

Влияние pH среды на набухание терполимеров на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с акриловой кислотой и акриламидом

Influence of pH on swelling of terpolymers on the basis of unsaturated polyester resin with acrylic acid and acrylamide

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

¹Эйнховенский технологический университет, Нидерланды;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: guls_b@mail.ru)

Мақалада қанықпаған полиэфир шайырының акриламид және акрил қышқылымен үштік полимерлерінің ісінуіне pH ортаның әсері қарастырылған. Акриламид үлесінің артуымен зерттелініп отырған гелдердің сорбциялық сыймдылығы артатындығы көрсетілген. Акрил қышқылының мөлшері басым сополимерлер қарсы иондардың осмотық қысымының азаюы салдарынан бейтарап ортаға жақын мәнде коллапсқа ұшырайды. Зерттелген үштік сополимерлердің ылғалсіңіргіштігі қанықпаған полиэфир қышқылының акрил қышқылымен қос полимерлерінен үш есе артық екендігі байқалған.

The effect of medium pH on swelling of triple polymers on the basis of unsaturated polyester resin with acrylic acid and acrylamide is considered in this article. It was shown that sorptive property of studied gels increases with the increase of the content of acrylamide. Copolymers with higher content of acrylic acid collapse at pH meaning close to the neutral as osmotic pressure of counter ions decreases. It was established that water absorption ability of considered triple polymers exceeds to three degree the sorption capacity of copolymers on the basis of unsaturated polyester resin with acrylic acid.

На сегодняшний день сшитые полимерные гидрогели нейтральной или ионогенной природы с высоким термодинамическим сродством к воде вызывают огромный интерес. Потому как именно в гидрогелях крупномасштабное набухание как явление, типичное для полимеров, проявилось в наибольшей мере и во всем своем многообразии [1].

Очень важной с точки зрения перспективы оказалась способность гидрогелей повышать влагоемкость песков и песчаных почв и тем самым обеспечивать эффективное влагоснабжение растений в условиях дефицита влаги [2, 3].

В этой связи наиболее перспективными с точки зрения простоты получения и контроля поведения являются со- и терполимеры на основе ненасыщенной полиэфирной смолы (НПС) с акриламидом (АА) и акриловой кислотой (АК). НПС является гидрофобным мономером, который можно использовать при получении привитых материалов, гидрогелей и пространственно сшитых полимеров [4].

В литературе практически отсутствуют данные по исследованию влияния температуры, pH среды, добавления соли, поверхностно-активных веществ, линейных полимеров и т.д. на свойства терполимеров на основе ненасыщенных полиэфирных смол. В связи с этим нам представилось интересным исследование влияния pH среды на набухаемость терполимеров НПС–АА–АК с различным исходным массовым составом.

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/м³ 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. Равновесную степень набухания гидрогелей в воде, в кислых и щелочных водных растворах измеряли гравиметрически. Исходные значения pH растворов варьировали от 3 до 9. Значения pH задавали буферными растворами [7]. Образцы гидрогеля выдерживали в жидкости до достижения постоянной массы (равновесного набухания). Количество поглощенной жидкости 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

Проведенные нами исследования показали, что полимеры с наибольшим содержанием АК ведут себя как полиэлектролитные гели, полимеры же с максимальным содержанием АА — как полиамфолитные.

На рисунке 1 приведена зависимость набухания гидрогелей на основе НПС–АА–АК от изменения pH среды. Согласно экспериментальным данным, с увеличением массовой доли АА в составе терполимеров их водопоглощающая способность увеличивается. На наш взгляд, это может определяться балансом между упругой энергией полимерных цепей и осмотическим давлением противоионов. Также из рисунка видно, что полимеры с содержанием АК 69,4 мас. % при значениях pH от 3 до 6 и с содержанием АК 52,3 мас. % при pH от 3 до 5 находятся в наиболее сконденсированном состоянии. С приближением значения pH к щелочной среде наблюдается увеличение объемов поглощаемой жидкости указанными образцами. Максимальные значения набухаемости рассматриваемых тройных полимеров достигаются при значениях pH 8 и 9 соответственно. На наш взгляд, основополагающим фактором, влияющим на набухание данных образцов, является электростатическое отталкивание одноименно заряженных COO^- кислотных групп. С возрастанием содержания акриловой кислоты в сополимере увеличивается содержание карбоксильных групп, способных гидролизироваться, образуя максимальное количество COO^- ионов, создающих «распирающее» осмотическое давление, т.е. набухание. При меньших значениях pH из-за избытка ионов водорода диссоциация кислотных групп подавлена, чем и можно объяснить наименьшие значения набухания, подщелачивание же раствора ведет к росту степени равновесного набухания.

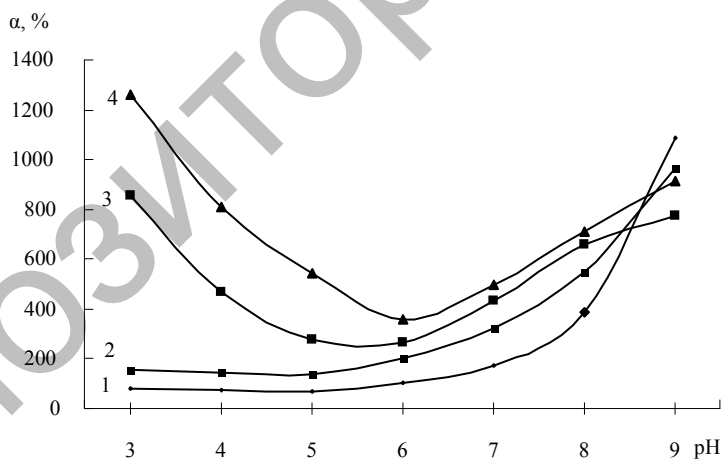


Рис. 1. Влияние pH среды на набухание гидрогеля на основе терполимера НПС–АА–АК, мас. %: 1 — 17,4:13,2:69,4; 2 — 16,1:31,6:52,3; 3 — 13,8:54,2:32,0; 4 — 16,8:72,8:10,4

Сополимеры НПС–АА–АК состава 17,4:13,2:69,4 и 16,1:31,6:52,3 мас. % ведут себя как типичные полиамфолиты, так как максимально увеличивают свои размеры в кислой области, а область pH, соответствующая минимальной сорбционной емкости гидрогеля, смещается в более щелочную сторону. На наш взгляд, минимум на кривой зависимости степени набухания рассматриваемых полимеров от pH можно объяснить как уменьшением осмотического давления противоионов, так и кулоновским притяжением противоположно заряженных звеньев, поскольку роль противоионов в набухании гидрогелей была признана давно [7]. Смещение значения наименьшей набухаемости может быть объяснено частичным гидролизом акриламидных звеньев: как известно, даже небольшая доля гидролизованых акриламидных групп способна оказать существенное влияние на ход процесса [8].

Для тройных полимеров НПС–АА–АК 13,8:54,2:32,0 и 16,8:72,8:10,4 мас. % при значении pH, близком к 6, наблюдается максимальное сжатие образцов, где предположительно число положительно и отрицательно заряженных звеньев достигло эквимольного соотношения (изоэлектрическая точка). Такого рода контракция гелей ранее наблюдалась в [9].

Ранее [10] нами было исследовано влияние pH среды на набухание двойных сополимеров НПС–АА и НПС–АК. Из экспериментальных данных следует, что, по сравнению с сополимерами НПС–АК и НПС–АА, терполимеры обладают большей водопоглощающей способностью.

Так, набухаемость терполимера с содержанием АК 70 мас. % в исходной мономерной смеси почти в три раза превышает водопоглощаемость сополимера НПС–АК с содержанием АК 75 мас. % в исходной мономерной смеси. По-видимому, это обусловлено присутствием АА в составе сополимера, который, гидролизуясь, может давать дополнительные звенья акриловой кислоты. Вследствие этого количество одноименно заряженных карбоксильных групп, порождающих взаимотталкивание, возрастает, что, на наш взгляд, связано со вкладом ионного компонента (АК).

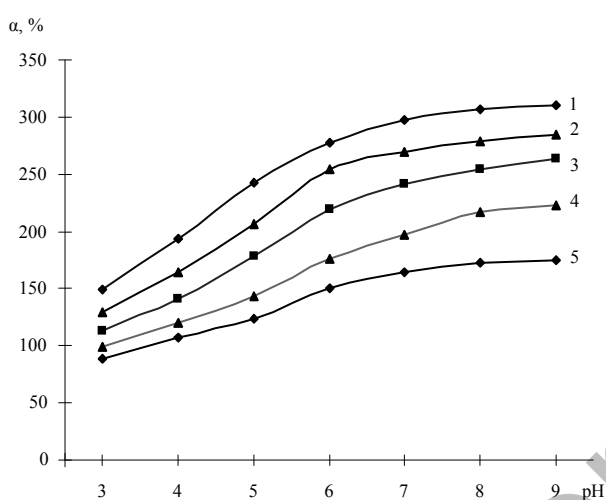


Рис. 2. Влияние pH среды на набухание гидрогеля на основе сополимера НПС с АК. НПС–АК, мас. %: 1 — 9,8:90,2; 2 — 16,4:83,6; 3 — 23,8:76,2; 4 — 42,4:57,6; 5 — 58,3:41,7

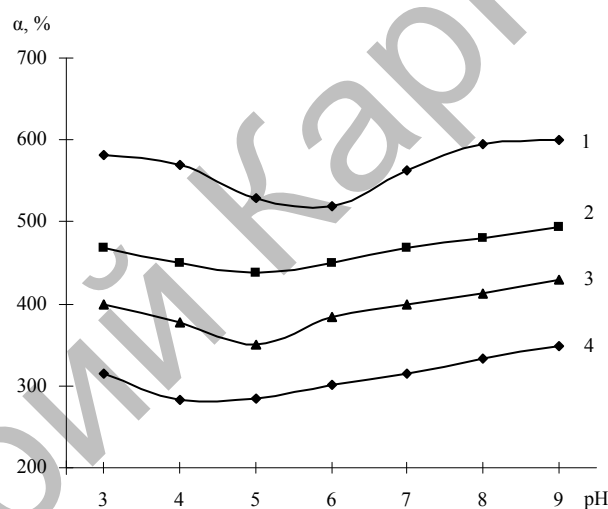


Рис. 3. Влияние pH среды на набухание гидрогеля на основе сополимера НПС с АА. НПС–АА, мас. %: 1 — 18,3:81,7; 2 — 28,3:71,7; 3 — 34,6:65,4; 4 — 58,1:49,9

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о принципиальных возможностях практического использования исследуемых сильнонабухающих терполимеров на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с виниловыми мономерами в новых технологиях растениеводства, изделиях санитарного назначения, в биомедицине и т.д. Изучение зависимости степени набухания от состава со- и терполимеров позволяет регулировать набухающее поведение гидрогелей более эффективно.

References

1. *Phillippova O.E.* «Responsive» polymeric gels // High molecular compounds. Series C. — 2000. — Vol. 42. — P. 2328–2352.
2. *Kazanskiy K.S.* Strongly-swelling polymeric hydrogels are novel liquid-retaining soil additives // Bulletin of agricultural science. — 1988. — № 4. — P. 125.
3. *Kazanskiy K.S.* Strongly-swelling polymeric hydrogels for plant cultivation // Bulletin of agricultural science. — 1990. — № 12. — P. 164.
4. *Benig V.* Unsaturated polyesters: the structure and properties. Translated from English / Ed. by L.N.Sedova. — M.: Chimia, 1968.
5. Innovative 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. *Dubrovskii S.A., Kazanskiy V.S.* Thermodynamic bases of the use of strongly-swelling hydrogels as water-absorbents. // High molecular compounds. — 1993. — Vol. A.35. — № 10. — P. 1712–1719.
7. *Lurie Yu.Yu.* Reference book on analytical chemistry. — M., 1979. — P. 480.
8. *Tanaka T.* Collapse of gels and the critical end point // Phys. Rev. Lett. — 1978. — Vol. 40. — № 12. — P. 820–823.

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

¹Эйндховенский технологический университет, Нидерланды;

²Карагандинский 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-