитному режиму. В результате гидролиза акриламидных звеньев образуются разноименно заряженные группы, возникает электростатическое притяжение, вызывающее сжатие гидрогеля. Введение в раствор электролита, в данном случае NaCl, приводит к экранированию электростатического притяжения разноименно заряженных групп. При определенной концентрации соли, когда аминные группы оказываются заэкранированными и при преобладающем содержании карбоксильных групп, под действием распирающего давления противоионов происходит резкое набухание геля. Такое поведение характерно для полиамфолитных гелей [1].

Согласно полученным результатам, на поведение гидрогелей к присутствию низкомолекулярных солей влияет соотношение мономерных звеньев в сополимерах. Так, с увеличением доли АА (рис. 2) в сополимерах увеличивается чувствительность гелей к добавкам солей и объемно-фазовый переход наблюдается при более высоких значениях концентраций соли. Это может быть обусловлено повышением разноименно заряженных групп, образованных в результате гидролиза акриламида, и подавление электростатического притяжения происходит при более высоких концентрациях.

В продолжение исследований нами рассмотрено влияние бивалентной соли CaCl₂ на поведение гидрогелей НПС с АК и АА. Гидрогели сополимеров НПС-АК (рис. 3) с увеличением концентрации соли претерпевают сжатие образцов. Контракция гелей при добавлении бивалентной соли происходит при гораздо меньшей концентрации, нежели в присутствии моновалентной соли.

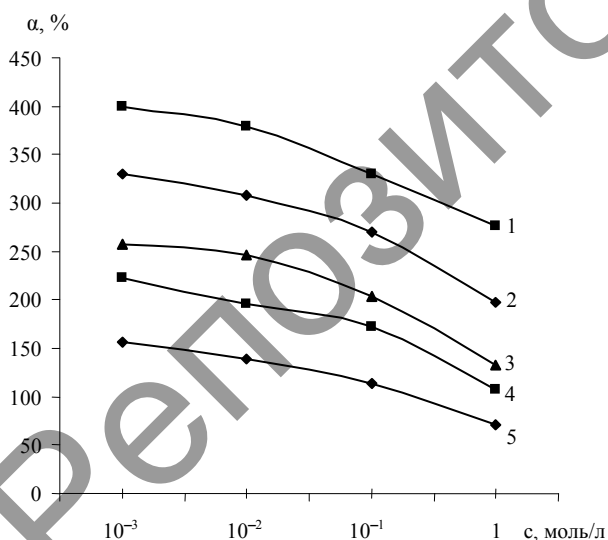


Рис. 3. Влияние CaCl₂ на набухание гелей на основе сополимера НПС-АК (мас. %): 1 — 10:90; 2 — 15:85; 3 — 25:75; 4 — 40:60; 5 — 50:50

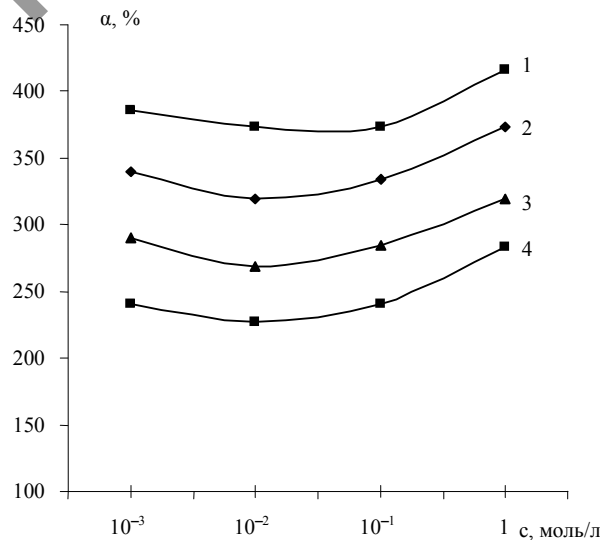


Рис. 4. Влияние CaCl₂ на набухание гелей на основе сополимера НПС-АА (мас. %): 1 — 15:85; 2 — 25:75; 3 — 40:60; 4 — 50:50

На рисунке 4 представлены экспериментальные данные по набуханию сополимера НПС-АА в присутствии бивалентной соли. Характер кривых зависимости набухания исследуемых сополимеров в присутствии CaCl₂ и NaCl одноподобен. Необходимо отметить, что увеличение сорбционной емкости гидрогелей наблюдается при гораздо меньших концентрациях бивалентной соли. Это может быть связано с рядом причин [6]. 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.

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. *Vassilevskaya V.V., Hoxhlov A.R.* About influence of low molecular salts on collapse charged polymeric nets // *Polym. Sci.* — 1986. — Vol. A.28. — № 2. — P. 316–320.
2. *Filippova O.E.* «Receptive» polymeric gels // *Polym. Sci.* — 2000. — Vol. S.42. — № 12. — P. 2328–2352.
3. *Brit. Pat. 32. № 2. 29.34. Parkyn B.* // 1959.
4. *Innovational patent 31799/02. / Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M. et al.* Method of obtaining of unsaturated polyester resin from maleic acid and ethylene glycol // 26.12.2008.
5. *Ohmine I., Tanaka T.* // *J. Chem. Phys.* — 1982. — Vol. 77. — № 11. — P. 5725.
6. *Ricka J., Tanaka T.* // *Macromolecules.* — 1984. — Vol. 17. — № 12. — P. 2916.