

Е.М.Тажбаев¹, М.Ж.Буркеев¹, Т.С.Жумагалиева¹, А.Т.Кажмуратова¹,
А.К.Ковалева¹, С.Д.Фазылов², Г.К.Кудайберген²

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

²Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда

E-mail: cherry-girl1899@mail.ru

Синтез и исследование свойств сополимеров на основе дивинилового эфира диэтиленгликоля с акриловой кислотой

В статье представлены результаты синтеза и исследования свойств полимерных гидрогелей на основе сополимеров дивинилового эфира диэтиленгликоля с акриловой кислотой. Определены составы полученных сополимеров. Установлено, что полученные сополимеры имеют сетчатую структуру и являются хорошими влагоабсорбентами. Исследовано влияние различных факторов на поведение набухших в растворителе полимерных гидрогелей. Полученные результаты указывают на то, что синтезированные сополимеры проявляют высокую чувствительность к изменениям внешней среды (температуре, значениям pH среды, ионной силе раствора и природе растворителя) и являются перспективными полимерными материалами в качестве матриц для иммобилизации наночастиц металлов.

Ключевые слова: сополимер, гидрогель, гель, дивиниловый эфир диэтиленгликоля, акриловая кислота, набухание, коллапс, нанокатализаторы, полимер-металлические композиции.

В связи с бурным развитием в последнее десятилетие нанотехнологии практический интерес стали представлять разработки новых методов получения ультрадисперсных частиц металлов, в частности, для получения эффективных катализаторов. Так, актуальным является вопрос получения полимер-металлических композиций, включающих малые частицы металла. О перспективности применения каталитически активных металлокомплексов, закрепленных на полимерных носителях, в решении важных проблем химической и нефтехимической отрасли отмечено во многих работах [1–3]. Таким каталитическим комплексам присуще свойство гетерогенных аналогов, которое заключается в простоте отделения катализатора от продуктов реакции [1–3], другой особенностью гель-иммобилизованных комплексов является возможность контролирования процесса катализа путем регулирования набухания полимерного геля. Также важным с практической точки зрения свойством данных композиций является стабилизирующее действие полимерной матрицы, предохраняющей частицы металла от агрегации и окисления в течение длительного времени.

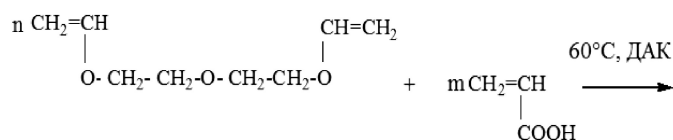
В настоящее время среди большого разнообразия полимеров особо выделяется группа гидрогелей — гидрофильных слабосшитых полимеров, которые могут, набухая, увеличивать свой размер в сотни, тысячи раз и способны реагировать на незначительные изменения внешней среды, регулирование факторов которой позволяет относительно свободно и обратимо модифицировать размеры гидрогелей в десятки и сотни раз, что открывает широкие перспективы в целях их практического использования.

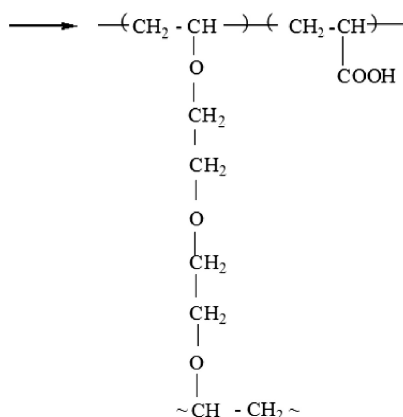
На основании изложенного выше нам показалось интересным рассмотреть возможность получения полимер-металлических композиций путем восстановления Ni (II) в среде набухшего в воде сополимера, в частности, дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДЭДЭГ) и акриловой кислоты (АК).

Известно, что акриловые мономеры обладают высокой активностью в радикальных процессах полимеризации с мономерами почти всех типов, даже с мономерами, гомополимеризация которых трудно осуществима, что важно для развития теории радикальной полимеризации. Кроме того, полимеры на основе акриловых мономеров обладают рядом ценных свойств (прозрачностью, блеском, стойкостью к старению, высокой адгезией и т.д.), что позволяет их использовать в различных областях.

В качестве структурообразующего мономера рассмотрен дивиниловый эфир диэтиленгликоля.

Общая схема сополимеризации может быть представлена в следующем виде [4, 5]:





Реакция радикальной сополимеризации ДЭДЭГ с АК была осуществлена в массе при температуре 333 К при исходных мольных соотношениях сомономеров, равных 5:95, 10:90 и 25:75 мол.%.

В качестве инициатора радикальной полимеризации использовался динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК).

В результате сополимеризации были получены нерастворимые полимеры сетчатой структуры. Состав сополимеров определяли потенциометрически. Экспериментальные данные по сополимеризации ДЭДЭГ с АК приведены ниже в таблице 1. Так, при всех исследуемых соотношениях исходных сомономеров состав сополимера обогащен звеньями акриловой кислоты. Состав сополимеров существенно зависит от исходного соотношения мономеров.

Т а б л и ц а 1

Сополимеризация ДЭДЭГ (M_1) и АК (M_2) в массе. $[I] = 8 \text{ моль/м}^3$, $T = 333 \text{ К}$

Исходное соотношение, мол.%		Состав сополимера, мол.%		Выход, %	α , г/г
M_1	M_2	m_1	m_2		
4,8	95,2	1,2	98,8	80,4	53,1
9,6	90,4	4,8	95,2	71,5	136,7
25,7	74,3	16,5	83,5	68,8	85,9

Более наглядно эту зависимость демонстрирует диаграмма состава (рис. 1).

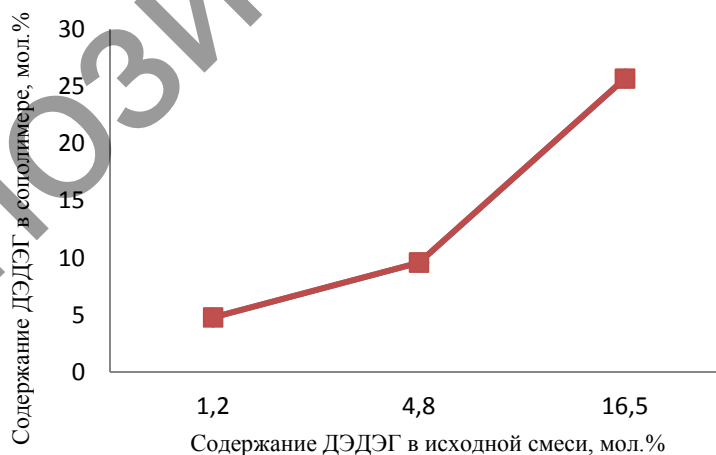


Рисунок 1. Кривая состава сополимера ДЭДЭГ–АК

На основании состава сополимеров с использованием интегрального уравнения Майо-Льюиса найдены константы сополимеризации: $r_1 = 0,8$; $r_2 = 4,0$, а также такие показатели, как фактор активности (Q) и полярность (e) (табл. 2).

Константы и параметры сополимеризации ДЭДЭГ (M_1) с АК (M_2)

r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	Q_1	e_1	Q_2	e_2
0,8	4,0	3,2	1,25	0,25	0,62	-0,31	1,15	0,77

Величина относительной активности r_1 меньше единицы ($r_1 = 0,8$) может свидетельствовать о том, что макрорадикал, оканчивающийся звеном ДЭДЭГ, более активно взаимодействует с «чужим» мономером или радикалом, чем со «своим». Величина $1/r_1 > 1$ указывает на большую активность макрорадикала ДЭДЭГ при присоединении к нему звеньев акриловой кислоты. Макрорадикал, оканчивающийся звеном АК ($r_2 > 1$), легче взаимодействует со своим радикалом или мономером.

Величина параметра Q_1 ниже, чем Q_2 является подтверждением того, что степень сопряженности двойной связи в молекуле ДЭДЭГ ниже, чем в мономере АК с заместителем.

Экспериментальные данные также указывают на увеличение выхода сополимера с увеличением содержания акриловой кислоты в составе исходной смеси. Как видно из таблицы 1, выход и степень набухания в воде зависят от количества акриловой кислоты в составе сополимера. Графически это представлено на рисунке 2.

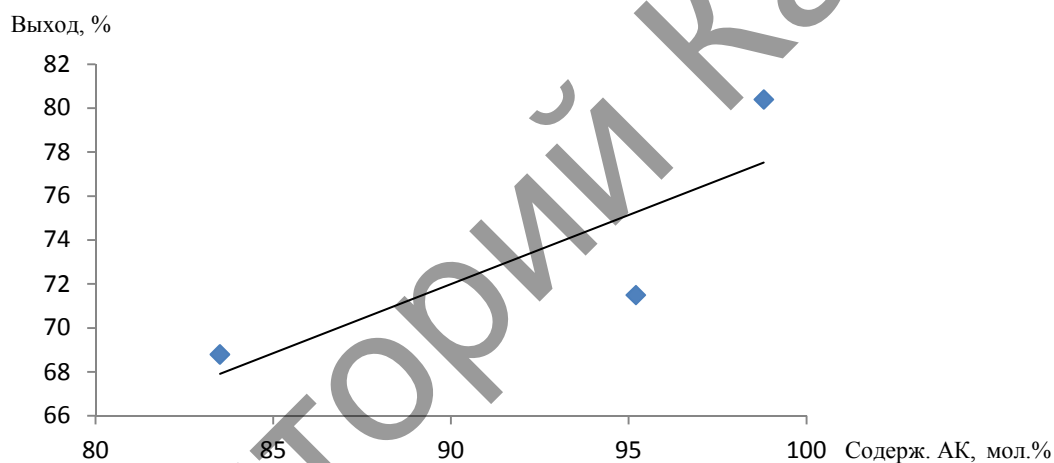


Рисунок 2. Зависимость выхода сополимера от содержания акриловой кислоты в сополимере

Полученные сополимеры хорошо набухают, но не растворяются в воде. Установлено, что максимальная степень набухания полученных сополимеров наблюдается для состава с соотношением сомономеров ДЭДЭГ–АК, равным 9,6:90,4 мол.%. По-видимому, это обусловлено оптимальной плотностью сетки и гидрофильно-гидрофобными свойствами звеньев сополимеров (рис. 3).

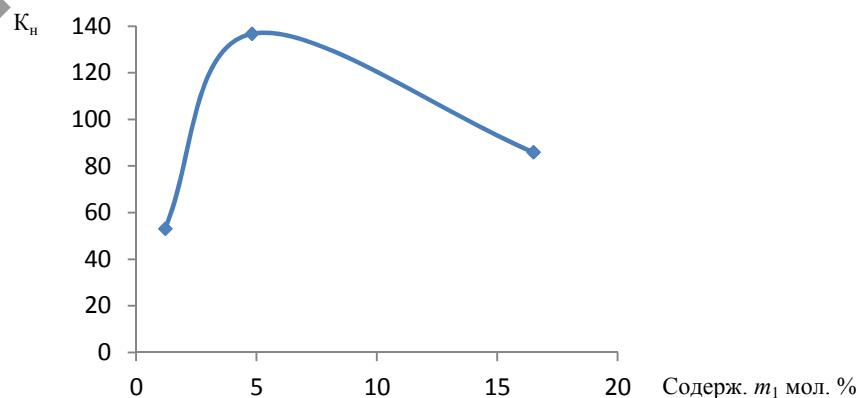


Рисунок 3. Зависимость степени набухания от содержания ДЭДЭГ в сополимере

Исследование влияния различных факторов на набухающую способность полученных гидрогелей показало их высокую чувствительность к изменениям внешней среды. Так, было установлено, что повышение температуры в интервале от 20 до 45 °С приводит к значительному набуханию сополимеров ДЭДЭГ–АК. Степень набухания возрастает в 2–2,5 раза. Большое влияние на набухание также оказывает кислотность среды. Повышение значений рН с 3 до 9 приводит к увеличению объема гидрогелей более чем в 2,5 раза. Присутствие моно- и бивалентной солей в растворе, напротив, приводит к коллапсу гидрогелей. Набухающая способность сополимеров ДЭДЭГ–АК снижается в 2 раза при возрастании доли низкомолекулярной соли в растворе с 10^{-3} до 1 моль/л. Подавляющее действие на набухание сополимеров оказывает добавление в среду органического растворителя. Так, при добавлении ДМСО, ДМФА и этанола объем геля уменьшается более чем в 9 раз. Таким образом, полученные гидрогели на основе ДЭДЭГ с АК весьма чувствительны к изменениям внешней среды, что является перспективным в плане их практического применения.

Далее сополимеры ДЭДЭГ с АК испытаны в качестве матриц для получения ультрамелких частиц Ni. Так, предварительно набухший в водном растворе соли Ni сополимер ДЭДЭГ–АК 9,6:90,4 мол. % помещали в раствор восстановителя. При этом было отмечено, что гидрогель приобретает зеленоватый оттенок. Электронно-микроскопные снимки указывают на то, что в объеме геля образовались частицы Ni сферической формы. В дальнейшем эти полимер-металлические комплексы могут быть использованы в качестве нанокатализаторов в электрокаталитических реакциях.

Список литературы

- 1 *Бимендина Л.А., Яшкарлова М.Г., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А.* Полимерные комплексы (получение, применение, свойства). — Семипалатинск: Семипалатинский гос. ун-т, 2003. — 285 с.
- 2 *Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е.* Катализ полимерами. — Алма-Ата: Наука КазССР, 1988. — 184 с.
- 3 *Помогайло А.Д.* Катализ иммобилизованными комплексами. — М.: Наука, 1991. — 448 с.
- 4 *Курманалиев О.Ш., Шайхутдинов Е.М.* // Тез. докл. Республиканской научно-технической конференции по карбиду кальция и технологии на базе ацетилена. — Темиртау, 1969. — С. 52–53.
- 5 *Курманалиев О.Ш. и др.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. — 1969. — № 3. — С. 71–76.

Е.М.Тажбаев, М.Ж.Буркеев, Т.С.Жұмағалиева, А.Т.Қажмұратова,
А.К.Ковалева, С.Д.Фазылов, Г.К.Құдайберген

Диэтиленгликольдің дивинилді эфирі мен акрил қышқылының негізіндегі сополимерлерді синтездеу және зерттеу

Мақалада диэтиленгликольдің дивинил эфирінің акрил қышқылымен сополимерлерінің негізіндегі полимерлік гидрогельдерді синтездеу және қасиеттерін зерттеу нәтижелері қарастырылған. Алынған сополимерлердің құрамы анықталған, ол торланған құрылымды және жақсы ылғал сіңіргіш болып табылады. Ерітіндіде ісінген полимерлік гидрогельдерге әр түрлі факторлардың әсері зерттелген. Зерттеу нәтижелері синтезделген сополимерлер сыртқы ортаның өзгерісіне (температураға, ортаның рН мәніне, ерітіндінің иондық күшіне және еріткіштің табиғатына) жоғары сезімтал екенін көрсетті және металдардың нанобөлшектерін иммобильдеу үшін матрица ретінде қолдануға өзекті полимерлік материалдар болып табылады.

Е.М.Тажбаев, М.Ж.Буркеев, Т.С.Жұмағалиева, А.Т.Қажмұратова,
А.К.Ковалева, С.Д.Фазылов, Г.К.Құдайберген

Synthesis and investigation of properties of copolymers on the basis of diethyleneglycol divinyl ether with acrylic acid

The results of synthesis and investigation of properties of polymeric hydrogels on the basis of copolymers diethyleneglycol divinyl ether with acrylic acid are presented in the article. The compositions of the copolymers obtained were determined. The copolymers obtained are established to possess a network structure and to be good hydroabsorbents. The influence of various factors on the behavior of the solvent swollen polymeric hydrogels is investigated. The results indicate that the copolymers synthesized exhibit a high sensitivity to

changes in the environment (temperature, pH values of the medium, ionic strength and nature of the solvent). Polymeric hydrogels obtained are perspective polymeric materials as matrixes for immobilization of metals nanoparticles.

References

- 1 Bimendina L.A., Yashkarova M.G., Kudaibergenov S.E., Bekturov A.E. *Polymeric complexes (reception, application, properties)*, Semipalatinsk: Semipalatinsk State University, 2003, 285 p.
- 2 Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E. *Polymers catalysis*, Alma-Ata: Nauka KazSSR, 1988, 184 p.
- 3 Pomogailo A.D. *Catalysis by immobilized complexes*, Moscow: Nauka, 1991, 448 p.
- 4 Kurmanaliyev O.Sh., Shaikhutdinov E.M. *Thesis rep. Republican scientific and technical conference on calcium carbide and technology on the basis of acetylene*, Temirtau, 1969, pp. 52–53.
- 5 Kurmanaliyev O.S. et al. *Izvestiya AN KazSSR. Chem. Series*, 1969, 3, pp. 71–76.

Репозиторий КАРГУ