УДК 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТА С АКРИЛАМИДОМ

Буркеева Гульсым Кабаевна

доктор PhD, доцент

Нұрсейіт Гүлім Дәулетқызы

Карагандинский университет

им. академика Е.А. Букетова

Аннотация: Впервые осуществлена радикальная сополимеризация полиэтиленгликольмалеината с акриламидом. Методом светорассеяния и гель-проникающей хроматографии определена молекулярная масса полиэтиленгликольмалеината. С применением газовой хроматографии определен состав сополимеров. Рассчитаны константы и исследована кинетика реакции сополимеризации. Кинетические кривые показывают, что с повышением мольной доли акриламида в растворе увеличивается скорость реакции и набухающая способность сополимеров.

Ключевые слова: Полиэтиленгликольмалеинат, акриламид, радикальная сополимеризация, светорассеяния, гель-проникающая хроматография.

THE STUDY OF RADICAL COPOLYMERIZATION WITH ACRYLAMIDE POLIETILENGLIKOLSUKTSINATA

Burkeeva Gulsym Kabaeva

Nurseit Gulim Dauletkyzy

Abstract: For the First time carried out a radical copolymerization with acrylamide polietilenglikolsuktsinata. The method of light scattering and gel permeation chromatography determined molecular weight polietilenglikolsuktsinata. The composition of copolymers was determined using gas chromatography. The constants are calculated and the kinetics of the copolymerization reaction is investigated. Kinetic curves show that the reaction rate and swelling capacity of

copolymers increase with an increase in the molar fraction of acrylamide in the solution.

Key words: Polietilenglikolsuktsinata, acrylamide, radical copolymerization, light scattering, gel permeation chromatography.

Значительный интерес представляют продукты на основе ненасыщенных полиэфирных смол отвержденных виниловыми мономерами, имеющие специфические физико-химические и физико-механические свойства [1, с. 216]. Способность к сополимеризации полиэфирных смол с виниловыми мономерами, например, со стиролом была обнаружена лишь более четверти века тому назад [2-3, с. 18]. Благодаря описываемым характеристикам в настоящее время интенсивно развивается производство декоративных отделочных материалов и изделий конструкционного назначения, изготавливаемых на основе сополимеров полиэфиров со стиролом. Однако, проведенный литературный и патентный поиск показывает практическое отсутствие данных по синтезу и исследованию физико-химических свойств гидрогелей полиэтиленгликольмалеината с другими сомономерами. Выбор оптимальных рецептур синтеза сополимеров на основе полиэтиленгликольмалеината позволит перейти к более всесторонним исследованиям свойств гидрогелей и изысканиям областей их практического применения [4, с. 313].

В литературе имеются сведения о сополимеризации ненасыщенных полиэфирных смол с акрилатами, но отсутствуют данные по подобным реакциям с ненасыщенными карбоновыми кислотами и акриламидом [5, с. 16].

В связи с этим в настоящей работе исследованы реакции радикальной сополимеризации полиэтиленгликольмалеината с акриламидом в растворе.

Полиэтиленгликольмалеинат (п-ЭГМ) получен реакцией поликонденсации малеинового ангидрида и этиленгликоля при температуре 393-403K [6-7, с. 9]. Ход реакция контролировался посредством определения кислотного числа и по объему выделившейся воды [8, с. 384].

Молекулярную массу п-ЭГМ определяли методами светорассеяния на нефелометре 2100 AN фирмы NACH и гель - проникающей хроматографии на приборе Agilent 1260 Infinity, которая составляет 2350 а.е.м.

Радикальную сополимеризацию п-ЭГМ с акриламидом (АА) проводили в растворе при соотношении мономеров с растворителем 1:1,5 (по массе) при различных исходных мольных соотношениях сомономеров в присутствии

динитрила азобисизомасляной кислоты в качестве инициатора, при температуре 333 К.

Синтезированные полимеры для очистки их от остатков непрореагировавших мономеров промывали диоксаном.

Составы полученных сополимеров определяли потенциометрически и по остаточному количеству мономеров методом газовой хроматографии [9, с. 61].

Наличие в молекулах п-ЭГМ ненасыщенных двойных связей позволяет использовать последний в качестве матрицы для получения пространственно-сшитых полимеров при сополимеризации с реакционноспособным акриламидом.

В связи с этим нами осуществлена попытка получения таких полимеров реакциями сополимеризации п-ЭГМ с АА.

Данные по сополимеризации п-ЭГМ с АА приведены в таблице 1.

Как видно (таблица 1), при любых соотношениях исходной смеси полученные сополимеры обогащены звеньями АА. выход сополимера и степень набухания увеличиваются с повышением концентрации в исходной смеси АА, что по всей видимости обусловлено достаточной степенью разветвления и сшивки. При этом следует отметить, что набухающая способность синтезированных сополимеров несколько ниже полученных ранее при массовых соотношениях.

Таблица 1

**Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси при
сополимеризации п-ЭГМ (M_1) с АА(M_2), ДАК $[I]=8$ моль/м³, $T = 333$ К**

Исходное соотношение мономеров, мол.%		Состав сополимера, мол.%		α ,%	Выход, %
M_1	M_2	m_1	m_2		
п-ЭГМ-АА					
9.99	90.01	8.21	91.79	166.2	48.7
24.99	75.01	22.13	77.87	154.0	42.4
50.04	49.96	48.82	51.18	133.1	37.9
75.06	24.94	73.64	26.36	129.5	31.5
90.16	9.84	88.33	11.67	104.3	28.7

Более наглядно зависимость состава сополимера от состава исходной смеси демонстрирует диаграмма состава (рис.1).

Рис. 1. Диаграмма состава сополимеров п-ЭГМ-АА от состава исходной мономерной смеси

С использованием интегрального уравнения Майо-Льюиса, на основании данных состава сополимеров и исходной смеси, рассчитаны относительные активности сомономеров.

Из данных (табл.2) следует, что в системе п-ЭГМ-АА величина относительной активности r_1 меньше единицы, что может свидетельствовать о том, что макрорадикал, оканчивающийся звеном п-ЭГМ проявляет большую активность к «чужому» мономеру или радикалу, в то время как макрорадикал оканчивающийся звеном второго сомономера АА значительно легче реагирует со «своим». Произведение констант сополимеризации отличные от единицы указывает на склонность сополимеров к образованию чередующихся структур.

Таблица 2

Константы и параметры сополимеризации

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
П-ЭГМ	АА	0,69	1,22	0,84	1,45	0,82

Как известно, значения констант сополимеризации являются важными характеристиками при рассмотрении вопроса об относительной реакционной способности мономеров в зависимости от их строения. Однако более

полные сведения об относительной реакционной способности мономеров при сополимеризации можно получить на основе кинетических данных.

Рис. 2. Кинетическая кривая зависимости сополимеризации п-ЭГМ-АА: 1- 8.21:91.79; 2- 22.13:77.87; 3- 48.82:51.18; 3- 73.64:26.36; 4- 88.33:11.67 мол.%

Как видно (рис. 2), увеличение мольной доли АА в растворе закономерно увеличивает общую скорость сополимеризации, что хорошо коррелирует с данными по степени набухания конечных продуктов.

Таким образом, краткий обзор приведенного в статье материала, показывает, что в результате сополимеризации полиэтиленгликольмалеината и акриламида получены новые полимеры сетчатой структуры. Полученные результаты демонстрируют возможности направленного управления физико-химическими свойствами сополимеров на основе полиэтиленгликольмалеината и акриламида, индуцируемые составом полимерной композиции, а также изменениями условий внешней среды (рН, температура, качество растворителя, ионная сила раствора), что позволяет создавать новые материалы с заранее заданной программой поведения.

Список литературы

1. Kudaibergen G.K., Burkeeva G.K. Constants and parameters of radical copolymerization of poly(ethylene glycol fumarate) with acrylic acid // Chemical journal of Kazakhstan. - № 1(61). – 2018. – P. 215-222.
2. Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K. et al. The number average and mass average molecular masses of polyethylene(propylene) glycol fumarates // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series. – 2018. – № 2. – P. 17-22.
3. Sarsenbekova A. Zh., Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M. Kynetic aspects of radical polymerization of polypropeleneglycolmaleate with unsaturated carboxylic acids // Chemical journal of Kazakhstan. - № 2(62). – 2018. – P. 10-15.
4. Анисимов Ю. Н., Вонсович Н. А., Грехова О. Б. Привитая сополимеризация винилацетата с ненасыщенной олигоэфирной смолой и характеристики отвержденных композиций // Ж. прик. химии.- 1996.- Т.69, № 2. – С. 312-316.
5. Седов Л.Н., Авдеева Г.М., Зильберман Е.Г., Пугачевская Н.Ф., Савичева О.И. Модифицирование химической структуры полималеинатов и полифумаратов для регулирования свойств сополимеров на их основе // Вестник техн. и экономич. информ. – 1970.- №2. - P. 16.
6. Студенцов В.Н., Черемухина И.В., Левкин А.Н. Композиционный материал на основе ненасыщенной полиэфирной смолы. Информационный листок, Саратов, ЦНТИ, 2003 - №5.
7. Innovational patent 31799/02. / Burkeev M.ZH., Tazhbaev E.M., Mustafin E.S., Fomin V.N., Magzumova A.K. Methal of obtaining of unsaturated polyester resin from maleic acid and ethylene glycol. // 26.12.2008.
8. Васильев В.П. Аналитическая химия, Ч.2. – М.:Высшая школа, 1989. – 384с.
9. Буркеев М.Ж., Магзумова А.К., Буркеева Г.К. и др. Синтез и исследование сополимеров ненасыщенной полиэфирной смолы с виниловыми мономерами // Известия Высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2012. – Вып.7. Т.55. – С. 60–64.(1)