УДК 541.64

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Буркеева Гульсым Кабаевна

доктор PhD, доцент

Нұрсейіт Гүлім Дәулетқызы

Карагандинский университет

им. академика Е.А. Букетова

Аннотация: В работе впервые исследована радикальная сополимеризация полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой в среде диоксана при различных мольных соотношениях исходной мономерной смеси. Изучена кинетика реакции сополимеризации. Кинетические кривые показывают, что с повышением мольной доли акриловой кислоты в растворе увеличиваются скорость реакции и сорбционная способность сополимеров. С применением хромато-масс спектроскопии определен состав синтезированных сополимеров.

Ключевые слова: Полиэтиленгликольфумарат, акриловая кислота, радикальная сополимеризация, кинетика, сополимеризация.

RADICAL COPOLYMERIZATION OF UNSATURATED POLYESTERS WITH ACRYLIC ACID

Burkeeva Gulsym Kabaeva

Nurseit Gulim Dauletkyzy

Abstract: This paper is the first to study the radical copolymerization of polyethylene glycol fumarate with acrylic acid in a dioxane medium at different molar ratios of the initial monomer mixture. The kinetics of the copolymerization reaction was studied. Kinetic curves show that the reaction rate and sorption capacity of copolymers increase with an increase in the molar fraction of acrylic acid in the solution. The composition of the synthesized copolymers was determined using chromatography-mass spectroscopy.

Key words: Polyethylene glycol fumarate, acrylic acid, radical copolymerization, kinetics, copolymerization.

Ненасыщенные полиэфиры интересны для теоретических и практических исследований, так как наряду с простотой, экономичностью получения, содержат в своем составе ненасыщенные двойные связи, что делает возможным получение на их основе пространственно-сшитых структур [1, с. 253]. С другой стороны, ненасыщенные полиэфиры предоставляют широчайшую возможность к направленной модификации за счет проведения полимеризационных реакций с различными ионогенными мономерами и, следовательно, открывают путь к получению материалов в том числе и композиционных, с заранее заданным ценным комплексом свойств [2, с. 16]. Получение полимеров на основе ненасыщенных полиэфиров с требуемым сочетанием свойств возможно только на основе знаний о кинетике и механизме процессов их радикальной сополимеризации с ионогенными мономерами. Поскольку исследование кинетики, констант и параметров сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с ионогенными мономерами остается открытым и актуальным, представилось интересным и целесообразным восполнить отмеченный пробел [3, с. 215].

В настоящей работе впервые исследованы реакции радикальной сополимеризации полиэтиленгликольфумарата (п-ЭГФ) с акриловой кислотой (АК).

Исходный п-ЭГФ получен реакцией поликонденсации фумаровой кислоты и этиленгликоля при температуре 403-453К [4, с. 8]. Молекулярную массу п-ЭГФ определяли методами светорассеяния на нефелометре 2100 AN фирмы NACH и методом определения доли концевых групп, которая составляет 2500 а.е.м. [5, с. 17].

Радикальную сополимеризацию п-ЭГФ с АК проводили в растворе диоксана при различных исходных мольных соотношениях сомономеров, в присутствии перикиси бензоила (ПБ) в качестве инициатора при температуре 333 К.

Составы полученных сополимеров устанавливали потенциометрическим титрованием и по остаточному количеству мономеров методом хромато-масс спектроскопии на Agilent 7890А масс-селективным детектором Agilent 5975С. Для количественного определения непрореагировавших двойных связей (степень ненасыщенности) сополимеров использовали бромат-бромидный метод [6, с. 384].

Кинетику радикальной сополимеризации п-ЭГФ с АК изучали дилатометрическим методом в растворе диоксана. Константы сополимеризации r_1 и r_2 определяли на основании составов сополимеров, полученных при глубоких степенях превращения с использованием интегрального уравнения Майо-Льюиса, а также стандартными методами Файнмана-Росса и Келена-Тьюдоша [7, с. 340].

Образование пространственно-сшитого сополимера в результате радикальной сополимеризации олигомерной молекулы п-ЭГФ с АК в присутствии инициатора ПБ можно представить следующей схемой.

Рис. 1. Образование пространственно-сшитого сополимера

Значения констант и параметров 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).

Согласно кинетическим данным (рис.2) установлено, что с повышением содержания АК в исходной мономерной смеси, скорость реакции и выходы сополимеров увеличиваются, а с ростом содержания п-ЭГФ в реакционной смеси данные параметры снижаются. Это, видимо, обусловлено наличием в цепи АК функциональной $-\text{COO}$ карбоксильной группы, способной участвовать в элементарных реакциях передачи на полимер, сопровождающихся ростом молекулярной массы за счет процессов разветвления. Как видно из рис. 1, кинетические данные радикальной сополимеризации указывают на закономерное ускорение процесса с увеличением мольной доли АК в исходной мономерной смеси. Как уже

отмечалось, при радикальной сополимеризации п-ЭГФ с АК образуются нерастворимые полимеры сетчатой структуры во всем интервале исследованных соотношений сомономеров [8, с. 314].

Рис. 2. Кинетическая кривая зависимости сополимеризации п-ЭГФ: АК

1 – 7,95:92,05; 2 – 11,95:88,05; 3 – 21,03:78,97;
4 – 44,05:55,95; 5 – 68,96:31,04; 6 – 89,05:10,95 мол. %.

Экспериментальные данные, полученные в результате исследования процессов радикальной сополимеризации в системах п-ЭГФ – АК, представлены в таблице 1. Выход сополимеров составил от 83 до 74 %.

Таблица 1

**Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси при
сополимеризации п-ЭГФ (M_1) с АК(M_2) [ПБ]=8 моль/м³, T = 333 К**

Исходное соотношение мономеров, мас. %		Состав сополимера, мас. %		Выход, %	Степень ненасыщенности
M_1	M_2	m_1	m_2		
10,09	89,91	7,95	92,05	83,23	41,3
15,06	84,94	11,95	88,05	78,98	42,5
25,02	74,98	21,03	78,97	76,22	46,8
50,01	49,99	44,05	55,95	75,32	49,6
75,06	24,94	68,96	31,04	75,05	52,1
90,08	9,92	89,05	10,95	73,83	54,4

Как видно из таблицы 1, сополимеры п-ЭГФ-АК обогащены звеньями АК во всем исследованном интервале исходных смесей, при этом содержание

звеньев АК в составе сополимеров возрастает симбатно его количеству в исходной мономерной смеси. Выход сополимера и степень набухания увеличиваются с повышением концентрации в исходной смеси АК, что, по всей видимости, обусловлено достаточной степенью разветвления и сшивки. Поскольку фумаратные группы не способны к реакциям гомополимеризации, то с уменьшением мольной концентрации АК снижаются реакции разветвления и сшивки, соответственно, при этом увеличивается степень ненасыщенности сополимера. Кроме того, с повышением концентрации п-ЭГФ в исходной мономерной смеси, что в свою очередь ведет к возрастанию вязкости, вышеуказанные реакции затруднены.

В таблице 2 отражены результаты расчетов относительных активностей сомономеров. Предполагалось, что п-ЭГФ обладает более низкой реакционной способностью по сравнению с АК. Рассчитанные значения констант сополимеризации свидетельствуют о большей активности АК в радикальной сополимеризации. Из данных таблицы 2 следует, что в системе п-ЭГФ-АК величина относительной активности r_1 меньше единицы, что может свидетельствовать о том, что макрорадикал, оканчивающийся звеном п-ЭГФ проявляет большую активность к «чужому» мономеру или радикалу, в то время как макрорадикал оканчивающийся звеном второго сомономера АК ($r_2 > 1$) значительно легче реагирует со «своим» мономером. Произведение констант сополимеризации ($r_1 \cdot r_2$) близкие к единице указывают на возможность сополимеров к образованию статистических структур.

На реакционную способность мономеров влияют различные внутренние факторы, основными из которых являются сопряжение, стерические затруднения, полярность мономера и радикала. На основании значений констант сополимеризации по уравнению Алфрея и Прайса рассчитаны параметры $Q - e$. Как видно из представленных в таблице 2 данных, оба мономера п-ЭГФ и АК имеют разные значения полярности двойной связи. Величины Q для этих мономеров значительно отличаются. Величина Q для п-ЭГФ меньше, следовательно, степень сопряжения в двойной связи с заместителями также различна. Возможно, это и определяет высокую склонность мономеров и радикалов, оканчивающихся звеньями п-ЭГФ, в условиях полимеризации присоединять в большей степени «чужие» мономеры.

Таблица 2

**Константы и параметры радикальной сополимеризации бинарных систем
п-ЭГФ-АК**

Метод	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	e_1	Q_1	e_2	Q_2
Майо-Льюиса	$0,84 \pm 0,076$	$1,18 \pm 0,050$	0,99	1,19	0,85	0,86	0,90	0,77	1,15
Файмана-Росса	$0,72 \pm 0,006$	$1,25 \pm 0,140$	0,90	1,39	0,80	1,09	1,18	0,77	1,15
Келена-Тьюдоша	$0,83 \pm 0,038$	$1,02 \pm 0,094$	0,85	1,21	0,98	1,18	1,34	0,77	1,15
Среднее	$0,80 \pm 0,04$	$1,15 \pm 0,095$	0,91	1,26	0,88	1,04	1,14	0,77	1,15

Таким образом, краткий обзор приведенных в статье исследований, показывает, что в результате радикальной сополимеризации полиэтиленгликольфумарата и акриловой кислоты возможно получение новых полимеров пространственно-сшитой структуры. Полученные результаты демонстрируют возможности управления физико-химическими свойствами сополимеров на основе полиэтиленгликольфумарата и акриловой кислоты, индуцируемые составом полимерной композиции, что позволяет создавать новые материалы с заранее заданной программой поведения.

Список литературы

1. Бениг Г.В. Ненасыщенные полиэфиры: строение и свойства, перевод с англ. [под.ред.канд.хим.наук Л.Н. Седова]. М.:Химия,1968. – 253с.
2. 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. – С. 16.
3. 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.
4. Пат. № 33266. Способ получения ненасыщенных полиэфирных смол на основе пропиленгликоля и фумаровой кислоты / Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М. и др.; опубл. 06.03.2019. – 8 с.

5. 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.
6. Васильев В.П. Аналитическая химия. – М.: Высшая школа, 1989. – Ч.1. - 384 с.
7. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения. – М.: Наука, 1974. - 340 с.
8. Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K., Kovaleva A.K. Nanocatalytic Systems Based on Poly(ethylene glycol maleate) – Acrylamide Copolymers // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – №2 (88). – P.314–319.