

Министерство образования и науки Республики Казахстан
Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова

Создание технологий синтеза сополимеров полипропиленгликольмалеината с
метакриловой кислотой
специальность 050721 – «Химическая технология органических веществ»

Ибраева Л.Т.

КАРАГАНДА 2013

Перечень сокращений, условных обозначений символов, единиц и терминов

НПС – ненасыщенная полиэфирная смола;

МАК – метакриловая кислота;

ПГ – пропиленгликоль;

п-ПГМ – полипропиленгликольмалеинат;

ПЭ – полиэфир;

ЛКМ - лакокрасочные материалы;

КЧ – кислотное число;

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс;

ИК-спектр – инфракрасный спектр;

УФ-излучение – ультрафиолетовое излучение;

T_{кип.} – температура кипения;

T_{пл.} – температура плавления;

ДМФА – диметилформамид;

ДМСО – диметилсульфоксид.

Содержание

Введение

1. Литературный обзор

1.1 Ненасыщенные полиэфирные смолы: основные понятия, состояние и перспективы развития

1.2 Методы получения ненасыщенных полиэфирных смол, синтез и структура полиэфиров

1.2.1 Синтез полиэфиров

1.2.2 Побочные реакции при получении ненасыщенных полиэфиров

1.3 Гидрогели: свойства, применение

1.3.1 Общие сведения о гидрогелях

1.3.2 Некоторые области применения гидрогелей

2. Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества

2.1.1 Синтез мономеров

2.1.2 Определение кислотного числа полимера

2.1.3 Определение молекулярной массы полимера п-ПГМ нефелометрическим методом (методом светорассеяния)

2.1.4 Очистка сомономеров и растворителей

2.2 Методика проведения эксперимента

2.2.1 Синтез сополимеров

2.2.2 Определение состава сополимеров

2.3 Физико-химические методы исследования сополимеров

2.3.1 Исследование набухания

2.3.2 Исследование набухания сополимеров при различных условиях

3. Результаты и их обсуждение

Заключение

Список использованной литературы

Приложения

Введение

В течение сравнительно короткого времени полимеры и композиты вытеснили традиционно применяемые нами материалы. Это связано с рядом улучшенных свойств, в которых главными можно назвать стойкость ко многим внешним раздражителям, таким как кислоты, щелочи, ударные нагрузки и др. наряду с малым весом и дешевизной. Поэтому современную эпоху смело можно назвать веком полимеров и композиционных материалов. Данная дипломная работа посвящена полимерам, занимающим значительную роль среди выпускаемых на сегодняшний день изготавливаемых изделий полимерной промышленности - ненасыщенным полиэфирным смолам. Масштабность производства данных полиэфиров увеличивается с каждым годом, видоизменяются и расширяются формы выпуска и область применения. Это можно подтвердить, проанализировав рынок выпуска и поставок НПС за последнее десятилетие в различных странах, в том числе и Казахстане. Анализ проведенной работы показал, что спрос на ненасыщенные полиэфирные смолы за последнее десятилетие увеличился. НПС наиболее широко используются в сфере изготовления композиционных материалов, включающим свыше 70% всех термореактивных смол (остальные – фенольные, эпоксидные, полиуретаны), также для производства ЛКМ. Ведущими мировыми производителями полиэфирных смол являются компании AOC Resins, Ashland Composite Polymers, DSM Resins, Reichold, Scott Bader, Total. Мировой спрос НПС в определенной степени сконцентрирован. На долю трех ведущих производителей на Северо-Американском рынке приходится 75% мощностей. В западной Европе наблюдается концентрация – четыре производителя сосредоточили 65% мощностей, в Японии пять производителей имеют 85% мощностей. Тем не менее выпуск серий ненасыщенных полиэфирных смол колеблется время от времени, что связано с общими экономическими условиями страны, однако замена традиционных материалов продолжает расти. Спрос на полиэфирные

смолы увеличивается одновременно с ростом в строительстве, и в сфере антикоррозионной обработки (трубы, цистерны). Так Казахстан основан базируется на выпуске стеклопластиков для нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Стеклопластик на сегодняшний день является альтернативой нержавеющей стали, так и полиэтилену по причине высокой ремонтпригодности и приемлемой стоимости.

Причиной такого распространения НПС видимо является универсальность материала, что вызвано особыми свойствами, которые ценятся для крупнотоннажного производства. Из них прежде стоит отметить простоту технологии изготовления изделий, безопасность и, что немаловажно, дешевизну процесса. Ненасыщенные полиэфирные смолы благодаря низкой вязкости отверждаются при комнатной температуре, процесс может проводиться при низком давлении и не выделять летучих продуктов, что позволяет вести процесс без применения сложных технологий и оборудования. Это дало возможности для широкого производства изделий из НПС и использования их в большом спектре изготавливаемых материалов. Они находят применения практически во всех отраслях хозяйства: строительстве, авиации, судостроении, автомобилестроении и вагоностроении, химической электротехнической промышленности, используются при изготовлении мебели, спортивных товаров и предметов искусства, изделия, применяемые в медицине при протезировании, для изготовления моделей различных органов, закрытии костных дефектов и других целей. Также благодаря перечисленным свойствам ненасыщенные полиэфирные смолы используют в качестве лакокрасочных материалов. Ненасыщенными полиэфирными называют как начальный продукт полиэтерификации дикарбоновых кислот с гликолями так и растворы данных олигоэфиров в ненасыщенных мономеров. Поэтому далее будет использоваться данный термин к применению к обоим представителям.

Сополимеризация ненасыщенных полиэфирных смол с ненасыщенными мономерами применяется для придания материалам новых

улучшенных свойств. Наиболее часто используемым мономером на сегодняшний день является стирол, который обладает определенными достоинствами и характеристиками, соответствующими определенным требованиям, но обладает также серьезными недостатками, а именно летучестью и токсичностью. Кроме стирола используют также метилметакрилат, винилтолуолы, олигоэфиракрилаты, акрилонитрил, диаллилфталат, триаллилциануарат.

С недавнего времени ненасыщенным полиэфирным смолам нашли совершенно новое применение в качестве полимерных гидрогелей. Благодаря своим удивительным свойствам их часто заслуженно называют «умными полимерными гидрогелями». Несмотря на новизну полимерные гидрогели прочно вошли в обиход и являются широко выпускаемым товаром. Мало кто знает, что так часто используемые нами в быту современные гигиенические изделия (гигиенические салфетки, мягкие стельки, принимающие форму стопы и т.д) имеют существование благодаря полимерным гелям, которые обладают способностью поглощать огромное количество воды по сравнению с исходным объемом геля: до 1000 г растворителя на 1 г сухого геля. Кроме того, они изменяют свои свойства при воздействии на них различных внешних условий (рН среды, температура, электрическое воздействие) Благодаря данным способностям полимерные гидрогели имеют хорошие перспективы применения в качестве различных манипуляторов (искусственных "мышцах") и датчиках, добавок для повышения влагоемкости почв и улучшения влагоснабжения растений, что особенно актуально в экстремально жарких странах и засушливых регионах. Анализ информации о состоянии полимерных гидрогелей в настоящее время показал, что данные системы имеют широкое применение во многих областях науки, техники, технологии, сельского хозяйства и медицины. Данная область науки, изучающая полимерные гели имеет широкие перспективы, существующие как в недалеком, так и в более отдаленном будущем. Но изучение этих «умных» полимеров стоит еще в начале пути и

ведутся активные исследования по разработке составов, синтезу с новыми веществами, поиску усовершенствованных свойств и новому применению полимерных гидрогелей. Несмотря на различные свойства гидрогелей и соответственных им разнообразных технологий, которые могут быть реализованы на их основе, можно выделить общий для них аспект. Гидрогели являются чувствительными к внешним изменениям или же другими словами - управляемыми, программируемыми. В то же время они являются «мягкими» системами, способными работать в различных искусственных и природных условиях, включая сложные живые организмы. А это значит, что в недалеком будущем гидрогели могут стать особенно перспективными материалами для целого ряда новых технических и биомедицинских решений.

Цель работы

Синтез новых сополимеров полипропиленгликольмалеината с метакриловой кислотой и исследование влияния различных факторов на их набухание.

В процессе выполнения работы были поставлены следующие задачи:

- сбор информации о ненасыщенных полиэфирных смолах, литературный обзор;
- разработка методики, подбор и расчет необходимых реагентов;
- выбор оборудования и условий реакций для проведения эксперимента;
- очистка исходных веществ;
- синтез полиэфирной смолы из малеиновой кислоты и 1,2 пропиленгликоля;
- сополимеризация полиэфирной смолы с метакриловой кислотой методом радикальной полимеризации при различных мольных соотношениях исходной смеси;
- проведение экспериментов по определению молекулярной массы, состава, структуры сополимеров и зависимости их набухания от различных

факторов.

- обсуждение и вывод по полученным результатам.

Актуальность работы

Во многих областях Казахстана каждый год наблюдаются потери урожая, происходящие вследствие засухи, эрозии почвы. Сополимеры на основе полипропиленгликольмалеината могут быть применены в сельском хозяйстве в качестве гидрогелей-суперабсорбентов, способных поглощать большое количество воды и поддерживать необходимую влажность в засушливых почвах, постепенно высвобождая абсорбированную в них воду. К сожалению производство полимерных гидрогелей не налажено в Казахстане и, в основном, приходят поставки из России и Китая. Поэтому разработка технологий получения и исследование грамотного применения полимерных гидрогелей является актуальным не только для всего мира, но и в частности для Казахстана.

Практическая ценность работы

- Разработаны технология получения и подобраны количественные составы сополимеров из ненасыщенной полиэфирной смолы и метакриловой кислоты в различных соотношениях.
- Показаны высокие влагосорбирующие свойства синтезированных сополимеров.

1. Литературный обзор

1.1 Ненасыщенные полиэфирные смолы: основные понятия, состояние и перспективы развития

Ненасыщенными полиэфирами называют гетеро- или же карбоцепные терморезистивные олигомеры, содержащие сложноэфирные группы и кратные углерод-углеродные связи. Наличие ненасыщенных связей в основных и боковых цепях макромолекул придает им способность к гомополимеризации или сополимеризации с образованием трехмерносшитых полимеров [1].

Изначально ненасыщенный олигоэфир представляет собой вязкое медоподобное вещество от светло-желтого до темно-коричневого цвета растворимое в некоторых органических растворителях. Характерной особенностью в структуре данных полиэфиров является наличие двойных связей в основной цепи, благодаря чему они обладают способностью к отверждению даже при комнатной температуре и сополимеризации с ненасыщенными мономерами. Их устойчивость заметно ухудшается при более высоких температурах, особенно при непосредственном воздействии высоких температур.

Ненасыщенные полиэфирные смолы обладают разнообразными свойствами. При комнатной температуре жидкие смолы стабильны в течение многих месяцев и даже лет, но при добавлении перекисного инициатора затвердевают за несколько минут. Отверждение происходит в результате реакции присоединения и превращения двойных связей в простые; при этом не образуется никаких побочных продуктов. В качестве присоединяющегося мономера чаще всего используют стирол. Он взаимодействует с реакционно-способными двойными связями полимерных цепей, сшивая их в прочную трехмерную структуру. Реакция отверждения проходит с выделением теплоты, которая в свою очередь способствует более полному протеканию процесса. Установлено, что обычно при отверждении смолы в реакцию

вступает около 90 % имеющихся в полимере двойных связей. Ненасыщенные полиэфирные смолы являются реактопластами: отвержденный полиэфир представляет собой прочный жесткий материал и обладает стойкостью к действию воды, бензина, масел, кислот и др., является отличным конструкционным материалом, обладающий хорошими механическими, электроизоляционными свойствами, высокой прочностью, твердостью, износостойкостью и высокой химической стойкостью.

Достоинством полиэфирных смол является их способность к отверждению не только при повышенной, но и при комнатной температуре, без выделения побочных продуктов; хорошие механические и электроизоляционные свойства в отвержденном состоянии; высокая стойкость к действию воды, кислот, бензина, масел и других сред. Данные смолы за счет наличия кратных связей в структуре имеют способность сополимеризоваться с виниловыми мономерами и продукты сополимеризации (отвержденные полиэфирные) превосходят гомополимеры по комплексу свойств.

Недостатком полиэфирных смол является их невысокая термостойкость и горючесть. Также часто применяемый в качестве растворителя стирол является токсичным и огнеопасным веществом. Но данные недостатки частично или полностью решают различными путями.

Первые признаки активного использования ненасыщенных полиэфиров в промышленности приходится на середину XX века. Сразу после внедрения в производство алкидных смол (1930) [2] стали появляться патенты на ЛКМ на основе ненасыщенных полиэфиров. Бредли вместе с Кропой и Джонстоном показали, что ненасыщенные полиэфирные становятся при «высыхании» неплавкими и нерастворимыми вследствие наличия в полиэфирных цепях двойных связей. Примерно в то же время было установлено, что скорость отверждения ненасыщенных полиэфиров увеличивается более чем в тридцать раз в присутствии ненасыщенных мономеров. Это открытие в 1941 г. привело к промышленному применению

ненасыщенных полиэфиров [3].

Электротехническая промышленность США, нуждавшаяся в хороших изоляционных материалах, была очень заинтересована в получении таких полиэфиров. Именно электротехническая промышленность США и Европы оказала сильное влияние на развитие производства многих пластических масс.

Начало второй мировой войны ускорило развитие исследований и промышленных работ в области полиэфиров. Фирме «United States Rubber Co.» принадлежит открытие усиливающего действия стекловолокна на пластмассы полиэфирного типа (1942 г.), которое послужило толчком к использованию ненасыщенных полиэфиров в крупном промышленном масштабе. Комбинации стекловолокна и полиэфирных смол обладали достаточной механической прочностью и хорошими электрическими свойствами. Использование усиленных стекловолокном полиэфирных смол для обтекателей антен носило, однако, узкоспециализированный характер и, следовательно, представляло ограниченный интерес. Большое внимание стали уделять литьевым характеристикам смол, поскольку предполагалось, что эти смолы могли бы использоваться в виде литых изделий. Теперь изготовители смол начали исследовать новые двухатомные спирты, насыщенные и ненасыщенные двухосновные кислоты и ненасыщенные мономеры. Производство литых изделий, в частности изделий для электротехнической промышленности, стало рассматриваться как важное направление в потреблении их продукции.

Сразу же после второй мировой войны производство заливочных смол стало развиваться очень быстро. Эти смолы широко использовались при изготовлении различных изделий: от небольших электротехнических деталей и рукояток ножей до биологических протезов и компаундов для электрооборудования.

К этому времени исследователи столкнулись с трудностями, связанными с усадкой и растрескиванием материалов в ходе полимеризации.

Поэтому, естественно, большое развитие получили работы по оценке и применению различных наполнителей. Вскоре были найдены наполнители, снижающие усадку, улучшающие внешний вид, повышающие механическую прочность, стойкость к растрескиванию, твердость, сопротивление истиранию и улучшающие электрические характеристики. Были подобраны также красители и пигменты, введение которых в полиэфирные смолы не влияло ни на ход отверждения, ни на свойства отвержденных продуктов.

Однако отвержденные полиэфирные смолы получались очень хрупкими. Необходимо было повысить их прочность и улучшить некоторые другие свойства. Это стимулировало разработку полиэфирных композиций, усиленных волокнами. Прежде всего были использованы измельченные волокна животного происхождения, при смешении которых со смолами, наполнителями и инициаторами получали пастообразные пресскомпозиции.

Эти первые композиции, примененные в Англии еще в 1947 г., не очень сильно отличались от современных прессматериалов, содержащих сизаль, стеклянное или асбестовое волокно. Удивительно, что в то время использование стеклянных волокон еще не получило широкого распространения, несмотря на их успешное применение в производстве стеклопластиков, предназначенных для изготовления обтекателей антенн.

Постепенно основные усилия исследователей все больше концентрировались на производстве слоистых материалов; в ходе работ были получены первые сведения об этих материалах.

Первые полиэфирные слоистые пластики, которые стали выпускать в промышленном масштабе в 1948 г., изготавливали на основе бумаги. К этому времени слоистые пластики, получаемые при высоких давлениях с использованием в качестве связующего фенольных и меламиновых смол, уже производились в сравнительно больших масштабах. Применяя полиэфирные связующие, можно было при низких давлениях получать слоистые пластики, конкурентоспособные с пластиками, получаемыми при высоких давлениях.

Основным достоинством стеклопластиков является их высокая

прочность. Первые корпуса лодок из полиэфирного стеклопластика были изготовлены еще в 1946 г., а различные поплавки для гидросамолетов и другие аналогичные изделия - в 1947 г. Однако эти первые попытки были еще очень далеки от использования армированных полиэфирных пластиков в промышленном масштабе. Вероятно, наиболее важным фактором, препятствующим их широкому внедрению, была высокая стоимость стекловолокна. Другой причиной было недостаточное количество сырья. Положение изменилось в 1948-1949 гг., когда начал сокращаться послевоенный сырьевой дефицит.

К концу 1949 г. армированные пластики, в том числе полиэфирные стеклопластики, прочно утвердились на рынке, а в 1952 г. начался бум. Из этих пластиков вначале изготавливали подносы, ящики, абажуры для ламп, плоские листы для электротехнической промышленности и волнистые листы для строительной индустрии. Быстрый рост производства стеклопластиков обуславливался в основном тем, что к 1952 г. исследования в области армирования «смола и технологии их переработки достигли такого развития, что стало возможным получение продукции, приемлемой как с точки зрения качества, так и стоимости.

Увеличилось использование ненасыщенных полиэфиров и в качестве пленкообразователей, прежде всего для мебельных ЛКМ. До конца 60-х гг. главной тенденцией в мебельной отрасли оставались прозрачные покрытия с закрытыми порами или цветные ЛКМ (полиэфирные лаки и покрытия, пригодные к шлифованию).

В связи с тем, что большую популярность у потребителей приобрели поверхности с открытыми порами и с имитацией натуральных пород дерева, а составы с закрытыми порами продолжали производить более дешевыми методами, доля ненасыщенных полиэфиров в сегменте мебельных ЛКМ стала сокращаться. Сегодня ненасыщенные ПЭ продолжают использовать для окраски фортепиано и для отделки приборной панели автомобилей (деревянные элементы внутренней отделки).

Наиболее широкое применение получили ненасыщенные олигоэфирные двух видов:

- олигоэфирмалеинаты;
- олигоэфиракрилаты.

Олигоэфирмалеинаты получают взаимодействием малеиновой и фумаровой кислот или их производных с алифатическими, реже арилалифатическими и алициклическими гликолями. Часто в сочетании с ароматическими, алициклическими и насыщенными алифатическими двухосновными кислотами, которые вводят для регулирования количества двойных связей в получаемом олигомере и получения конечного полимера с требуемыми свойствами.

Следует отметить, что в процессе синтеза олигомеров, который проводят при нагревании от 50 до 230 °С, происходит частичная или практически полная изомеризация малеинатных звеньев в фумаратные. Фумаратные двойные связи в 20-60 раз активнее малеинатных в реакциях отверждения и способствуют получению отвержденного полимера более высокого качества. Ненасыщенные олигоэфирные отверждают, сополимеризуя их с мономерами, служащими одновременно растворителями и отвердителями. На рис. 1 представлена краткая схема отверждения олигоэфирмалеинатов.

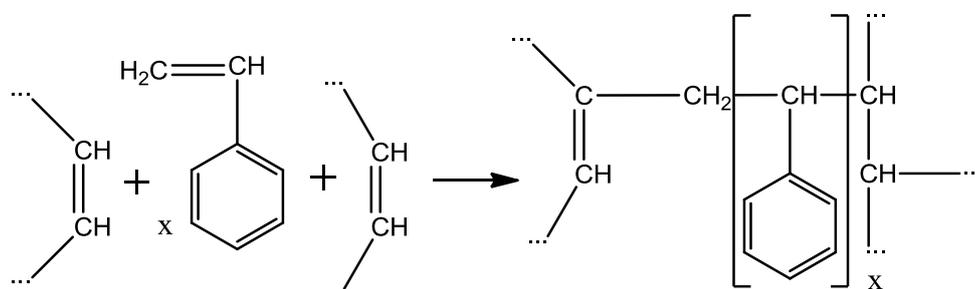


Рисунок 1 Схема отверждения олигоэфирмалеинатов в присутствии стирола

Олигоэфиракрилаты получают поликонденсацией многоатомных

спиртов, предельных алифатических дикарбоновых кислот и непредельных алифатических кислот акрилового ряда. Для синтеза этих олигомеров обычно используют двухатомные спирты (гликоли).

Олигоэфиракрилаты - олигомерные продукты поликонденсации многоатомных спиртов с ароматическими, алициклическими или насыщенными алифатическими двухосновными кислотами в присутствии ненасыщенных одноосновных кислот - метакриловой и акриловой. Представляют собой жидкие или низкоплавкие вещества с молекулярной массой 300-5000. Полимеризуясь в присутствии инициаторов радикальной полимеризации, они превращаются в неплавкие и нерастворимые полимеры трехмерного строения, которые в зависимости от химического строения исходного олигомера представляют собой твердые стеклообразные или эластичные материалы. Олигоэфиракрилаты способны к сополимеризации с различными мономерами (стирол, метилметакрилат и т. п.), а также с полиэфирмалеинатами.

Олигоэфиракрилаты имеют определенное преимущество перед олигоэфирмалеинатами: они способны к гомополимеризации, что позволяет готовить лаки и другие композиции на их основе без использования легколетучих и токсичных ненасыщенных мономеров.

Основным сырьем для получения ненасыщенных полиэфиров являются ненасыщенные кислоты (или их ангидриды) и гликоли.

В настоящее время чаще всего используют ангидрид малеиновой кислоты, который является носителем олефиновой двойной связи. В процессе этерификации цис-конфигурация малеинового ангидрида переходит в фумаровую транс-структуру. Это оказывается полезным в связи с большей реакционной способностью двойных связей фумарового фрагмента в реакции со стиролом. Таким образом, высокая степень изомеризации в транс-структуру является важным фактором при получении реакционноспособных полиэфирных смол [4]. Несмотря на высокую степень изомеризации малеинового ангидрида, которая достигает более 90 %, для получения

полиэфирных смол с повышенной реакционной способностью используют более дорогую фумаровую кислоту.

В качестве сореагента малеинового ангидрида часто применяют пропиленгликоль. Несмотря на меньшую стоимость этиленгликоля по сравнению со стоимостью пропиленгликоля, первый используется лишь для получения нескольких специальных смол. Это связано с плохой совместимостью полиэфиров на основе этиленгликоля со стиролом. Наибольшее применение в синтезе ненасыщенных полиэфиров нашли 1,2-ропилен-, этилен- и диэтиленгликоли. Строение гликоля существенно влияет на физические свойства олигомеров - совместимость с мономерами, температуру размягчения, склонность к кристаллизации и т.д. От длины цепи гликоля зависит степень ненасыщенности полиэфира и, следовательно, прочность, теплостойкость и деформируемость его сополимеров. Путем применения некоторых гликолей (аллиловый эфир глицерина, полиалкиленгликоли и т.п.) удается устранить ингибирующее действие кислорода воздуха на процесс отверждения полиэфира.

Таким образом, строение гликолей, как и модифицирующих кислот, определяет важнейшие свойства отвержденных и неотвержденных ненасыщенных полиэфиров. Иногда для достижения необходимого комплекса свойств в реакцию вводят несколько гликолей. В ряде случаев вместо гликолей используют окиси олефинов, главным образом окись пропилена.

Кроме ненасыщенных реагентов, придающих полиэфирам способность отверждаться, широко применяется насыщенные двухосновные кислоты, звенья которых не участвуют в процессе отверждения. Введением этих кислот в состав олигомеров модифицируют те или иные свойства продуктов. Данные кислоты получили название модифицирующие кислоты. Эти реагенты могут снижать стоимость продуктов (фталевого ангидрида), повышать совместимость полиэфиров с мономерами, уменьшать степень их ненасыщенности и тем самым варьировать технологические и механические

свойства, устранять поверхностную липкость (тетрагидрофталевая, хлор- и эндометилентетрагидрофталевая кислоты), повышать ударную прочность и деформируемость (адипиновая, себациновая и димеризованные жирные кислоты), придавать огнестойкость (хлорэндиковый, тетрахлор- и тетрабромфталевый ангидриды) и химическую стойкость (изофталевая кислота, аддукты малеинового ангидрида с диклопентадиеном и канифолью). Из модифицирующих кислотных реагентов наиболее распространены фталевый и хлорэндиковый ангидриды, адипиновая и изофталевая кислоты.

При сополимеризации ненасыщенных полиэфиров используют виниловые мономеры, прежде всего стирол и винилтолуол, а также эфиры акриловой кислоты. Стирол - наиболее часто встречающийся мономер, который используют в качестве растворителя в производстве полиэфиров. Такое распространение данный мономер получил благодаря его низкой цене, лучшей, в сравнении с другими мономерами, совместимостью с полиэфирными смолами, получению низковязких растворов, повышенной скоростью отверждения и хорошей водостойкостью. Но из-за токсичности, сравнительно высокой летучести, и низкой температуры кипения и вспышки стирол непригоден для использования самостоятельно в больших масштабах. Поэтому используют менее летучий α -метилстирол, характеризующийся также меньшей реакционной способностью, что позволяет использовать его в сочетании со стиролом для повышения стабильности готовых растворов полиэфиров при хранении. Моно- и дихлорстирол имеют более высокую температуру кипения, чем стирол, и используются при получении самозатухающих продуктов. Другой мономер с повышенной температурой кипения - винилтолуол, выпускаемый в виде смеси м - и п-изомеров, образует с полиэфирами высокорекционноспособные растворы, характеризующиеся повышенной скоростью отверждения и высокой температурой саморазогрева. Усадка таких полиэфиров меньше, а вязкость их растворов выше по сравнению со стиролсодержащими. Отвержденные продукты полиэфиров высоко распространены из-за хороших механических

и электроизоляционных свойств и водостойкости. Также используют дивинилбензол, сочетая его с некоторыми мономерами. Дивинилбензол с легкостью вступает в сополимеризацию с олигоэфирами и образует полимеры, характеризующиеся стойкостью к повышенным температурам, но при этом подвержены повышенной хрупкости. В качестве растворителей наиболее часто используют акриловую и метакриловую кислоты и их производные. Растворы, приготовленные из полиэфиров и метилметакрилата характеризуются низкой вязкостью и меньшим показателем преломления, чем стиролсодержащие, а в отвержденном состоянии - хорошей погодо- и светостойкостью. В качестве «сшивающих агентов» при отверждении полиэфирных смол акрилаты и метакрилаты не подходят для самостоятельного использования, вследствие образования сополимеров малой плотности сетки и худших физико-механических свойств. Поэтому их используют в сочетании со стиролом.

Полиэфирные смолы, используемые в качестве связующих, содержат несколько компонентов. Как химическая природа, так и соотношение этих компонентов могут варьироваться, что позволяет получать большое число различных типов полиэфирных смол. При создании любой полиэфирной смолы стараются придать ей свойства, необходимые для конкретного применения. В таблице 1 кратко представлен список компонентов имеющихся в составе отвержденного продукта сополимеризации ненасыщенного олигоэфира с мономером и выполняющих определенные функции.

Таблица 1

Основные компоненты отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы

№	Название	Функция	Ср. сод-е в смоле, %	Основные представители
1	Ненасыщенный олигомер	Основное вещество	65-70	Полималеинаты Полифумараты

2	Ненасыщенный мономер	Является растворителем, снижает вязкость и сополимеризуется с основным веществом	25-30	Стирол, акриловая, метакриловая к-ты, акриламид
3	Инициатор	Обеспечивает процесс полимеризации	1,5 - 8	Перекись бензоила, дифенилсульфоксид, метилэтилкетон
4	Ускоритель	Обеспечивает высокую скорость полимеризации	1,5 - 6	Азотсодержащие (ДМА, ДОЭА, ДМТ), алкиларилами-ны, диацилперекиси (пиперидин, морфолин и его производ.), кобальтовые уск. и др.
5	Ингибитор	Замедляет процесс отверждения	0,05	гидрохинон, крезол и др.

Отверждение ненасыщенных полиэфиров проводят преимущественно в присутствии инициаторов радикальной полимеризации, главным образом перекисей, свойства которых освещены в ряде монографий [5-7] патентов и статей [8-14]. При нагревании перекиси разлагаются с образованием свободных радикалов, инициирующих полимеризацию. Так, при термическом разложении перекиси бензоила образуются бензоатные радикалы, которые способны распадаться с образованием фенильных радикалов (рис. 2).

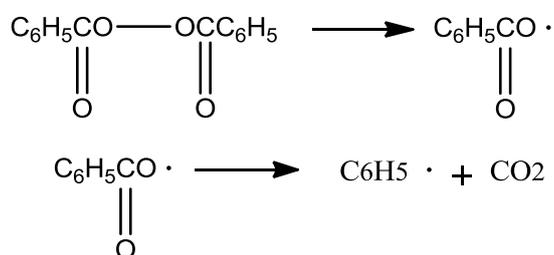


Рисунок 2 Образование фенильного радикала

Активность перекисей оценивают по содержанию «активного кислорода», времени полураспада при различных температурах и по так

называемой критической температуре распада в полиэфире, при которой отверждение протекает со значительной скоростью. Наиболее распространенный высокотемпературный инициатор - перекись бензоила - имеет невысокую критическую температуру разложения и неприменима для получения композиций с длительной жизнеспособностью при хранении.

Для повышения взрыво- и пожаробезопасности перекисей их часто флегматизируют путем увлажнения, разбавления инертными жидкостями (обычно пластификаторами) или порошкообразными наполнителями (например, мелом и сульфатом кальция). Это облегчает также дозировку инициаторов и повышает стабильность при хранении.

Некоторые вещества разлагают перекиси с образованием свободных радикалов даже при комнатной температуре. Если при термическом распаде перекисей $E_{\text{акт}}$ равна - 126 кДж/моль, то для активированного разложения $E_{\text{акт}}$ составляет 42-71 кДж/моль (в зависимости от характера ускорителя). Наиболее часто применяемые ускорители приведены в таблице 1.

Стабильность полиэфиров при хранении и скорость их гелеобразования и отверждения в значительной степени зависят от характера и концентрации вводимых в них ингибиторов радикальной полимеризации. Ингибиторы вводят в весьма малых количествах на той или иной стадии синтеза полиэфира, по окончании синтеза или при растворении в мономере. Ингибирование заключается во взаимодействии ингибирующих добавок со свободными радикалами с образованием малореакционноспособных радикалов или соединений нерадикальной природы:

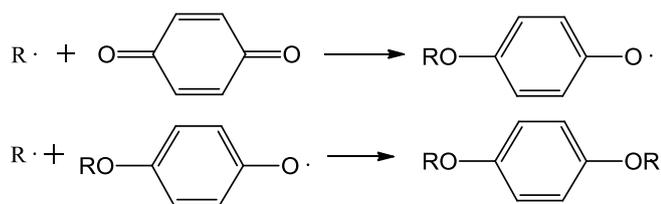


Рисунок 3 Взаимодействие ингибитора п-бензохинона со свободным радикалом

В идеальном случае ингибитор должен обеспечивать длительное хранение растворов полиэфиров в мономерах и необходимую скорость их гелеобразования, но не должен замедлять, отверждение и отрицательно влиять на свойства отвержденных продуктов. В условиях хранения или переработки в присутствии инициаторов ингибитор реагирует с первичными радикалами или растущими цепями, предотвращая полимеризацию; лишь после практически полного исчерпания ингибитора полимеризация протекает с большой скоростью. Можно считать, что продолжительность индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$ и $\tau_{\text{г}}$ прямо пропорциональны содержанию ингибитора, если он применяется в не слишком больших количествах.

Большой выбор исходных компонентов делает возможным получение различных типов смол, необходимых для выпуска продукции, отвечающей определенным требованиям.

Ненасыщенные полиэфирные смолы относительно недороги и поэтому находят широкое применение в промышленности пластмасс и лакокрасочных материалов.

Дальнейшее развитие полиэфирных смол следует рассматривать как движение в двух направлениях.

Первое - разработка дешевых компонентов и методов их переработки в полуфабрикаты и изделия для гражданских целей широкого применения.

Второе направление - повышение рекордных характеристик композитов, наполненных полиэфирными смолами. В последнее время второе направление в значительной мере потеряло финансирование. Однако такие материалы, хоть и в небольших масштабах, будут всегда требоваться для космической, авиационной и других гражданских отраслей техники.

Таким образом, создание, изучение и использование ненасыщенных полиэфирных смол - перспективная и бурно развивающаяся область современного материаловедения.

1.2 Методы получения ненасыщенных полиэфирных смол, синтез и структура полиэфиров

1.2.1 Синтез полиэфиров

Ненасыщенные олигоэфиры получают обычно полиэтерификацией дикарбоновых кислот гликолями, являющейся частным случаем равновесной поликонденсации. Кинетика и механизм образования сложных полиэфиров описаны в работах [15, 16]. Далее рассмотрены лишь основные особенности синтеза ненасыщенных полиэфиров.

Зарождение и рост цепи. Первый элементарный акт взаимодействия ненасыщенной дикарбоновой кислоты и гликоля это реакция этерификации, представленная на рис. 4:

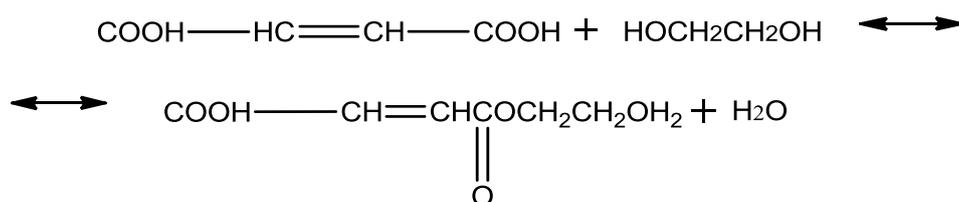


Рисунок 4 Реакция этерификации с образованием кислого эфира

Молекулы кислого эфира могут далее реагировать с гликолем, кислотой или друг с другом. Если же используется ангидрид ненасыщенной дикарбоновой кислоты, то первый этап реакции заключается в присоединении ангидрида к гликолю (рис. 5) [17-19]:

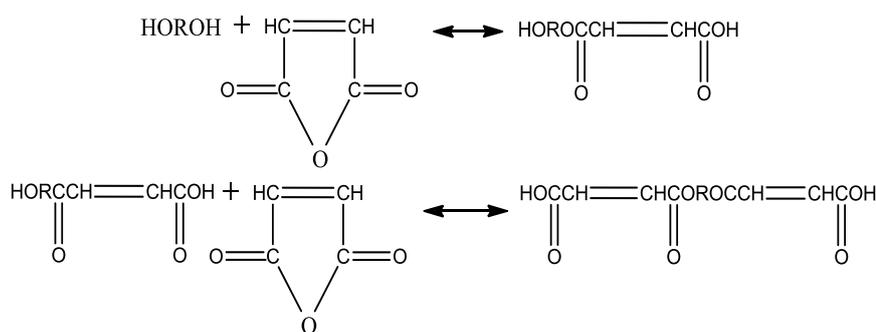


Рисунок 5 Реакция присоединения ангидрида к гликолю

Когда исходные реагенты в основном израсходуются происходит дальнейшее увеличение молекулярной массы вследствие взаимодействия эфира с олигоэфиром (рис. 6):

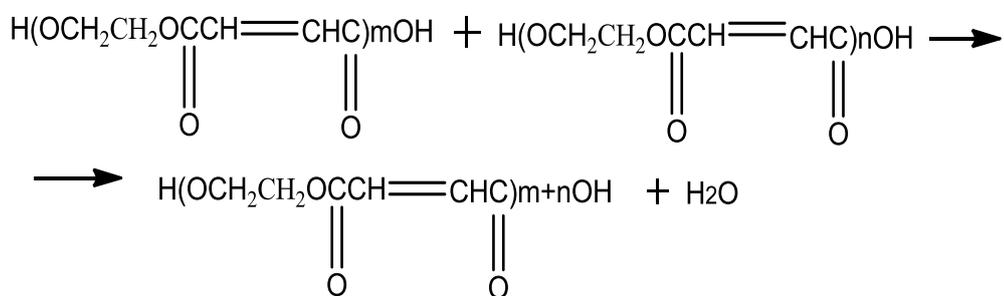


Рисунок 6 Реакция концевых групп эфира и олигоэфира

Обычно реакцию равновесной поликонденсации выбирают для иллюстрации закона действующих масс. Для полного представления о строении полиэфиров приводится реакция присоединения нуклеофильного атома кислорода спиртовой группы к электрофильному атому углерода карбоксильной группы (рис.7):

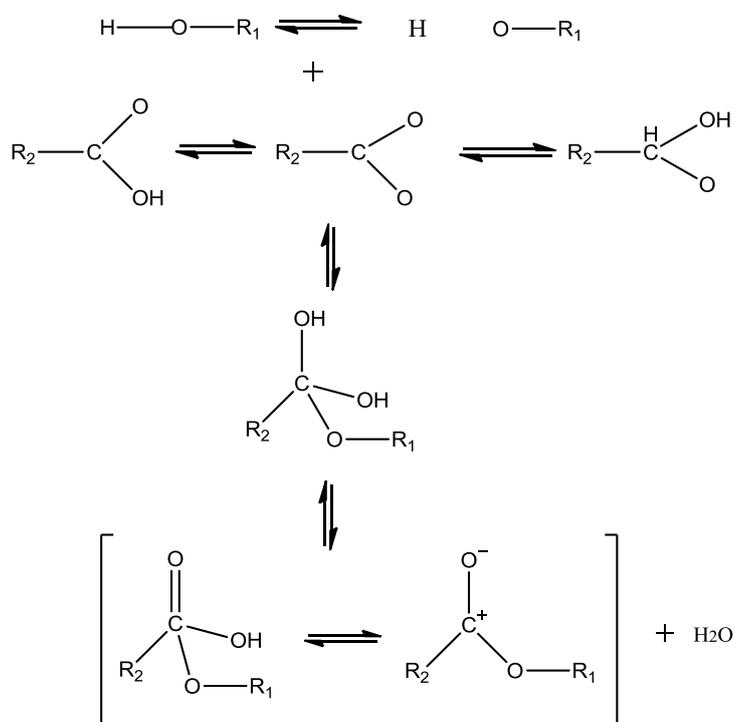


Рисунок 7 Классическая схема реакций этерификации и омыления

Прежде всего, из-за сферического эффекта, а также образовавшейся орто-структуры с тремя атомами кислорода, у каждого атома углерода прекращается промежуточное превращение и происходит разрушение промежуточного продукта на первичные компоненты или на сложный эфир и воду. Соотношение между продуктами распада и реагентами определяется лигандами исходных компонентов (реакционная способность).

На распад также влияют концентрация реакционноспособных групп и температура.

В общей сложности, равновесие устанавливается благодаря тому, что сложные эфиры, сформировавшиеся при распаде орто-структуры, также способны поляризоваться с образованием новой орто-структуры и выделением воды. Такое направление реакции называют омылением.

Общая схема протекания реакции подтверждается при радиоактивной «метке» атомов кислорода спирта и карбоновой кислоты до проведения реакции этерификации. «Меченый» атом кислорода спирта после протекания реакции этерификации можно обнаружить только в сложном эфире, в то время как «меченый» атом кислорода карбоновой кислоты оказывается как в сложном эфире, так и в воде, т.к. обе гидроксильные группы орто-структуры полностью равноправны [20].

Равновесное состояние химической реакции сохраняется в соответствии с законом действующих масс [21]. Это означает, что для получения максимального количества сложного эфира необходимо сместить равновесие в сторону продукта. Обычно этого добиваются путем отгонки образовавшейся воды, При производстве полиэфиров традиционными способами применяют метод перегонки, при котором происходит так называемое осушение.

Реакция переэтерификации. При проведении данных реакций возможна не только прямая этерификация, но и реакция переэтерификации.

Механизм реакции этерификации можно представить следующим образом: поляризующаяся группа сложного эфира, которая при воздействии

воды омыляется до описанной выше орто-структуры, может также вступать в реакцию с другими подвижными атомами водорода. Так, при ее реакции со спиртом образуется орто-структура. Затем образовавшаяся орто-структура снова распадается на спирт и сложный эфир, причем сохраняется равновесие между содержанием исходного сложного эфира и сложного эфира, образующегося в процессе переэтерификации.

Здесь равновесие также зависит от типа спирта (реакционной способности гидроксильной группы, находящейся под влиянием алкильного радикала) и, конечно, от концентрации реагента и температуры.

Если необходимо получить сложный эфир с максимально высоким выходом, то равновесие необходимо сместить в соответствующую сторону. Обычно для этого проводят отгонку одного из компонентов. Поэтому при производстве сложных полиэфиров к полиэфирам поликарбоновых кислот в качестве исходных компонентов добавляют низкокипящие спирты, а для обеспечения максимально полной переэтерификации с другим спиртом отгоняют спирт исходного компонента.

Реакция переэтерификации имеет большое значение и в производстве алкидных смол. При этом равновесие реакции смещают в сторону продукта путем выбора подходящего избытка со стороны реагента.

Образование о-структуры и распад на сложный эфир и спирт описаны на рис. 8:

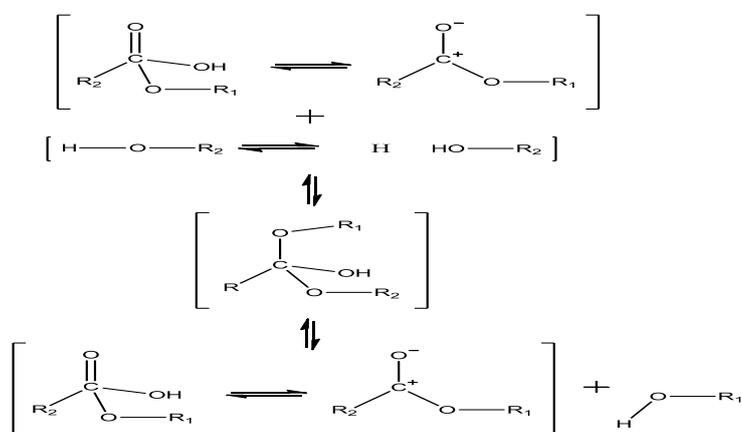


Рисунок 8 Механизм реакции переэтерификации

Полиэтерификацию катализируют протоны, источником которых являются кислотные реагенты или катализаторы. Механизм протонного катализа этерификации описан в работах [22-24].

Несмотря на то, что реакция переэтерификации широко используется при производстве полиэфирных смол и часто встречается в учебных пособиях, в большинстве случаев при теоретическом рассмотрении структуры полиэфиров ей не уделяют большого внимания. Методы расчета параметров, определяющих синтез полиэфиров, т.е. определение молекулярных масс полиэфиров, молекулярно-массового распределения и выведение так называемых уравнений точки гелеобразования, часто требуют, чтобы кроме реакций этерификации при получении сложных полиэфиров не протекало никаких других межмолекулярных реакций. Реакция переэтерификации возникает не только при производстве сложных полиэфиров и алкидных смол из простых эфиров, используемых в качестве исходных продуктов, но также и при общем протекании реакции (процесс производства).

Реакция катализа. Исходя из определения порядка реакции при этерификации, омылении и переэтерификации (в большинстве случаев реакции второго порядка), многие авторы придают решающее значение каталитическому действию. При этом всегда предполагается проводить поляризацию карбоксильной, а также эфирной групп кислотами или кислотами Льюиса и подразумевается, что присоединение спирта происходит в виде стадии образования оксония или иона карбония. Реакция катализа протонами представлена на рис. 9:

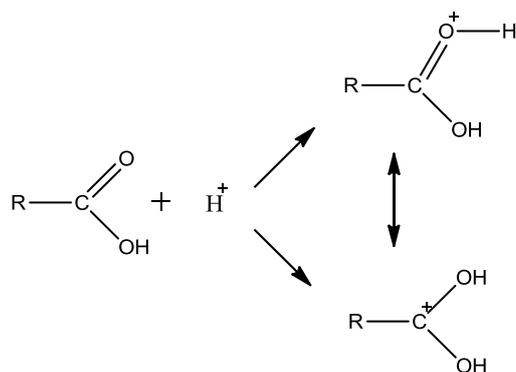


Рисунок 9 Кислый катализ для начала реакции этерификации

Реакции, протекающие одновременно с ростом цепи. Сложноэфирные группы могут реагировать как с функциональными группами исходных веществ и олигомеров, так и с низкомолекулярными продуктами реакции. Так, вода вызывает гидролиз сложноэфирных групп, катализируемый ионами H^+ и OH^- . Поэтому необходимым условием образования высокомолекулярных продуктов является удаление воды из сферы реакции. Чувствительность полиэфиров к гидролизу зависит в значительной степени от их состава и строения. При увеличении длины цепей гликоля и модифицирующей кислоты гидролиз замедляется вследствие уменьшения индукционного влияния соседних карбонильных групп и ослабления каталитического действия протонов кислот и кислых эфиров [25,26]. Малейнаты гидролизуются медленнее фумаратов из-за влияния пространственного фактора [27, 28].

При взаимодействии с кислотой или с гликолем сложноэфирная группа может подвергаться ацидолизу или алкоголизу [22], катализируемыми водородными ионами. Чтобы выяснить влияние этих процессов на характер распределения мономерных звеньев в сополиэфирах этиленгликоля, фумаровой и модифицирующих кислот (адипиновой или себациновой), длины насыщенных блоков, найденные методом ЯМР, были сопоставлены с расчетными значениями для статистических сополимеров [29]. Совпадение этих величин свидетельствует о том, что обменные реакции приводят к статистическому распределению звеньев. Можно, однако, предположить, что

полиэфиры на основе гликолей с более длинной цепью могут иметь строение, отличающееся от статистического, так как они более стойки к деструкции. В пользу этого предположения говорят различия в физических и других свойствах полималеинатов ди- и триэтиленгликоля, синтезированных в одну и две стадии [30]. Отмечено также, что длительный нагрев при 180-200 °С смеси двух разных алифатических полиэфиров не привел к продукту со статистическим чередованием звеньев. Это свидетельствует о меньшем влиянии переэтерификации (по сравнению с ацидолизом) на строение смешанных полиэфиров.

Прекращение роста молекулярной цепи. Рост цепи прекращается при достижении равновесия с низкомолекулярным продуктом реакции, например с водой. Только удаление воды из сферы реакции сдвигает равновесие в сторону образования полимеров. С этой целью завершающую стадию реакции проводят при высокой температуре или в вакууме. Несмотря на это, полималеинаты содержат обычно небольшое остаточное количество конденсационной воды (0,1-0,5%) [31].

Одной из причин прекращения роста цепи является неэквивалентность соотношения реагентов. В связи с этим важное значение приобретает соблюдение эквимольности реагентов как условие достижения повышенной молекулярной массы. Введение избытка исходного вещества (кроме тех случаев, когда он удаляется в процессе реакции) резко понижает молекулярную массу полиэфира. Причиной прекращения роста цепи является исчерпание функциональных групп одного рода вследствие их «блокирования» избытком второго компонента.

При синтезе полималеинатов часть реагентов улетучивается. Найдено [32], что потери гликоля (~5%) обычно выше потерь кислот и ангидридов (2-3%). Наиболее летучие гликоли - этиленгликоль и 1,2-пропиленгликоль, ангидриды - малеиновый, фталевый и тетрафторфталевый. Учитывая летучесть компонентов, обычно берут избыток гликоля ~ 5 мол. %. Однако нередко для понижения вязкости продуктов применяют мольное

соотношение гликоль: кислота 1,1:1.

Причиной прекращения роста цепи полиэфиров могут быть и химические превращения функциональных групп: декарбоксилирование, дегидратация и циклизация молекул. Так, при поликонденсации малеинового ангидрида с 1,2-пропиленгликолем возможна частичная дегидратация гликоля в пропионовый альдегид [19].

Проведение первого этапа реакции при 60-70°C приводит к «связыванию» гликоля с образованием полуэфира, что «позволяет избежать дегидратации в процессе дальнейшей конденсации при высокой температуре. При синтезе ненасыщенных полиэфиров на основе этиленгликоля в конденсационной воде обнаружено небольшое количество ацетальдегида - продукта дегидратации гликоля [21] 1,2-циклогександиол дегидратируется в ходе реакции с малеиновым ангидридом на 10-16% с образованием циклогексанона и циклопентилформальдегида [19]. Некоторые гликоли способны к циклизации с образованием простых циклических эфиров, а дикарбоновые кислоты - к декарбоксилированию. В результате этих реакций нарушается исходное соотношение функциональных групп.

Прекращение роста цепи может быть вызвано взаимодействием концевых групп олигоэфира с монофункциональными соединениями (примеси в исходных реагентах или продукты побочных реакций) с образованием нереакционноспособных концевых звеньев. Активные центры растущих молекул могут также «дезактивироваться», вследствие образования лактонных циклов. Иногда монофункциональные соединения специально вводят в реакционную смесь для регулирования молекулярной массы или придания продуктам специальных свойств. Так, при синтезе полималеинатов концевые карбоксильные группы частично «блокируют» одноатомными спиртами, например октиловым или бутиловым, циклогексанолом и др. [33]. Для блокирования гидроксильных групп можно использовать уксусный ангидрид или метакриловую кислоту [31, 34].

Получение линейных полиэфиров. Главным условием образования

сложных полиэфиров является наличие полифункциональных структурных звеньев, т. е. таких элементов, которые содержат как минимум две функциональные группы. Если провести реакцию дикарбоновой кислоты с диолом, то образуется сложный моноэфир с двумя реакционноспособными группами. По реакции «голова к хвосту» моноэфир своей концевой гидроксильной группой вступает в реакцию со свободной дикарбоновой кислотой, или, в другом случае, моноэфир своей карбоксильной группой реагирует со свободным диолом.

В результате названных реакций образуются цепные олигомеры и, в конечном счете, полимеры, т. е. линейные молекулы сложного полиэфира.

Если на n молей диола приходится n молей дикарбоновой кислоты, то теоретически должны образоваться средние молекулы сложного полиэфира с $(n - 1)$ структурными элементами, которые всегда будут содержать две функциональные группы. Кроме того, могут образоваться смеси молекул с двумя гидроксильными или двумя карбоксильными группами.

Уже давно для упрощенного представления были введены специальные условные обозначения, которые затем появились и в литературе. Поликарбоновые кислоты обозначают круглым значком, т.к. при использовании в сложных полиэфирах для ЛКМ они преимущественно состоят из ароматических соединений. Напротив, для обозначения алифатических многоатомных спиртов обычно используют линию. Количество концов линий в обоих случаях соответствует количеству функциональных групп.

Очевидно, что на первом этапе реакции, когда происходит образование сложного моноэфира, выделяется большее количество воды, чем количество продукта реакции этерификации, образующегося на всех последующих этапах реакции вместе взятых. Это условие имеет решающее значение для промышленного производства сложных полиэфиров.

Краткая схема образования линейных полиэфиров представлена на рис.

10:

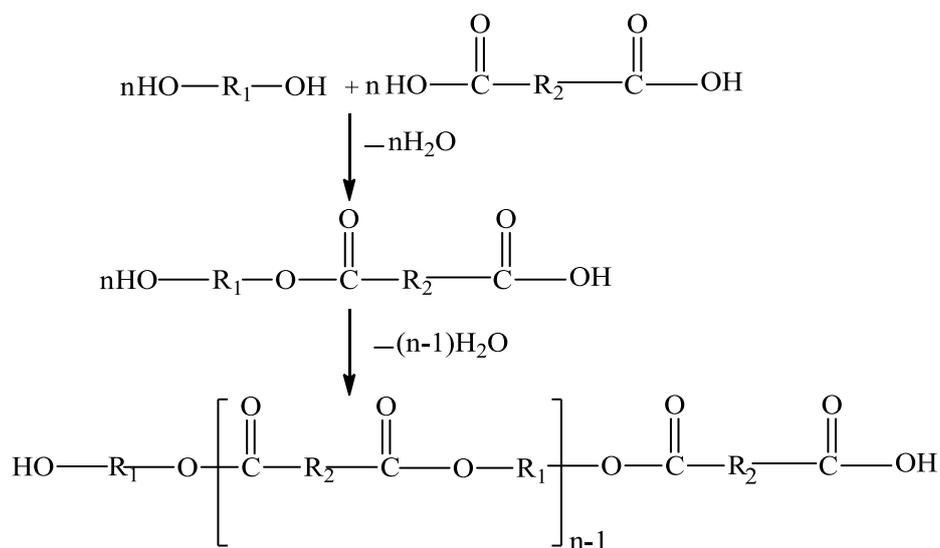


Рисунок 10 Построение усредненной молекулы сложного полиэфира из n молей диола и n молей дикарбоновой кислоты

Линейные полиэфиры получают также из гидроксикарбоновых кислот. Они ведут себя аналогично сложному моноэфиру на основе диола и дикарбоновой кислоты, из которого затем, в ходе реакции «голова к хвосту», образуется линейный сложный полиэфир.

Получение разветвленных полиэфиров. При взаимодействии молекул реагентов, содержащих более двух функциональных групп, всегда сначала образуются разветвленные сложные полиэфиры. При синтезе линейного полиэфира возможно образование продуктов с различной структурой, а еще большее разнообразие структур наблюдается при синтезе разветвленных полиэфиров. Здесь образуется множество структурных изомеров.

Разнообразие структурных изомеров может быть настолько широким, что происходит образование полиэфирных молекул, содержащих только OH-группы, и молекул, содержащих только карбоксильные группы. Число структурных изомеров увеличивается в геометрической прогрессии с ростом молекулы полиэфира. Кроме того, необходимо еще учитывать молекулярно-массовое распределение. В принципе, возможно, что при синтезе сложных полиэфиров из молекул с более чем двумя функциональными группами, возникает некоторое количество линейных молекул. Их содержание будет

тем меньше, чем больше молекулярная масса молекул сложного полиэфира.

Критически следует рассматривать представление о том, что из звеньев с более чем двумя функциональными группами с разной реакционной способностью сначала образуются только линейные полиэфирные молекулы. Классическим примером является описание процесса получения сложных полиэфиров, содержащих в качестве полиола глицерин. При этом считается, что сначала образуются только линейные полиэфиры, и лишь в конце реакции происходят, главным образом, разветвления. Конечно, первичные OH -группы глицерина реагируют быстрее, чем вторичные, тем более, что первичных OH -групп в молекуле глицерина две. Но как только часть первичных гидроксильных групп вступила в реакцию поликонденсации, концентрация вторичных OH -групп, не вступивших в реакцию, достигает такого уровня, что компенсирует их более низкую реакционную способность. Если использовать молекулы с различной функциональностью (две и более), то возможное число структурных изомеров еще больше увеличивается.

Ниже на рис. 11 представлено образование разветвленного сложного полиэфира:

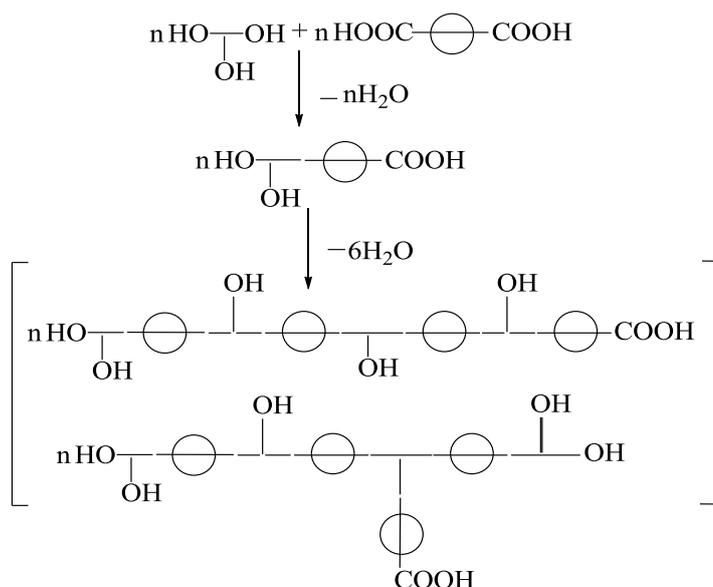


Рисунок 11 Начальная реакция и синтез разветвленного полиэфира

1.2.2 Побочные реакции при получении ненасыщенных полиэфиров

Синтез ненасыщенных полиэфиров сопровождается побочными реакциями, важнейшие из которых рассмотрены ниже.

Изомеризация ненасыщенных кислот. Изучение процесса изомеризации ненасыщенных кислот и зависимости его от различных факторов очень важно [35], так как содержание фумаратных звеньев определяет многие свойства отвержденных полиэфиров (твердость, теплостойкость и др.). При поликонденсации гликолей с малеиновым ангидридом или кислотой последняя и ее эфиры обычно превращаются в транс-изомеры - фумаровую кислоту и фумараты.

Впервые это явление отмечено в работах [36, 37], авторы которых выделили фумаровую кислоту гидролизом продуктов реакции спиртов с малеиновым ангидридом. Впоследствии многие авторы изучали цис-транс-изомеризацию при полиэтерификации, используя не только чисто химические методы анализа [36, 38, 39], но и полярографию [40], ИК-спектроскопию [41] и метод ЯМР [31]. Найдено, что цис-транс-изомеризацию катализируют некоторые амины, галоиды и кислоты, причем роль катализатора могут играть протоны участвующих в полиэтерификации кислот и их кислых эфиров. В обычных условиях эта реакция необратима, так как транс-конфигурация энергетически более выгодна. При добавлении галоидов и под действием УФ - излучения изомеризация протекает по радикальному механизму.

Циклизация. Часто в литературе [42, 43] подробно рассматривают формирование циклической структуры при получении сложных полиэфиров. Наряду с тем, что кольца с пятью и шестью атомами формируются относительно быстро благодаря оптимальному углу между связями атомов, внимание обращают также на то, что кольца из 14 и более звеньев могут довольно легко образовываться. Отсюда делают вывод, что образование циклических структур можно объяснить отклонениями экспериментальных данных от теоретических представлений о молекулярной массе и молярно -

массовом распределении. Однако при этом необходимо учитывать, что цепи такой длины способны образовывать очень большое количество третичных структурных изомеров (пространственные молекулярные структуры), так что вероятность образования внутримолекулярной структуры «голова к хвосту» крайне мала. Кроме того, для того чтобы реакция этерификации состоялась, требуется наличие определенных кинетических предпосылок (модель вероятности успешных столкновений функциональных групп как объяснение величины постоянной скорости реакции этерификации). Таким образом, вероятность формирования более крупных циклических структур при образовании молекул сложного полиэфира действительно очень мала.

За некоторыми исключениями, во время формирования полиэфирных молекул циклизации не происходит, звенья и комбинации звеньев, которые способны привести к циклизации во время этерификации, не рассматриваются с точки зрения использования в сложных полиэфирах. Так, например, из щавелевой кислоты и этиленгликоля с относительно высоким выходом образуется диоксоландион, а с 4-гидроксимасляной кислотой в результате форму.

При синтезе ненасыщенных полиэфиров могут также протекать следующие побочные реакции: 1) нуклеофильное присоединение диолов или воды с образованием трифункциональной оксиалкоянтарной или яблочной кислот и их эфиров; 2) нуклеофильное присоединение воды и кислот, что приводит к образованию яблочной кислоты или ее ацилпроизводных и их эфиров; в) радикальная полимеризация по двойным связям фумарата, причем возникают полиэфиры многоосновных кислот [44].

Зная побочные реакции, можно подобрать оптимальные условия поликонденсации, позволяющие свести к минимуму нежелательные процессы (присоединение диолов по двойным связям, полимеризация фумаратов и др.) и обеспечивающие более полное протекание изомеризации малеинатов в фумараты.

Сшивание полиэфиров при синтезе. В зависимости от

стехиометрических соотношений разветвленные сложные полиэфиры могут состоять из очень крупных молекул с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами. Если подобные молекулы реагируют друг с другом более двух раз, из разветвленных молекул образуются сшитые молекулы. Сшитые полиэфирные молекулы формируются также в том случае, если две более крупные молекулы присоединяются друг к другу через «мостик» маленьких молекул более одного раза. Необходимо сказать, что образовавшиеся пространственные сетчатые структуры могут содержать еще более мелкие молекулы, поэтому в пространственном отношении сетчатые структуры также могут содержать молекулярные циклические структуры. При образовании сшитых молекул сложного полиэфира вязкость полиэфира (расплава) меняется скачкообразно: из расплава с максимально низкой структурной вязкостью образуется гель с очень высокой вязкостью и явным пределом текучести. Сшитые полиэфирные молекулы больше не способны расплавляться и растворяться в растворителях. Поэтому их невозможно снова преобразовать в форму, пригодную для переработки. Происходит необратимое образование пленки.

В связи с тем, что сначала пытались синтезировать сложные полиэфиры с максимально высоким молекулярным весом, очень долгое время занимались исследованиями, направленными на установление теоретических основ процесса гелеобразования; т. е. стремились предугадать степень завершенности реакции, при которой происходит гелеобразование.

1.3 Гидрогели: свойства, применение

1.3.1 Общие сведения о гидрогелях

Новым направлением в использовании ненасыщенных полиэфирных смол является применение их в качестве полимерных гидрогелей. Полимерные гели представляют собой набухшие в растворителе длинные полимерные цепи, сшитые друг с другом поперечными ковалентными

связями (сшивками) в единую пространственную сетку. Данные системы характеризуются необычными свойствами благодаря которым они приобрели название «умные» полимеры. Среди сшитых структур к «умным» можно отнести лишь те, которые обратимо чувствительны к изменениям, связанные с резким набуханием или сжатием, эластичностью, объемом, вызванные внешними воздействиями ионной силой, рН-среды, электрического поля, температуры [45-51]. Одним из самых поразительных свойств полимерных гидрогелей является их способность к сильному набуханию в воде и водных растворах. Наиболее ярко оно проявляется в случае полиэлектролитных гидрогелей, сетка которых может поглощать и удерживать в себе запредельные с обычной точки зрения количества воды - до 10 кг на 1 г полимера. Способность гидрогелей поглощать воду является результатом гидрофильных функциональных групп, расположенных в основе полимера, а их устойчивость к растворению возникает из поперечных связей между цепями [52]. Другим замечательным свойством гидрогелей, которое также наиболее ярко выражено в случае полиэлектролитных гидрогелей, является их высокая чувствительность к изменению свойств среды (рН, температура, ионная сила, присутствие определенных веществ, освещенность, электрическое поле), причем реакция системы легко видна невооруженным глазом (образование новой фазы в гомогенном растворе, резкое набухание или сжатие гидрогеля). Гидрогели, восприимчивые к воздействиям, которые вызывают коллапс, получили интерес в последние три десятилетия, и большая часть работ были посвящены именно им [53]. Поэтому в последнее время интенсивно развиваются исследования по синтезу и изучению свойств полимерных гидрогелей. Свойство изменять свой объем в ответ на изменения окружающей среды определяется их химическим составом, то есть наличием функциональных групп, реагирующих на данный фактор [54] и делает такие системы управляемыми, в результате чего они стали перспективными объектами для практического применения их в различных областях науки. Так, например, обсуждается использование «умных» полимеров и гидрогелей

для концентрирования белковых растворов, обезвоживания суспензий, создания мембран с регулируемой проницаемостью, выделения и очистки биомолекул, иммобилизации биокатализаторов, создания сенсорных систем, создании искусственной мускулы [55], полимера-носителя для контролируемого и пролонгированного выделения лекарственных форм [56]. При этом они уже активно применяются в качестве поддерживающих и разделяющих сред для электрофореза и в гель-проникающей хроматографии [57, 58], в качестве носителей иммобилизованных биологически активных соединений [59], материалов для изготовления эндопротезов, например искусственного хрусталика [60], и т.д. Не менее важной с точки зрения перспективы считается способность гидрогелей повышать влагоемкость песков и песчаных почв, тем самым, обеспечивая растениям нехватку влаги. Подтверждением вышеизложенному является работа российских химиков, которые рассмотрели новое направление в применении гидрофильных сильнонабухающих полимерных гидрогелей в качестве влагоудерживающих добавок для почв. Приведены данные, показывающие перспективность таких добавок для повышения эффективности поливного земледелия, борьбы с засухой, засолением и эрозией почв, процессами опустынивания, а также новых технологий растениеводства. На примере типичных гидрогелей, в частности полиакриламидных, показана возможность использования зависимостей от ионной силы, рН, внешнего давления для анализа особенностей поведения сильно набухающих гидрогелей в почве.

Свойства полимерных гелей. Полимерными гелями признано называть набухшие в растворителе трехмерные сшитые полимеры [61], т.е. гель представляет собой твердое тело, которое состоит, по меньшей мере, из двух компонентов. Один из компонентов - полимер - образует за счет нековалентных взаимодействий («физические» гели) или в результате возникновения ковалентных связей («химические» гели) трехмерную сетку, которая, в свою очередь, расположена в среде другого компонента (жидкости). Гели с углеводородной дисперсионной средой называют

органогелями, а с водной - гидрогелями [62]. Способность поглощать воду характерна для полиэлектролитных гелей, т.е. (гелей, содержащих заряженные группы. В водной среде они диссоциируют с образованием заряженных звеньев и низкомолекулярных противоионов так же, как молекулы соли распадаются в воде на катионы и анионы. Однако при диссоциации в молекуле полимера ионы одного заряда, например, положительные, остаются связанными с цепью, а отрицательные (т.е. противоионы) оказываются в свободном состоянии, в растворителе. Звенья полимерной сетки, одноименно заряженные, отталкиваются друг от друга, и потому цепи, исходно свернутые в клубки, сильно вытягиваются. В результате образец геля значительно увеличивается в размерах, т.е. набухает, поглощая растворитель.

Низкомолекулярные противоионы тоже играют существенную роль в набухании. Они свободно перемещаются в растворителе внутри геля, иначе говоря, приобретают трансляционную энтропию. Но покинуть его они не могут, так как это приведет к нарушению электронейтральности. Таким образом, поверхность образца геля оказывается непроницаемой для противоионов. Будучи запертыми внутри, они стараются занять как можно больший объем, чтобы получить существенный выигрыш в энтропии трансляционного движения. Стремление полимерного геля увеличиться в объеме достигается в результате распирающего давления противоионов, что становится возможным при адсорбции большого количества воды. В результате этого происходит сильное растяжение полимерных цепей, составляющих гель. В результате создается «распирающее» осмотическое давление, вызывающее значительное набухание геля, подобно тому, как давление газа «надувает» воздушный шар. Итак, сильное набухание полиэлектролитных гелей в воде обусловлено как электростатическим отталкиванием одноименно заряженных звеньев, так и осмотическим давлением противоионов. Если количество заряженных звеньев невелико, гель в основном набухает за счет осмотического давления противоионов. [63-

65].

Из-за огромного количества растворителя в набухших гелях возможны фазовые переходы. Как правило, они вызваны усилением притяжения между звеньями сетки, что приводит к вытеснению растворителя из геля в наружный раствор. В итоге объем геля скачкообразно уменьшается в сотни раз. Столь значительное изменение видно невооруженным глазом.

Резкое уменьшение объема геля при небольшом изменении внешних условий называется коллапсом [63-66]. Силы притяжения, которые его вызывают, в водных средах обычно обусловлены гидрофобными взаимодействиями или водородными связями. Как только какой-то внешний фактор (например, температура, состав растворителя, pH и т.д.) делает преобладающими силы притяжения, переход геля в сколлапсированное состояние становится неизбежным.

В зависимости от воздействия, которое вызывает коллапс, восприимчивые гели можно разделить на термо-, ион-, фото-, pH-чувствительные, чувствительные к составу применяемого растворителя, к действию электрического поля и др. [66].

1.3.2 Некоторые области применения гидрогелей

Лекарства в геле. Восприимчивые к pH гели содержат группы слабой кислоты или слабого основания, способные к ионизации при изменении кислотности внешнего раствора. Будучи незаряженными, эти умные материалы находятся в сколлапсированном состоянии, ионизация же вызывает их набухание из-за электростатического отталкивания одноименно «заряженных звеньев и «распирающего» осмотического давления противоионов. Понятно, что гидрогели с кислотными группами набухают в щелочной среде и коллапсируют в кислой, где ионизация подавлена, а если содержат основные группы, то, напротив, набухают в кислой среде и коллапсируют при повышении pH.

Лекарственные вещества уже давно стали помещать в полимерные

матрицы, чтобы препарат медленно выделялся из носителя и оказывал благодаря тому пролонгированное действие. Гели, восприимчивые к рН можно использовать не только для той же цели, но и для направленной доставки лекарства. Чтобы ввести его в гелевый носитель, достаточно поместить образец геля в раствор лекарственного вещества (в том числе и такого крупного, как белок), и оно окажется внутри полимерной матрицы». Затем гель высушивают (удаляют растворитель), и тогда он становится лекарственной формой. Если этот «контейнер» снова поместить в растворитель, лекарственное вещество будет выделяться, причем тем быстрее, чем больше степень набухания ими (т.е. чем сильнее раскрыты его поры. Так полимерная матрица контролирует скорость выделения лекарства. Но, кроме того, она может обеспечить его доставку непосредственно к тому участку организма, который нуждается в препарате.

Создавая системы направленного транспорта лекарственных веществ, специалисты учитывают, что разные отделы пищеварительного тракта человека сильно различаются кислотностью. Например, в желудке кислая среда (рН 1.4) в кишечнике - близкая к нейтральной (рН 6.7-7.4). Чувствительный к рН гель с лекарством, попав в организм, отдаст содержимое там, где он набухнет. Благодаря таким свойствам для направленного транспорта лекарственного вещества в желудок можно использовать гели, содержащие группы слабого основания и поэтому набухающие в кислой среде желудка, например, гель на основе N,N-диметиламинометилметакрилата. Кроме того, такие гели могут служить еще и в качестве защитной оболочки. Они сколлапсированы при нейтральных рН во рту и тем самым предотвращают растворение лекарственного вещества в слюне, избавляя больного от неприятного вкуса горького лекарства [66-67].

Гели на основе слабой кислоты набухают в щелочной среде, а в желудке при рН 1.4 они сохраняют лекарственное вещество внутри себя. Тем самым препарат не испытывает вредного воздействия столь высокой кислотности, а кроме того, и слизистая желудка не подвергается

нежелательному воздействию лекарства. Попав в кишечник (рН 6,7 - 7,4, гель набухает и выделяет там вещество.

Дальнейший прогресс в создании саморегулирующихся лекарств, в частности, требует разработки способов получения гидрогелей, которые переходили бы из сколлапсированного состояния в набухшее при разных значениях рН, что позволило бы более тонко контролировать как место, так и скорость выделения лекарственного препарата.

Конструирование гелей. На кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова разработан способ получения гидрогелей с любой заранее заданной величиной рН-перехода из сколлапсированного состояния в набухшее. Экспериментировали с гелем слабой - полиакриловой - кислоты (ПАК), в которую вводили боковые гидрофобные группы, чтобы усилить гидрофобные взаимодействия между звеньями полимерной сетки. Чем сильнее гидрофобные взаимодействия, стабилизирующих сколлапсированное состояние геля, тем выше рН-переход в набухшее состояние, так как необходимо значительно увеличить степень ионизации геля, чтобы преодолеть дополнительное гидрофобное притяжение между звеньями и вызвать набухание геля.

Гидрофобные звенья в н-алкрилате - это длинные неполярные алкильные группы (из 8, 12 или 18 атомов углерода)¹, замещающие атомы водорода в ПАК. Гидрофобные взаимодействия между этими группами тем сильнее, чем их больше и чем они длиннее. Следовательно, варьируя содержание гидрофобных звеньев и их длину, можно четко контролировать гидрофобные свойства гелей и, как следствие - область перехода.

Было экспериментально установлена зависимость степени набухания гидрофобно модифицированных гелей ПАК от рН внешнего раствора. Без гидрофобных групп при низких величинах кислотности гель почти не содержит воду, он сколлапсирован, а при повышении рН начинает набухать, и когда ионизация достигает максимума, 1 г полимера (в расчете на сухой

вес) способен поглотить 300 г воды. В модифицированном геле гидрофобные взаимодействия вызывают образование агрегатов, которые играют роль дополнительных сшивок и препятствуют набуханию. Чтобы перевести такой гель в набухшее состояние, необходимо разрушить агрегаты. Для этого нужно ввести дополнительное количество заряженных звеньев (т.е. повысить рН-среды). Чем больше ассоциирующих групп и чем сильнее их притяжение друг к другу, тем значительно смещается рН-перехода [65].

Методом ядерного магнитного резонанса было установлено, что гидрофобные агрегаты распадаются по мере ионизации геля из-за усиливающегося электростатического отталкивания. Когда они исчезают, модифицированный гель ведет себя так же, как исходный гель, т.е. достигает степени набухания 300. Если гель содержит более 20% модифицирующих групп, гидрофобное притяжение может эффективно конкурировать с электростатическим отталкиванием, и по тому ионизация приводит только к частичному разрушению агрегатов. В результате даже полностью ионизированный гель имеет степень набухания 200.

Таким образом, подбирая длину и число гидрофобных групп, удастся не только получить гель с любым заранее заданным рН - перехода и сколлапсированного состояния в набухшее, но и достичь требуемой степени набухания при данной кислотности.

Из слабо набухших гидрофобных гелей лекарственное средство выделяется медленнее, чем из сильно набухших с низкой степенью гидрофобности. При одном и том же рН можно подобрать степень гидрофобности геля так, чтобы обеспечить необходимую скорость выделения лекарства. Следовательно, введение гидрофобных групп позволяет контролировать не только пункт доставки препарата, но и скорость, при которой его отдаст гель.

Особый интерес модифицированные гели представляют в качестве носителей плохо растворимых в воде лекарственных средств. Это их свойство обеспечивает им солубилизацию в гидрофобных агрегатах

полимера. Лишь по мере их разрушения в процессе ионизации геля препарат выйдет из него. В этом случае гидрофобные агрегаты играют роль «депо», в которых хранится лекарство.

Гели с наноструктурой. В неионизованном модифицированном геле гидрофобные звенья участвуют в образовании агрегатов по всему его объему и формируют таким образом уникальную наноструктуру системы. Методом малоуглового нейтронного рассеяния было установлено, что наноструктура чрезвычайно чувствительна даже к небольшим изменениям рН среды, вызывающим ионизацию звеньев геля. Введение всего лишь 2% заряженных групп [67] вызывает кардинальную перестройку наноструктуры - микрофазное расслоение: гидрофобные агрегаты, изначально равномерно распределенные в набухшей гидрофильной полимерной сетке (в среднем на расстоянии 5.5 нм друг от друга), не несущей ионизованных групп, при их введении уплотняются, агрегируют между собой и образуют надструктуры - гидрофобные кластеры.

На кривых малоуглового нейтронного рассеяния появляются максимумы, которые соответствуют среднему расстоянию между рассеивающими объектами, т.е. кластерами. Оно достигает 22,4 нм. Разделяющее кластеры пространство представляет собой набухшие в воде гидрофильные «каналы», в которых сосредоточены заряженные звенья геля и противоионы.

Размеры кластеров и среднее расстояние между ними чрезвычайно восприимчивы к рН среды, вызывающей ионизацию геля. Повышение степени ионизации с 2 до 20% приводит к сокращению среднего расстояния между кластерами с 22,4 до 8 нм и к существенному уменьшению их размеров [68]. Значительное изменение микроструктуры мы объясняем тем, что при повышении степени ионизации геля электростатическое отталкивание заряженных групп на поверхности кластеров вызывает их «дробление» на множество более мелких, в результате чего среднее расстояние между кластерами уменьшается. Из-за дробления повышается

суммарная площадь поверхности кластеров и, соответственно, увеличивается расстояние между одноименно заряженными группами.

Полимерные гели по всем характеристикам принадлежат к «умным» полимерным системам, наноструктуру которых можно направленно изменять, варьируя параметры внешней среды, например, pH. Ранее такие гели не были известны.

Человек постоянно совершенствует разнообразные материалы, ищет новые области их применения. С полным основанием это относится и к полимерным гидрогелям. Невозможно рассмотреть весь спектр применения полимерных гидрогелей в одной дипломной работе, так как несмотря на сравнительно небольшое время открытия данных систем они уже нашли достаточно широкое применение как в науке и технике так и в повседневной жизни.

2. Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества

2.1.1 Синтез мономеров

Синтез исходного полипропиленгликольмалеината осуществлялся реакцией поликонденсации протекающей по следующей схеме (рис. 12):

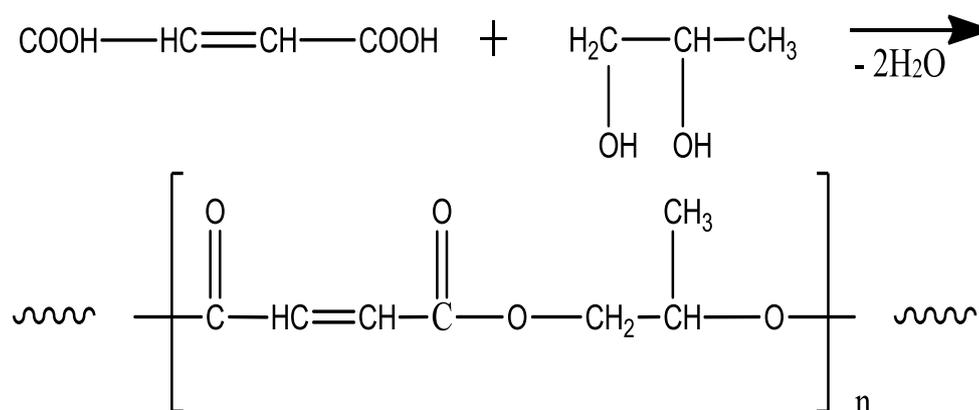


Рисунок 12 Краткая схема образования кислого эфира полипропиленгликольмалеината

Перерасчет исходных количеств реагентов осуществлялся на необходимое количество продукта массой 100 г и составлял для малеиновой кислоты - 74,36 г, для 1,2-пропиленгликоля - 48,72 г.

Для получения ненасыщенной полиэфирной смолы собирали прибор (рис.13), состоящий из трехгорлой колбы, ловушки Дина-Старка, холодильника и термометра. В реакционную колбу загрузили рассчитанные количества реагентов и после сборки прибора реакционную смесь нагревали на электрической плитке в течение 45-50 мин до 120°. Далее полимеризацию вели при такой температуре.

Для определения кинетики процесса поликонденсации через 30, 60, 120, 180 мин после получения однородной смеси в предварительно взвешенные колбы отбирали пробы (0,3-0,4 г с точностью до 0,0002 г), в

которых определяли кислотное число. Одновременно с отбором проб отмечали количество воды, выделившейся в приборе Дина - Старка. По полученным значениям кислотного числа рассчитывали молекулярный вес. Поликонденсацию закончили, когда кислотное число достигло значения 30-40. Время получения полипропиленгликольмалеината составило 4,5 ч.

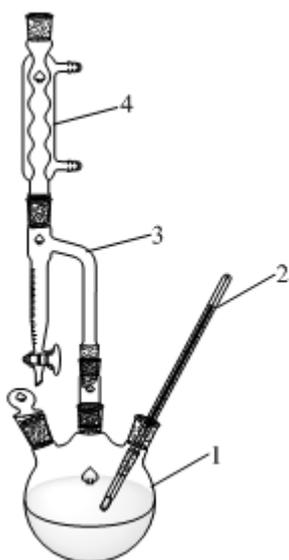


Рис 13 Схема установки для получения полиэфирной смолы: 1- трехгорлая колба, 2-термометр, 3-ловушка Дина-Старка, 4-холодильник

По завершении синтеза было получено вязкое медоподобное вещество светло-желтого цвета, нерастворимое в бензоле и гексане. Но достаточно хорошо полученный полипропиленгликольмалеинат растворялся в хлороформе и этаноле. Далее готовую полиэфирную смолу дважды переосаждали в гексане и высушивали под вакуумом. Очищенный полимер имел белый цвет. Выход продукта составил 82 %.

2.1.2 Определение кислотного числа полимера

Определение кислотного числа полимера проводится титрометрическим методом: навеска полимера в растворителе титруется раствором едкого кали или едкого натра, без примесей углекислых солей. В качестве индикатора применяется фенолфталеин.

Навеску исследуемого вещества массой 0.1–0.3 г, взвешенную с точностью до 0.0002 г, растворяют в 15–30 мл растворителя. Титрование проводят 0.1 н раствором щелочи (KOH или NaOH) в присутствии индикатора фенолфталеина до окрашивания раствора в бледно-розовый цвет.

Рассчитывается кислотное число (КЧ) по формуле:

$$\text{КЧ} = \frac{V_1 - V_2 \cdot F \cdot 0.00561 \cdot 1000}{g}, \quad (1)$$

где V_1 – объем 0,1 н р-ра щелочи, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

V_2 - 0,1 н р-ра щелочи, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;

F – поправочный коэффициент 0,1 н р-ра щелочи;

0.00561 – титр 0.1 н раствора KOH, г/мл;

g – навеска вещества, г.

Анализ проводится с двумя пробами. Параллельно анализируется контрольная проба с таким же объемом растворителя и массой навески. За конечный результат принимается среднее значение проведенных опытов.

Кислотное число определяется количеством едкого кали (в мг), необходимого для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в навеске полимера массой 1 г.

При этом, титрование можно проводить 0.1 н раствором едкого натра, но в расчетной формуле учитывается титр раствора едкого кали той же нормальности.

2.1.3 Определение молекулярной массы полимера п-ПГМ нефелометрическим методом (методом светорассеяния)

Для определения средневесовой молекулярной массы полимеров большой точностью обладает метод измерения рассеяния света растворами полимеров. Данный метод позволяет проводить измерение для растворов полимеров молекулярной массы в пределах $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^7$.

Определение молекулярной массы полимеров проводили с помощью визуального нефелометра 2100 AN, фирмы НАСН для измерения светорассеяния или мутности (τ) под тремя углами и рефрактометр ИРФ-23.

Визуальный нефелометр 2100 AN, фирмы НАСН был использован для измерения приведенных интенсивности и асимметрии светорассеяния (мутности – τ , обусловленной содержанием растворенного вещества, представляющий собой разность между общей мутностью растворов и растворителя) растворов полимеров. Измерение показателя преломления чистого растворителя и раствора полимера было проведено при помощи рефрактометра ИРФ-23.

При подготовке к установлению показателя преломления растворителя использовали хлороформ, который предварительно был очищен от пыли и взвешенной мути.

Для вычисления молекулярной массы сополимеров на основе полипропиленгликольмалеината с метакриловой кислотой была взята навеска полимера массой 0,05 г с целью приготовления ряда растворов концентраций ($1,990 \cdot 10^{-3}$; $1,000 \cdot 10^{-3}$; $1,140 \cdot 10^{-3}$; $0,661 \cdot 10^{-3}$; $0,378 \cdot 10^{-3}$; $0,223 \cdot 10^{-3}$). Затем, залив 30 мл чистого растворителя в кювету, установили ее в приборе и зафиксировали значение показателя преломления, после чего повторили процесс для всех ранее приготовленных растворов.

Вычисление отношения показателя преломления (Δn) к соответствующим концентрациям, а также нахождение среднего значения, проводилось по формуле (4):

$$\frac{\Delta n}{\Delta c}, (2)$$

где Δn представляет собой разность показателя преломления раствора соответствующей концентрации и показателя преломления чистого растворителя.

Далее было вычислено значение постоянной в уравнении Дебая. Коэффициент K рассчитывается по уравнению (5):

$$K = \frac{32\pi^3 n_0^2 (dn/dc)^2}{3\lambda^4 N_A} (3)$$

где n_0 – показатель преломления чистого растворителя;

dc – разность концентрации;

dn – разность показателя преломления раствора соответствующей концентрации и показателя преломления растворителя;

λ – длина волны.

После того, как рассчитаны все значения коэффициента K , необходимо найти значения KC/R_{90} для всех концентраций полимерного раствора полипропиленгликольмалеината. По полученным значениям строим график зависимости KC/R_{90} от соответствующих концентраций. Экстраполируя полученную прямую к $C = 0$, получаем отрезок на оси ординат, который соответствует предельному значению $1/M_w$. Затем находим значение M_w , которое соответствует средневесовой молекулярной массе.

2.1.4 Очистка сомономеров и растворителей

Малеиновая кислота - марки «ч.д.а» подвергалась очистке перекристаллизацией из ацетона, после чего ее сушили под вакуумом. $T_{кип} = 139$ К/40 мм. рт. ст. $d_4^{20} = 1.4280$, $n_D^{20} = 1.0687$.

Пропиленгликоль перегоняли вакуумной перегонкой. Средняя фракция

сушилась над сульфатом натрия, после чего декантировали с дальнейшим повторным фракционированием. $T_{\text{кип}} = 470.9 \text{ К}$. $T_{\text{пл}} = 260.4 \text{ К}$. $d_4^{20} = 1.431$, $n_D^{20} = 1.1112$.

Метакриловую кислоту (МАК) марки «ч» высушивали над прокаленным сульфатом магния и очищали двукратной перегонкой в вакууме. $T_{\text{кип.}} = 303 \text{ К}/8 \text{ мм рт. ст.}$; $n_d^{20} = 1,4280$; $d_4^{20} = 1,0511$.

Бензол сушили над хлоридом кальция, затем перегоняли над металлическим натрием. $T_{\text{кип.}} = 353\text{К}/760 \text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} = 1.50112$, $d_4^{20} = 0.8790$.

Этиловый спирт (этанол) сушили над окисью бария и очищали перегонкой при атмосферном давлении. $T_{\text{кип.}} = 351\text{--}352 \text{ К}/760 \text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} = 1.3611$, $d_4^{20} = 0.7893$.

Хлороформ встряхивали с концентрированной серной кислотой, промывали водой, сушили над хлоридом кальция и перегоняли. Проверяли на чистоту хлороформ испарением с фильтровальной бумаги: после хлороформа не должно оставаться запаха; резкий, раздражающий запах извещает нас о примесях Cl_2 , HCl , COCl_2 . $T_{\text{кип}} = 61.152^\circ\text{C}$.

Гексан – х.ч., использовали без дополнительной очистки.

Пероксид бензоила. Для очистки перекись бензоила растворяли в небольшом количестве холодного хлороформа и осаждали метанолом. $T_{\text{пл.}} = 107^\circ\text{C}$.

Диметилформамид (ДМФА) – марки «ч» сушили оксидом бария и очищали перегонкой. $T_{\text{кип}} = 462 \text{ К}$. $d_4^{20} = 0.9484$, $n_D^{20} = 1.4303$.

Диметилсульфооксид (ДМСО) – марки «ч» сушили окисью бария и очищали простой перегонкой $T_{\text{кип}} = 373 \text{ К}$, $d_4^{20} = 1.0900$, $n_D^{20} = 1.4774$.

Уксусная кислота подвергалась многочасовому кипячению с обратным холодильником в присутствии оксида фосфора (10 г/л) с целью удаления воды. $T_{\text{кип}} = 117\text{--}118^\circ\text{C}/760 \text{ мм рт. ст.}$, $T_{\text{пл}} = 16\text{--}17^\circ\text{C}$.

Борная кислота – очищали перекристаллизацией из воды.

Фосфорная кислота – марки «ч.д.а» дополнительной очистки не подвергалась.

Буферные растворы готовили из стандарт-титров.

После очистки и перегонки все используемые растворители и мономеры имели константы, совпадающие с приведенными в литературе данными [69].

2.2 Методика проведения эксперимента

2.2.1 Синтез сополимеров

Сополимеризацию полипропиленгликольмалеината с метакриловой кислотой проводили в массе при $t = 60^\circ\text{C}$ в течение 6 часов в присутствии инициатора радикальной полимеризации пероксида бензоила концентрацией 8 моль/м³ при исходных массовых соотношениях сомономеров, равных: 17,6:82,4 мас.%; 25,3:74,7 мас.%; 36,1:63,9 мас.%; 51,3:48,7 мас.%; 60,6:39,4 мас.%; 84,2:15,8 мас.%; 94,6:5,4 мас.%.

Синтез сополимеров осуществлялся реакцией сополимеризации, протекающей по следующей схеме, приведенной на рис. 14:

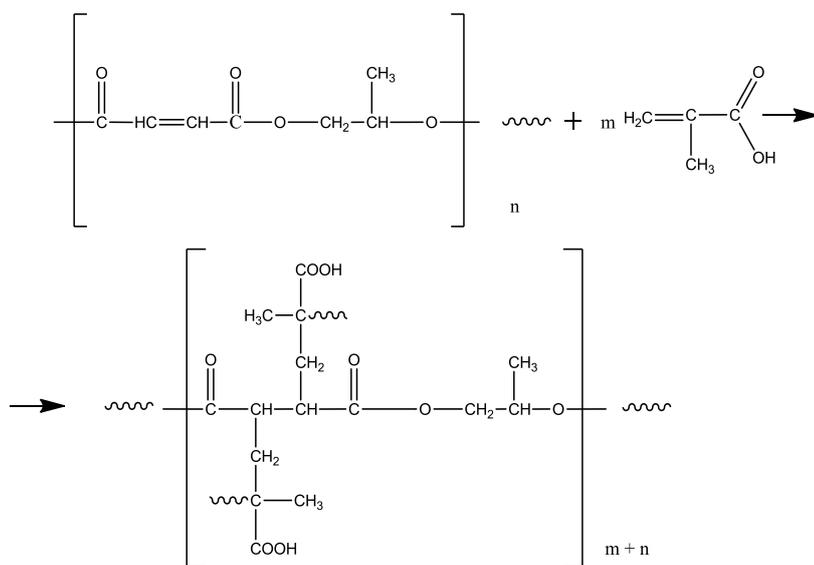


Рисунок 14 Краткая схема сополимеризации п-ПГМ с МАК

Синтезированные сополимеры для очистки их от остатков непрореагировавшей мономерной смеси промывали дистиллированной водой с дальнейшей фильтрацией, затем полимеры высушивались в вакуумном шкафу до установления постоянной массы.

Состав синтезированных сополимеров определяли по данным ИК-спектроскопии, потенциометрии и методом Майо-Льюиса. Молекулярную массу п-ПГМ определяли нефелометрическим методом.

Для определения состава сополимеров был использован метод Майо Льюиса, записанный в интегральной форме, поскольку при данном методе можно рассчитать r_1 и r_2 фактически при любой глубине превращения [60].

r_1 и r_2 являются важными характеристиками сополимеризующейся системы. Данные показатели представляют собой отношение константы скорости реакции каждого радикала со своим мономером к константе скорости с чужим мономером. От этих показателей зависит вид кривой сополимеризации – зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси. Также данные величины позволяют определить структуру макромолекулы. Поэтому при исследованиях полученных сополимеров важным этапом является нахождение констант радикальной сополимеризации.

Для нахождения констант сополимеризации использовали уравнения:

$$r_2 = \frac{\lg \frac{M_2^0}{M_2} - \frac{1}{P} \lg \frac{1 - \frac{M_1}{M_2} P}{1 - \frac{M_1^0}{M_2^0} P}}{\lg \frac{M_1^0}{M_1} + \lg \frac{1 - \frac{M_1}{M_2} P}{1 - \frac{M_1^0}{M_2^0} P}}, \quad (4)$$

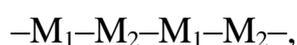
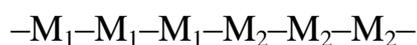
$$P = \frac{1 - r_1}{1 - r_2}, \quad (5)$$

где $[M_1^0]$ и $[M_2^0]$ – исходные молярные концентрации мономеров;

$[M_1]$ и $[M_2]$ – концентрации мономеров в сополимере.

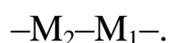
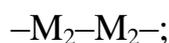
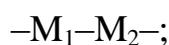
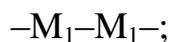
$[M_1]$ и $[M_2]$ были определены из значений степени превращения полученного сополимера в данной точке методом потенциометрического титрования. Значение параметра P была подобрана таким образом, чтобы величины r_2 лежали в области положительных значений. Полученные после проведения расчетов значения r_1 и r_2 для различных молярных соотношений мономеров были использованы для нахождения истинных констант сополимеризации графическим способом, при котором по оси абсцисс откладывались рассчитанные значения r_2 , а по оси ординат – величины r_1 . Центр образованного пересечением полученных прямых треугольника дает значения констант сополимеризации, которые и являются наиболее верными.

Полная характеристика сополимера не обуславливается только определением его состава: при одинаковом составе сополимера может наблюдаться различная его структура:



что и обуславливает различие проявляемых у сополимеров свойств. Однако величины констант сополимеризации позволяют заранее определить как состав, так и структуру синтезированных сополимеров.

При наличии двух мономеров, полимерная цепь образована следующими связями:



Вероятность наличия в структуре макромолекулы каждой из таких

связей (или процентное содержание их в макромолекуле) определяет удельный вес каждой элементарной реакции к общей скорости роста цепи макромолекулы соответственно.

2.2.2 Определение состава сополимеров

Потенциометрический метод. Потенциометрическое титрование – довольно часто употребляемый метод в количественном анализе благодаря его простоте, доступности, селективности и широким возможностям определения.

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Это наблюдается, конечно, лишь тогда когда хотя бы один из участников реакции титрования является участником электродного процесса.

Потенциометрическое титрование применяют в случае отсутствия подходящего индикатора или же если использование химического индикатора нежелательно.

В потенциометрическом титровании в качестве индикаторов используется электрод потенциометра, опущенный в раствор, концентрацию которого нужно определить. Электрод должен быть чувствительным к титруемым ионам. В течение процесса титрования изменяется концентрация ионов, которую показывает измерительный прибор потенциометра на шкале. Точка эквивалентности – определяется не по изменению окраски индикатора, а по значительному изменению разности потенциалов между двумя электродами: индикаторным электродом, потенциал которого изменяется с изменением концентрации исследуемого вещества или реактива в растворе, и электродом сравнения, потенциал которого при титровании остается постоянным.

По показаниям потенциометра, чертят график зависимости рН

титруемого раствора от объема титранта, находят точку эквивалентности и объем титранта, затраченного на титрование. Далее чертят кривую потенциометрического титрования.

Данная кривая аналогична кривой титрования титриметрического анализа. По кривой титрования находится точка эквивалентности, находящаяся в середине скачка титрования. Точка эквивалентности определяется при проведении касательных к участкам кривой титрования и по середине касательной скачка титрования.

Максимальное значение изменения $\Delta pH/\Delta V$ приобретает в точке эквивалентности.

Метод потенциометрического титрования дает возможность дифференциального титрования смесей сравнительно близких по своим свойствам кислот и гидроксидов без предварительного их разделения; проведения эксперимента окрашенных и мутных растворов до высокой точности и воспроизводимости; титрования разбавленных растворов; замены субъективной оценки на объективные методы. Большое значение имеет возможность автоматизации данных методов.

При подготовке к проведению потенциометрического титрования собирали установку, состоящую из источника тока, потенциометра (или рН-метра), гальванической цепи из двух электродов - сравнительного и индикаторного (хлорсеребряного и стеклянного), магнитной мешалки, бюретки со стандартным раствором и стакана с исследуемым раствором. Концентрацию карбоксильных групп исследуемых сополимеров определяли прямым титрованием.

Для равновесного набухания сополимеров их выдерживали в 30 мл воде на мешалке. Массу навески брали 0,05 г. Концентрация щелочи NaOH составляла 0,01 н. Титрование являлось прямым и полученные результаты считали по объему израсходованного раствора NaOH.

Результаты титрования представлены в таблице 7 в главе «Результаты и обсуждение».

Метод ИК-спектроскопии. ИК-спектроскопия является одним из методов определения структуры соединения, дающих наибольшую информацию. Из-за постоянных колебаний молекулы ее связи растягиваются (и сокращаются), кроме этого, имеют свойство изгибаться относительно друг друга. Изменения колебаний молекул вызываются поглощением в инфракрасной области, лежащей за пределами (более низкая частота, более длинные волны, меньшая энергия) красного конца видимого спектра.

Для указания положения полос поглощения в инфракрасной области используют длину волны или чаще частоту. Длину волны выражают в микронах ($1 \text{ мкм} = 10^{-4} \text{ см}$, или 10^4 \AA). Частоту выражают не в герцах, а в *волновых числах* (см^{-1}), часто называемых обратными сантиметрами; волновое число - это число волн, укладывающихся в 1 см, и оно представляет собой величину, обратную длине волны в сантиметрах.

Инфракрасный спектр обычно характерен для данного органического соединения, и его можно использовать как для установления идентичности двух соединений, так и для определения строения нового соединения.

Два вещества, имеющие одинаковые инфракрасные спектры, идентичны в тысячах различных физических свойств - поглощении света при тысячах различных частот - и совершенно определенно должны быть одним и тем же соединением. Инфракрасный спектр помогает установить строение нового соединения; он дает информацию о том, какие группировки содержатся (или отсутствуют) в молекуле. Определенная группа атомов имеет характеристическую частоту поглощения, т. е. определенная группа поглощает свет определенной частоты, и эта частота не изменяется, в каком бы соединении эта группа ни находилась [59].

Методом ИК-спектроскопии были проанализированы сополимеры на основе полипропиленгликольмалеината с метакриловой кислотой соответственно с исходным массовым соотношением для сополимера полипропиленгликольмалеинат–метакриловая кислота 10,1:89,9 мас.% и 15,1-84,9 мас.%.

Снятие ИК-спектров порошкообразных сополимеров полипропиленгликольмалеината с метакриловой кислотой проводилось на спектрофотометре «Specord-IR», используя методику с применением таблеток KBr, раствора CCl₄ и в вазелине. Из сополимеров полипропиленгликольмалеината с метакриловой кислотой были изготовлены пленки, которые были подвергнуты спектрометрическому анализу.

2.3 Физико-химические методы исследования сополимеров

2.3.1 Исследование набухания

Для определения равновесной степени набухания образцы полимеров, взвешенные с точностью до четвертого знака после запятой в течение 20 суток выдерживали в растворителе. Степень набухания определяли в 3-5 параллельных опытах, найденные значения усредняли. Величину равновесной степени набухания рассчитывали по формуле:

$$\alpha = (m - m_0) / m_0, \text{ (б)}$$

где m – масса равновесно набухшего полимера, г;

m_0 – масса сухого вещества, г.

2.3.2 Исследование набухания сополимеров при различных условиях

Определение степени набухания сополимеров в зависимости от рН раствора

Для определения степени набухания сополимеров в растворах с различной кислотностью приготовили буферные растворы. Буферные системы готовят из смесей слабой кислоты с ее солью или слабого основания с его солью, которые регулируют концентрацию H⁺-ионов, уменьшая влияние всевозможных факторов, изменяющих рН раствора [61].

Универсальная буферная смесь была приготовлена из растворов трех

кислот: фосфорной, уксусной и борной. Концентрация каждого раствора кислоты составляет 0.04 М. Для получения буферного раствора желаемого значения рН к 100 мл смеси приливается указанный ниже (Таблица 2) объем 0.2 н раствора NaOH:

Таблица 2

Универсальная буферная смесь

NaOH (0.2 н), мл	рН
7.5	2.09
20.0	3.29
25.0	4.10
35.0	5.02
42.5	6.09
52.5	7.00
62.5	7,96
70.0	9,15

Равновесную степень набухания сополимеров на основе полипропиленгликольмалеината с метакриловой кислотой в растворах с различным значением рН среды определяли гравиметрическим методом. Для этого была подготовлена навеска сополимера, которая затем выдерживалась в буферном растворе (рН=2-9) до достижения постоянной массы. Равновесная степень набухания полученных гелей была определена по формуле 6.

Определение степени набухания сополимеров в среде органического растворителя

Для установления степени набухания сополимеров на основе полипропиленгликольмалеината с метакриловой кислотой был приготовлен ряд растворов органических растворителей (ДМФА, ДМСО, этанол) в объемных долях от 0 до 1 (Таблица 3).

Таблица 3

Концентрация растворов органических растворителей (на 100 мл)

Концентрация растворов органических растворителей в об.д. (100 мл)											
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
ДМФА, мл	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
ДМСО, мл	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Этанол, мл	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

Определение степени набухания сополимеров в присутствии низкомолекулярной соли

Для установления степени набухания сополимеров на основе полипропиленгликольмалеината с метакриловой кислотой были приготовлены растворы моно- и бивалентных солей NaCl и CaCl₂ с концентрацией от 10⁻³ моль/л до 10⁻⁰ моль/л (1М), (Таблица 4).

Таблица 4

Концентрация растворов низкомолекулярных солей (на 100 мл)

Концентрация растворов низкомолекулярных солей в моль/л (100 мл)				
	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁰
NaCl, г	5,85 · 10 ⁻³	5,85 · 10 ⁻²	5,85 · 10 ⁻¹	5,85
CaCl ₂ , г	1,11 · 10 ⁻²	1,11 · 10 ⁻¹	1,11	11,1

Равновесную степень набухания сополимеров на основе полипропиленгликольмалеината с метакриловой кислотой в растворах различных органических растворителей и растворах низкомолекулярных солей определяли также гравиметрическим методом.

3. Результаты и их обсуждение

3.1 Определение молекулярной массы полимера

Исследовали образец полипропиленгликольмалеината. Все опыты проводили при 22⁰С. Растворителем служил хлороформ (показатель преломления $n_0 = 1,4424$, мутность $\tau = 1,19$ NEPH, $\tau = 0,176$ NTU, $\tau = 0,043$ EBC).

Для определения ММ методом светорассеяния использовали турбидиметр НАСН 2100АН. Измерения проводили по стандартной методике при длине волны света $\lambda_0=546$ нм, калибровка прибора по бензолу (показатель преломления $n_0 = 1,5010$, мутность $\tau = 1,16$ NEPH, $\tau = 0,174$ NTU, $\tau = 0,043$ EBC). M_w находили по уравнению Дебая.

Пример полученных экспериментальных данных представлен в таблице 5.

Таблица 5

Молекулярные и гидродинамические характеристики полипропиленгликольмалеината

№	$c \cdot 10^{-4}$, г/см ³	d	n_d^{20}	$\frac{Kc}{R_{90}} \cdot 10^{-4}$		
				NEPH	NTU	EBC
1	11,423	1,4699	1,4477	0,8151	0,8143	0,8174
2	11,274	1,4669	1,4475	1,3592	1,3572	1,3727
3	11,602	1,4702	1,4473	2,4490	2,4677	2,4686
4	11,168	1,4700	1,4469	4,4794	4,4943	2,4682

Как видно из таблицы, ММ исследованного полимера относительно

невелика. При этом значения $\frac{Kc}{R_{90}} \cdot 10^{-4}$ определенные в разных нефелометрических системах единиц, соответствуют друг другу.

Далее строили графики зависимости $\frac{Kc}{R_{90}} \cdot 10^{-4}$ от концентрации для полипропиленгликольмалеината в хлороформе.

При обработке данных, полученных при турбидиметрическом измерении светорассеяния растворов полимера полипропиленгликольмалеината с вышеуказанными концентрациями в координатах $\frac{Kc}{R_{90}} \cdot 10^{-4}$, дальнейшей экстраполяции на ось у была рассчитана средняя молекулярная масса полимера, величина которой составила 5603.

Кроме того, была определена средняя молекулярная масса этого полимера по кислотному числу, полученному путем титрования отобранных проб в процессе синтеза. Значение средней молекулярной массы, определенной турбидиметрическим методом хорошо коррелирует со значением полученным по кислотному числу.

3.2 Радикальная сополимеризация полипропиленгликольмалеината с метакриловой кислотой и изучение состава и структуры полученных сополимеров

Радикальная сополимеризация п-ПГМ с МАК проводилась при глубоких степенях превращения в присутствии радикалообразующего инициатора - перекиси бензоила при $t = 60^\circ \text{C}$ в течение 6 ч при исходных массовых соотношениях мономеров 17,6:82,4; 25,3:74,7; 36,1:63,9; 51,3:48,7; 60,6:39,4; 84,2:15,8; 94,6:5,4 масс. %.

Состав полученных сополимеров п-ПГМ-МАК был определен потенциометрическим титрованием 0,01н раствором NaOH. Потенциометрическое титрование проводилось с помощью иономера марки И-160 МИ.

Данные проведенной сополимеризации представлены в таблице 6.

Таблица 6

Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси при сополимеризации п-ПГМ (M_1) с МАК (M_2). $t = 60^\circ \text{C}$, $[\text{I}] = 8 \text{ моль/м}^3$

Состав исходной смеси, масс.%		Состав сополимера, масс.%		Выход сополимера, %	α , %
M_1	M_2	m_1	m_2		
17,6	82,4	10,1	89,9	87,7	1569,3
25,3	74,7	15,1	84,9	84,3	1243,6
36,1	63,9	25,2	74,8	82,1	861,7
51,3	48,7	40,5	59,5	81,4	795,6
60,6	39,4	49,9	50,1	79,3	698,3
84,2	15,8	74,8	25,2	75,2	342,5
94,6	5,4	89,4	10,6	74,4	-

В результате сополимеризации были синтезированы нерастворимые полимеры сетчатой структуры. Проанализировав набухаемость в воде сополимеров в различных исходных соотношениях, мы обнаружили, что с увеличением доли МАК в сополимере набухаемость его увеличивается. Данная закономерность объясняется способностью МАК к гомополимеризации. Полученный гомополимер обладает большой степенью набухаемости в воде. В связи с этим можно предположить, что в структуру сополимера, обогащенного МАК, например как для соотношения 15,1:84,9 масс.% вошли полимерные блоки МАК, вызывающее дополнительное набухание.

На базе данных представленных в таблице 6 была построена диаграмма состава сополимера (рис. 15). На графике видно, что при любых концентрациях исходных реагентов наблюдается обогащение сополимера звеньями МАК. Данный факт говорит о более реакционной способности мономера МАК.

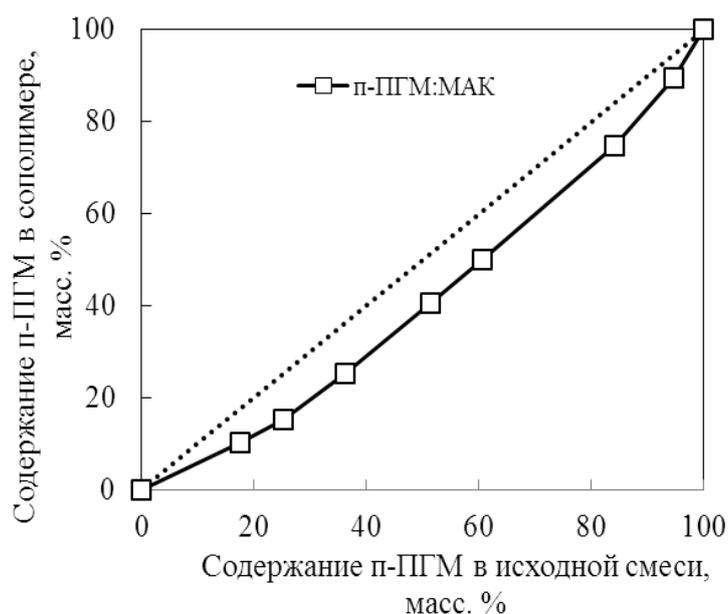


Рисунок 15 Кривая состава сополимеров п-ПГМ с метакриловой кислотой

Полное представление реакционной способности сомономеров дают расчеты относительных активностей сомономеров, или констант сополимеризации (r_1 и r_2).

Для расчета относительных активностей сомономеров было использовано интегральное уравнение Майо-Льюиса. На основании данных о составе сополимеров, полученных потенциометрическим титрованием были рассчитаны константы сополимеризации, значения которых приведены в таблице 7.

Таблица 7

Константы сополимеризации п-ПГМ (M_1) МАК (M_2)

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
МАК	0,49	1,88	0,92	2,04	0,53	0,60	3,58	0,52	3,87

Для исследуемой системы величина относительной активности r_1 меньше единицы ($r_1 = 0,49$), что может свидетельствовать о том, что макрорадикал, оканчивающийся звеном п-ПГМ проявляет меньшую

активность к своему радикалу. Макрорадикал, имеющий на конце звено МАК предпочтительнее реагируют со «своим» мономером или радикалом, чем с «чужим» ($r_2 > 1$).

Величина $1/r_1 > 1$ свидетельствуют о большей активности макрорадикала п-ПГМ при присоединении к нему макрорадикала метакриловой кислоты. Напротив для макрорадикала МАК при контакте с мономером или макрорадикалом п-ПГМ, проявляет большую активность к «своему» мономеру, чем к «чужому».

Произведение величин r_1 и r_2 , равное 0,92, дает право предположить, что расположение звеньев п-ПГМ и МАК в сополимере носит статистический характер.

Вычисленные согласно уравнению Альфрея-Прайса по полученным значениям r_1 и r_2 факторы активности $Q-e$, которые характеризуют удельную активность и полярность мономеров, показывают более высокую активность МАК по сравнению с п-ПГМ.

Полученные положительные значения e_1 и e_2 указывают на недостаток электронной плотности на двойной связи мономеров, что обусловливается действием электроноакцепторных заместителей. Величина параметра Q_1 выше, чем Q_2 , что является свидетельством того, что степень сопряженности двойной связи в молекуле п-ПГМ выше, чем в мономере МАК с заместителем.

3.3 ИК - спектроскопическое исследование сополимеров на основе п-ПГМ

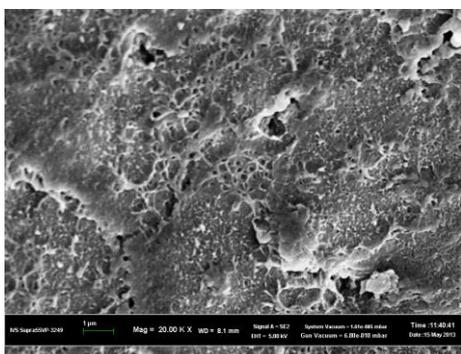
Классическим методом, позволяющим получить наибольшую достоверность в исследовании качественного химического состава полимеров, остается ИК-спектроскопия, основанная на способности вещества избирательно взаимодействовать с электромагнитным излучением с поглощением энергии в инфракрасной области спектра. Полученные в

настоящей работе сополимеры на основе п-ПГМ-МАК были охарактеризованы с помощью метода ИК-спектроскопии.

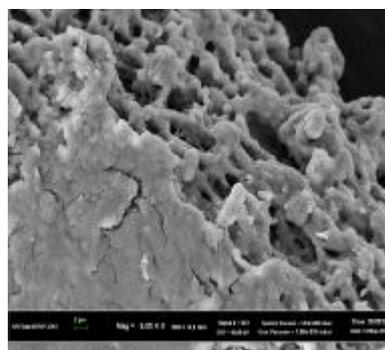
Интегрирование и учет соотношения интенсивности сигналов указывает на состав сополимеров способных поглощать некоторое количество жидкостей. В ИК-спектрах сшитых сополимеров п-ПГМ-МАК обнаруживаются колебания с участием кратной связи при 1206 см^{-1} , а также карбоксильных групп – COOH, обеспечивающие набухание, проявляются в области 1701 см^{-1} . ИК-спектры показаны в приложениях 1 и 2.

3.4 Исследование сополимеров методом РЭМ

На рис. 16 представлены полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа микрофотографии образцов п-ПГМ:МАК 15,1:84,9 масс. %.



a)



б)

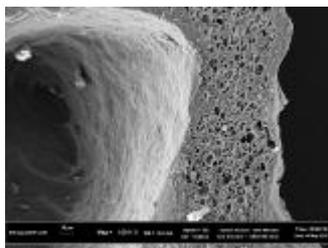


Рисунок 16 Микрофотографии гидрогеля: поверхности (*a*) и среза (*б*) полимера п-ПГМ:МАК

На основании данных РЭМ можно утверждать, что все исследуемые образцы имеют пористую структуру, сшитую сеткой волокон из полимера.

3.4 Факторы, влияющие на набухание полиэлектролитных гелей

В зависимости от воздействия, которое вызывает коллапс, восприимчивые гели можно разделить на термо-, ион-, фото-, рН-чувствительные, чувствительные к составу применяемого растворителя, к действию электрического поля и др. Нами было изучено изменение объема гидрогелей в зависимости от рН среды, наличии различных растворителей и ионной силы раствора.

3.4.1 Влияние рН среды на свойства сополимеров на основе полипропиленгликольмалеината с метакриловой кислотой

Гели восприимчивые к изменению рН среды содержат группы слабой кислоты или основания и способны к ионизации при изменении кислотности внешнего раствора. Полимерные гидрогели находятся в сколапсированном состоянии до того момента пока не попадут в среду вызывающую ионизацию из-за электростатического отталкивания одноименно «заряженных» звеньев и «распирающего» осмотического давления противоионов.

Рисунок 17 иллюстрирует результаты наблюдения за поведением гидрогеля на основе сополимера п-ПГМ-МАК различных мольных соотношений в зависимости от изменения рН среды.

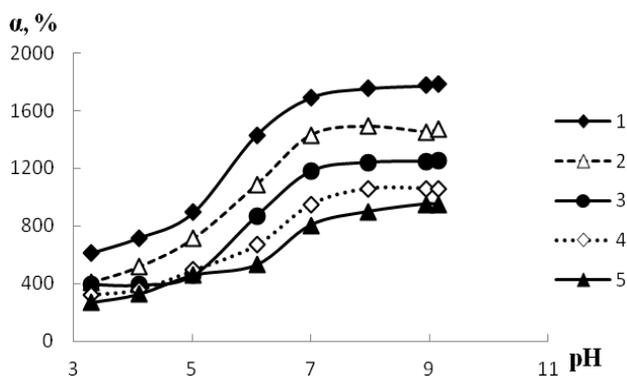


Рисунок 17 Зависимость степени набухания гидрогелей НПС:МАК от pH среды: (1) - 10,1:89,9; (2) - 15,1:84,9; (3) - 25,2:74,8; (4) - 40,5:59,5; (5) - 49,9:50,1

В ходе проведения эксперимента было обнаружено, что набухание гидрогелей с кислотными группами происходит в щелочной среде, а коллапс - в кислой, так как ионизация подавлена.

При изучении графика набухания гидрогеля на основе п-ПГМ и МАК можно увидеть, что зависимость степени набухания от изменения pH растворителя носит экстремальный характер. Гидрогели на основе сополимеров п-ПГМ с МАК очень чувствительны к изменениям pH среды. Менее всего набухание происходит при низких значениях pH, т.е. в кислой среде.

Полученные нами полимеры содержат кислые карбоксильные группы, которые в щелочной среде ионизируют и, как следствие, происходит электростатическое отталкивание одноименно заряженных карбоксильных групп, повышающее с увеличением pH среды. Вследствие чего мы наблюдаем значительно набухание по мере приближения к высоким значениям pH. При низких значениях pH гидрогель коллапсирует вследствие уменьшения ионизации карбоксильных групп и формирования их более компактной конформации. Судя по экспериментальным данным можно наблюдать, что с повышением доли МАК набухающая способность гидрогелей увеличивается. Это объясняется образованием более «рыхлой»

сетки и увеличением числа карбоксильных групп. График набухания п-ПГМ-МАК с наибольшей молярной долей п-ПГМ (49,9:50,1) характеризуется более плавным переходом в набухшее состояние по сравнению с графиками сополимеров с большим количеством МАК, т.е. резкого скачка не наблюдается. Возможно это связано с более компактно упакованной сеткой где проникновение молекул растворителя затруднено.

Представленные на рисунке 17 кривые зависимости набухающей способности гелей на основе сополимеров п-ПГМ-МАК от изменения рН среды представляют собой пример набухания гидрогелей, содержащих кислотные группы.

Обобщая данные, полученные в ходе проведения эксперимента, можно прийти к выводу, что полученные сополимеры на основе п-ПГМ и МАК обладают высокой чувствительностью к рН среды. Благодаря таким свойствам полимерные гидрогели способны реагировать на незначительные изменения внешних условий заранее запрограммированным образом.

3.4.2 Влияние смешанных растворителей на набухание гелей на основе сополимеров полипропиленгликольмалеината с метакриловой кислотой

Для получения более полной картины влияния различных факторов окружающей среды на набухающую способность гидрогелей на основе полипропиленгликольмалеината нами был изучен эффект присутствия составов бинарных смесей растворителей на объемные характеристики рассматриваемых гелей. Поскольку изучаемые нами полимеры являются ионогенными, качество растворителя ухудшается за счет добавления к воде органического растворителя.

В качестве органического компонента были выбраны ДМСО, ДМФА и этанол, содержание которых в смеси варьировалось от 0 до 1 объемных долей. При выборе данных растворителей ориентировались на некоторое различие в их полярности. Данные проведенных исследований приведены на рис. 18.

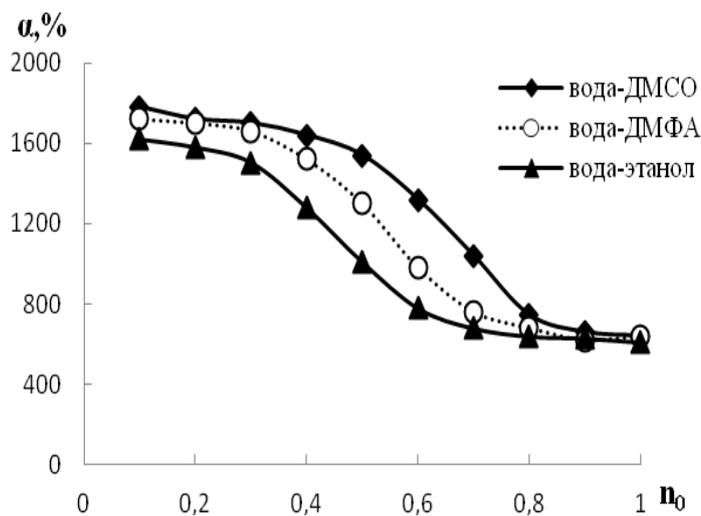


Рисунок 18 Влияние состава растворителей на набухание гидрогеля на основе п-ПГМ с МАК состава 10,1:89,9 масс.%

Как известно, основными характеристиками растворителей являются диэлектрическая проницаемость (ϵ) и дипольный момент (μ) среды. По величине этих параметров используемые в работе растворители располагаются в следующем порядке:

ДМСО > ДМФА > этанол

ϵ 45,0 36,7 27

μ 3,96 3,80 1,69

Как видно из экспериментальных данных (рис. 18) увеличение объемных долей органических растворителей приводит к уменьшению коэффициента набухания ($\alpha, \%$) гидрогелей.

Кривая зависимостей от доли органических растворителей, демонстрируют поведение, типичное для полимерных сеток, субцепи которых заряжены. При этом следует отметить, что природа органического растворителя оказывает влияние на ход кривых зависимости. При переходе от ДМСО к ДМФА и этанолу зависимость от объемной доли растворителя обостряется и наблюдается своего рода скачок.

Полученные результаты указывают на то обстоятельство, что коэффициент набухания сополимеров п-ПГМ–МАК значительно выше в водной среде, нежели в рассматриваемой органической, что может свидетельствовать о том, что с увеличением в составе бинарной смеси доли органического растворителя наблюдается постепенное сжатие полимерной сетки исследуемых гидрогелей. Объясняется это снижением полярности системы, вызванном увеличением объемной доли органического составляющего бинарной смеси, так как в сравнении с исследуемыми органическими растворителями (этанол, ДМФА и ДМСО), значение полярности воды наибольшее. В результате снижения полярности системы наблюдается снижение степени диссоциации, приводящее к снижению общего числа противоионов в рассматриваемых полимерах, которые и создают распирающее осмотическое давление.

Так как набухание возможно лишь при условии, что компоненты системы могут взаимодействовать друг с другом, взаимно смешиваясь или взаимно растворяясь, т.е. проявляя термодинамическое сродство, то можно прийти к выводу, что исследуемые гидрогели термодинамически плохо совмещаются с рассматриваемыми бинарными смесями органических растворителей.

Изучая полученные графики рис. 18 можно заметить, что кривые различных составов п-ПГМ-МАК ведут себя аналогично друг другу в различных растворителях. Для всех графиков наблюдается тенденция к большему набуханию гидрогеля в зависимости от количества звеньев МАК. Данное явление возможно обусловлено тем, что карбоксильные группы в составе МАК нарушают баланс между количеством разноименно заряженных групп и обеспечивают дополнительное отталкивание. Коллапс геля, по всей видимости, связан с уменьшением степени диссоциации заряженных групп, и как следствие, уменьшением сил отталкивания в виду ухудшения термодинамического качества растворителя.

Однако имеется ряд различий характерных для каждого растворителя.

Судя по графикам видно, что для этанола переход в сколлапсированное состояние наблюдается более резко при концентрации органической компоненты от 0,3 об. долей и заканчивается при 0,7 об. долей, в то время как для сополимеров набухающих в ДМФА и ДМСО восприимчивость в растворителю более ярко выражена только в интервале от 0,4, что связано с наименьшей полярностью этанола в сравнении с выбранными растворителями. То есть природа и качество растворителя существенно влияет на набухающую способность гидрогеля. Из этого следует, что качество растворителя для набухающих гидрогелей ухудшается прямо пропорционально с его полярностью.

Во всех случаях сополимеры набухали в воде, что вызвано силами притяжения, обусловленных гидрофильными взаимодействиями или водородными связями, а затем значительно уменьшали свой объем при увеличении концентрации органического растворителя. Из этого следует, что такой фактор как состав растворителя делает преобладающими силы притяжения и переход геля в сколлапсированное состояние становится неизбежным. Из этого следует, что восприимчивость сополимеров п-ПГМ-МАК к добавлению термодинамически плохого растворителя является высокой.

3.4.3 Влияние моно- и бивалентных солей на набухание гелей на основе сополимеров полипропиленгликольмалеината с метакриловой кислотой

Помимо таких факторов как pH и состав раствора на степень набухания полимерных гелей в растворе может влиять добавление низкомолекулярной соли. Нами был проведен ряд экспериментов на выявление поведения полученных сополимеров в растворах при увеличении концентрации моно- и бивалентных солей.

На рисунке 19 представлены зависимости набухания исследуемых гидрогелей от количества добавленного низкомолекулярного электролита. Исходя из графика видно, что низкие значения концентрации электролита

вливают на полимерные гели незначительно. При дальнейшем увеличении концентрации соли наблюдается снижение набухающей способности. Так по графику мы наблюдаем сжатие полимерной сетки при концентрации низкомолекулярной соли от 10^{-3} , далее при увеличении концентрации до 10^{-2} происходит скачок, причем для раствора сополимера в бивалентной соли скачок является более резким. Дальнейшее увеличение концентрации солей не влияет на ход кривых.

Известно, что добавление низкомолекулярной соли оказывает существенное влияние полимерные сетки полиэлектролитных гелей, приводя к экранированию эффектов, связанных с заряженностью сетки.

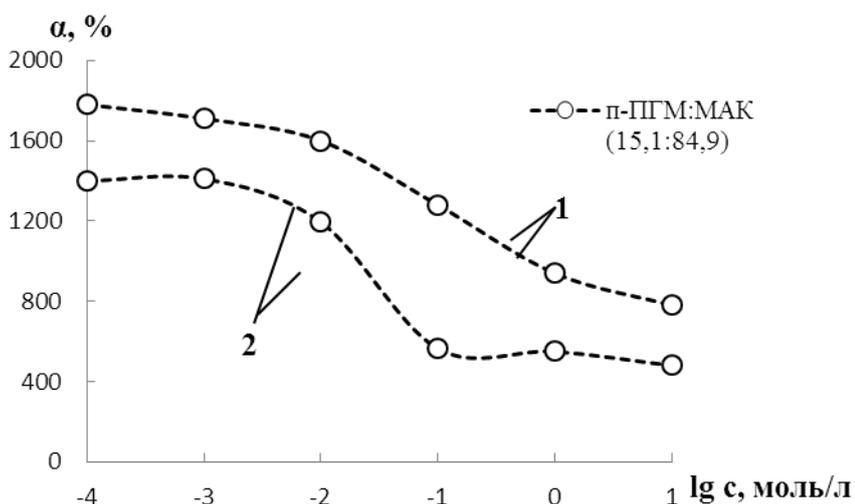


Рисунок 19 Зависимость степени набухания сополимеров п-ПГМ с МАК от концентрации NaCl (1) и CaCl₂ (2)

Заключение

1. В данной дипломной работе была получена ненасыщенная полиэфирная смола на основе 1,2-пропиленгликоля и малеиновой кислоты. Далее синтезированный полипропиленгликольмалеинат являлся реагентом для сополимеризации с метакриловой кислотой.

2. Радикальной сополимеризацией были получены сополимеры на основе полипропиленгликольмалеината с метакриловой кислотой в различных мольных соотношениях реагентов. Далее был проведен ряд экспериментов на набухание сополимеров в ряде растворителей для установления структуры полученных полимеров. Сополимеры не растворялись в таких растворителях как гексан, бензол, вода в результате чего было установлено, что данные полимеры имеют пространственно-сшитое строение. Данный факт далее был доказан в ходе проведения экспериментов по набуханию полимеров при различных условиях. Основываясь на предположении, что полученные сополимеры обладают свойствами гидрогелей, был проведен эксперимент на определение степени набухания полимеров в воде. Гидрогели обладают способностью поглощения в себя больших количеств растворителя и удерживания его при постоянном давлении. Полученные сополимеры проявили свойства гидрогелей. Была проследована зависимость набухающей способности полимеров от различного соотношения реагентов. Так при увеличении содержания метакриловой кислоты набухающая способность увеличивалась, что связано получением менее плотно упакованной сетки, что облегчает проникновение молекул растворителя. Максимальная степень набухания выявлена для сополимеров с мольным соотношением сомономеров п-ПГМ-МАК, равном 10,1:89,9 мол.%. Также было установлено, что увеличение доли МАК приводит к увеличению выхода сополимеров.

3. Был определен состав сополимеров потенциометрическим методом. Рассчитанные на основе полученных данных относительные активности

сополимеров (или константы сополимеризации) доказывают то, что метакриловая кислота является менее активным мономером, чем полипропиленгликольмалеинат, так как величина r_1 выше r_2 . Следовательно мы можем предположить что полимерная сетка сополимеров в большей степени состоит из звеньев п-ПГМ.

4. Произведение величин r_1 и r_2 для сополимеров полипропиленгликольмалеината с метакриловой кислотой составило 1,13 и указывает на тот факт, что распределение звеньев в синтезированных сополимерах носит статистический характер.

5. Методом ИК-спектроскопии было подтверждено наличие в структуре сополимеров п-ПГМ-МАК карбонильных групп характерные для данных соединений колебания с участием кратной связи при 1206 см^{-1} , а также карбоксильные группы - COOH , обеспечивающие набухание, проявляются в области 1701 см^{-1} .

6. Степень набухания полимеров п-ПГМ-МАК была установлена гравиметрическим (весовым) методом. Полученные данные свидетельствует, что при нормальных условиях ($\text{pH } 7$ и $T = 293\text{K}$) степень набухания сополимеров увеличивается по мере повышения содержания метакриловой кислоты в составе сополимера с 15,1 масс.% до 49,9 масс.%.

7. Исследование влияния pH среды на набухание сополимеров полипропиленгликольмалеината с метакриловой кислотой показало, что минимум набухания для данных сополимеров наблюдается при низком значении pH . Это означает, что полученный гель содержит в макроцепи кислотные группы. С увеличением содержания в сополимерах звеньев метакриловой кислоты область pH , соответствующая минимальной сорбционной емкости гидрогеля, смещается в более кислую сторону. Данный эксперимент показал, что исследуемые нами сополимеры являются полиэлектролитными.

8. Исследование влияния органических растворителей (ДМСО, ДМФА и этанол) на набухание сополимеров показало, что сополимеры на основе п-

ПГМ и МАК во всех бинарных вводно-органических системах ведут себя однотипно. Наибольший коэффициент набухания сополимеров наблюдался в водной среде, и далее полимер постепенно переходил в сколлапсированное состояние с повышением доли органической составляющей. Также эксперимент показал, что скорее всего коллапс происходит в среде менее полярного растворителя, в нашем случае этанола. Данные факты свидетельствуют о том, что набухание гидрогеля зависит от природы растворителя.

9. Эксперимент на выявление поведения полученных сополимеров в растворах при увеличении концентрации моно- и бивалентных солей показал, при добавлении низкомолекулярной соли к набухшему в воде сополимеру наблюдается снижение набухающей способности. что исследуемые нами сополимеры являются полиэлектролитными. Добавление низкомолекулярной соли оказывает существенное влияние на полимерные сетки полиэлектролитных гелей, приводя к экранированию эффектов, связанных с зарядностью сетки. Исходя из этого можно сказать, что полученные сополимеры являются полиэлектролитными, что вполне согласуется с полученными ранее данными.

10. Методом светорассеяния) на нефелометре (мутномере) была определена средневесовая молекулярная масса исходного полипропиленгликольмалеината и составила 11,2003 что вполне коррелируется с данными, проведенными по определению кислотного числа полимера.

В проделанной работе мы изучили такой класс материалов нового поколения как полимерные гидрогели, которые привлекают все большее внимание как в научных кругах, так и со стороны промышленной отрасли и предпринимательской деятельности в виду удивительных свойств, которые могут в значительной мере внести вклад в такие сферы как медицина, сельское хозяйство, приборостроение и др. Изучив набухающую способность полученных сополимеров мы показали, что они обладают уникальными

свойствами к впитыванию влаги, остаются достаточно прочными и упругими, и сохраняют свою форму подобно твердым телам. Также мы изучили влияние внешних условий на набухающую способность гидрогелей и доказали, что полученные полимеры являются управляемыми системами. Полимеры на основе п-ПГМ и МАК были синтезированы нами с целью их дальнейшего применения в таких масштабных отраслях как медицина, главным образом в качестве носителей лекарственных веществ; нанотехнологии, в частности на основе сополимеров п-ПГМ:МАК были синтезированы полимерметаллические комплексы, содержащие наноразмерные частицы никеля; сельскохозяйственной области в качестве гелей-суперабсорбентов, что может вызвать большой интерес, в связи с проблемами влагосохранения в почвах в экстремально жарких странах и засушливых регионах.

Список использованной литературы

1. Седов Л. Н. В кн.: Армированные полимерные материалы. М., «Мир», 1968. С. 7-58.
2. I. G. Farben, DRP 540 101 (1930), DRP 544 326 (1930), DRP 571 665 (1930), DRP 598 732 (1932).
3. Бенинг Г. Ненасыщенные полиэферы. Перевод с английского канд. техн. наук З.В. Михайловой под редакцией канд. Хим. наук Л.Н. Седова. Издательство Химия. Москва. 1968.
4. Bruins P. F., Epoxy Resin Technology. Wiley-Interscience, New York. 1968.
5. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. М., «Химия», 1972. 448 с.
6. Cywinski J. W. The Role of Organic Peroxides in Curing Polyester Resins and their Influence on the Physical Properties of Reinforced Plastics, London, Novadel Ltd., 1960. 100 p.
7. Карножицкий В. Органические перекиси. Пер. с фр. Под ред. А. Н. Несмеянова. М., Издательство Химия, 1961. 154 с.
8. Kaufman M., «Plaste u. Kautschuk», 1962, Bd. 9, № 5, S. 236-238; Tobolsky L. V., Matlack L R., J. Polymer Sci., 1961, v. 55, № 161, p. 49-56.
9. Антоновский В. Л., Терентьев В. А., ЖФХ, 1965, т. 39, № 12, с. 2901-2902; Кириллов А. И., ЖОХ, 1965, т. 35, № 7, с. 1226-1227.
10. Mageli O. L., Kolczynski J, R., Ind. Eng. Chem., 1966, v. 58, № 3, p. 25-32.
- 11 Цубина Х. В. и др., Пласт, массы. 1966. № 3. с. 21-23.
12. Авдеева Г. М.» Ли П. З., Седов Л. Н., Пласт, массы, 1967, № 8, с. 26-29.
13. Осипова Л, В., Кореньков Г. Л., Хим. пром. за рубежом, 1967, № 11, с. 3-13.
14. Klosowska-Wolkowicz Z., Polimery, tworzywa wielkoczyst., 1971, v. 16, № 11, p. 516-518; Plast Technol., 1972, v. 18, № 7, p. 47-49.
15. Tang Au-Chin e. a., Sci. Record, New Ser., 1959, v. 3, M 1, p. 9, 16-26.
16. Tang Au-Chin. e. a, «Acta chimica sinica», 1959, v. 25, № 1, p. 10-17; J.

Polymer Sci., 1959, v. 35, p. 219-233.

17. Школьман Е. Е., ЖПХ, 1952, т. 25, № 1, с. 70-77.

18. Петров Г. С., Власова К. Н. В кн.: Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений. Доклады 7-й конференции. М., изд-во АН СССР, 1951, с. 68-72. ных соединений. Доклады 7-й конференции. М с 68-72.

19. Школьман Е. Е., Ворошилова Н. М., ЖПХ, 1962, т. 35, № 9, с. 2054 2059.

20. L. F. Fieser, M. Fieser, Organische Chemie, VCH (1965) Kap. 11, S 436.

21. К. Н. Naser, Physikalische Chemie, VEB Verlag fur Grundstoffindustrie (1966).

22. M. M. Berthelot, Compt. rend. (1853) 37, 398.

23. M. M. Berthelot, Ann. chim. phys. (3) (1854) 41, 293.

24. J. M. van Bemmelen, Journ. prakt. Chem. (1) (1856) 69, 84.

25. W. H. Carothers, Collected Papers on High Polymeric Substances Vol. 1, Interscience High Polymers Series, NY.(1940).

26. R. H. Kienle et al., J. Am. Chem. Soc. (1929) 51, 509, (1930) 52, 3636, (1939) 61, 2258, (1940) 52, 1053, (1941) 63,491.

27. R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Naturund Kunstharzen, Kolloid Zeitschrift (1935) 70, 329.

28. R. Baker, Amer. Paint J. 49 (1965) 46, 12 Ref. F & L 71 (1965)].

29. K. A. Earhar, J. Paint Techn. 41 (1969), 529, 104.

30. I. G. Farben, DRP 540 101 (1930), DRP 544 326 (1930), DRP 571 665 (1930), DRP 598 732 (1932).

31. I. G. Farben, DRP 728 981 (1937).

32. O. Bayer, Angew. Chemie 59 (1947) 257.

33. L. V. Adams, EP 273 290, EP 638 275, AP 1 893 874.

34. W. H. Carothers, J. amer. chem. soc. 51(1929) 2548.

35. Gupta S. K., Thampy R. R., Makromol. Chem., 1970, Bd. 139, S. 103-113.

36. Tsuzuki Y., Bull. Chem. Soc. Japan. 1935, v. 10, p. 17.

37. Жебровский В. В. Канд. дис. Л., ЛХТИ, 1938.

38. Петров Г. С., Власова К. Н. В кн.: Химия и физико-химия высоко-

- молекулярных соединений. Доклады 7-й конференции. М., изд-во АН СССР, 1952, с. 68-72.
39. Fijolka P., Lenz J., «Plaste u. Kautschuk», 1959, Bd. 6, № 1, S. 23-24.
40. Feyer S. e. a., Ind. Eng.. Chem., 1954, v. 46, № 8, p. 1643-1645; На вяжская Э. А. и др. Лакокр. материалы и их примен., 1968, № 3, с. 59-60.
41. Acita T., Oishi S., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1955, v. 58, № 4, p. 315-316.
42. Brugel W., Demmler K., J. Polymer. Sci., 1969, C, № 22/2, p. 1117-1137.
43. K. Ziegler, H. Holl Ann. 528 (1937), 143.
44. Ordelt Z., «Plaste u. Kautschuk», 1967, Bd. 14, № 6, S. 380-386.
45. De Rossi D., Kajiwara K., Osada Y., Yamauchi A. Polymer Gels. Fundamentals and Biomedical applications. New York, 1991. 45 p.
46. Katchalsky A., Lifson S. The electrostatic free energy of polyelectrolyte solutions. Randomly-Linked macromolecules // J. Polym. Sci. 1953. Vol. 11, №5. - P. 409-423.
47. Хохлов А.Р. «Восприимчивые» гели // Macromolecules. 1998. Vol. 4, №5. - P. 262-268.
48. Дубровский С. А., Казанский В. С. Термодинамические основы применения сильно набухающих гидрогелей в качестве влагоабсорбентов // Высокомолекулярные соед.-1993.-Т. А.35, №10. С. 1712-1719.
49. Смирнов В. А., Суходольский Г. А., Филиппова О. Е., Хохлов А. Р. Перенос энергии в гелях на основе полиметакрилатов редкоземельных металлов // Физ. химия.-1998.Т.72, №4.С.710-713.
50. Eisenberg A., Kim I. S. Introduction to Ionomers, New-York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto; Wiley, 1998.-51 p.
51. Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р., Василевская В.В. Коллапс полиакриламидных гелей: влияние механической деформации образца и типа растворителя // Физ. химия. 1984. Т. 70, №5. С. 910-915.
52. Shibayama M, Tanaka T (1993) Phase transition and related phenomena of polymer gels. Adv Polym Sci 109:1-62.

53. Dusek K, Patterson D (1968) Transition in swollen polymer networks induced by intramolecular condensation. *J Polym Sci A* 2(6):1209-1216.
54. Сулейменов И. Э., Будтова Т. В., Бектуров Е. А. Кинетика набухания сильно набухающих гидрогелей в условиях существования 2-х фаз // *Высокомолекулярные соедин.* 2002. Т.А.44, №9. С.1571-1577.
55. Kamaraj B., Radnakrishnan G. Hydrogel capsules 2C26 for sustained drug release // *J. Appl. Polym. Sci.* 1994. Vol.51, № 6. P. 979-988.
56. Nakamura K., Maitani Y., Lowman A.V., Takayama K., Peppas N.A., Nagai T. Uptake and release of budesonide from mucoadhesive, pH-sensitive copolymers and their application to nasal delivery // *J. Contr. Release.* 1999. Vol.61, №3. P. 329-335.
57. Thomas A. Horbett. // *Hydrogels in medicine and pharmacy.* CRC press. 1986. 1. P. 127.
58. Blatter D.P., Gardner F.K., K. Van Slyk., Bredley A. // *J. Chrom.* 1972. 64. P. 147.
59. Brian J. Tighe. // *Hydrogels in medicine and pharmacy.* CRC press. 1987. 3. P. 53.
- 60 Nikolaos A. Peppas // *Hydrogels in medicine and pharmacy.* CRC press. 1987. 3. P. 180.
61. Сафронов А.П., Тагер А.А., Королева Е.В. Термодинамика растворения полиакриловой кислоты в донорных и акцепторных растворителях // *Высокомолекулярные соедин.*-1996.-Т.Б.38, №5.-С.900-906.
62. Тагер А.А., Адамова Л.В., Сафронов А.П., Ключин Е.С., Жигалова Е.Р. Термодинамика растворения полиакриловой кислоты в воде // *Высокомолекулярные соедин.*-1992.-Т.Б.33, №12.-С.10-15.
63. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. *Физика в мире полимеров.* М., 1989.
- 64 Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е. // *Успехи физ.наук.* 1997. Т.167. №2. С. 113-128.
65. Хохлов А.Р. // *Соросовский образовательный журнал.* 1998. №11. С. 138-142.

66. Филлипова О.Е. // Высокомолек. соед., серия С. 2000. Т.42. №12. С. 2328-2352.
67. Галаев Ю.В. // Успехи химии. 1995. Т.64. №5. С. 505-524.
68. Philippova O.E., Andreeva A.S., Khoklov A.R. et.al. // Langmuir. 2003. V.19. №18. P. 7240-7248.
69. Рабинович В.А, Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Ленинград: Химия, 1977. С. 121.