

УДК 541.64

¹Ж.А. Нурпеисова*, ¹Р.А. Мангазбаева, ¹Е.М. Шайхутдинов, ²В.В. Хуторянский¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы²Университет Рединга, Великобритания, г. Рединг

*E-mail: zhansaya_0406@mail.ru

Получение привитых сополимеров с участием ионов церия (IV)

В работе синтезированы водорастворимые сополимеры на основе метилцеллюлозы (МЦ) и акриловой кислоты (АК) с использованием окислительно-восстановительного инициатора иона церия (IV). Состав полученных сополимеров исследован методом обратного потенциометрического титрования. Показано, что с увеличением объема акриловой кислоты в исходной смеси увеличивается количество привитых акриловых звеньев в полисахаридной цепи. Из спектров определены линии поглощения карбоксильных и простых эфирных групп, доказано, что в состав сополимера входят два компонента. Также методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы термические процессы преобразования и межструктурные связи привитых сополимеров различного состава. В системе определена температура разложения метилцеллюлозы и акриловой кислоты и показано, что каждому составу соответствуют разные температуры стеклования.

Ключевые слова: метилцеллюлоза, акриловая кислота, привитой сополимер, ионы церия (IV), степень прививки, эффективность прививки, терморазложение.

Zh.A. Nurpeisova, R.A. Mangazbayeva, E.M. Shaikhutdinov, V.V. Khutoriynskiy

Preparation of graft copolymers with cerium ions (IV)

In this work water-soluble copolymers based on methyl cellulose (MC) and acrylic acid (AA) with the use of a redox initiator ions of cerium (IV) were synthesized. The composition of the copolymers obtained was studied by reverse potentiometric titration. It was shown that the increasing of acrylic acid in the initial mixture increases graft acrylic units in the polysaccharide chain. From the spectra absorption lines of carboxyl and ether groups were identified, it was proved that the copolymer composition consists of two components. Also thermal conversion processes and interstructural bonds of graft copolymers of various compositions were investigated by methods of thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The decomposition temperature of methylcellulose and acrylic acid was defined in the system, and it was shown that different glass transition temperatures corresponds to each composition.

Keywords: methylcellulose, acrylic acid, graft copolymer, cerium ions (IV), the degree of grafting, the grafting efficiency, thermodecomposition.

Ж.А. Нурпеисова, Р.А. Маңғазбаева, Е.М. Шайхутдинов, В.В. Хуторянский

Церий (IV) иондарының қатысында жалғанған сополимерлер алу

Жұмыста метилцеллюлоза және акрил қышқылы негізіндегі тотығу-тотықсыздандырғыш инициаторы церий (IV) иондары қатысында суда еритін сополимерлер синтезделген. Алынған сополимерлердің құрамы кері потенциометриялық титрлеу әдісі арқылы зерттелген. Сонымен қатар әртүрлі құрамды жалғанған сополимерлердің термиялық түрлену үдерістері мен құрылым аралық байланыстары зерттелген. Жүйеде метилцеллюлоза мен акрил қышқылының ыдырау температурасы мен әрбір жүйе құрылымына әртүрлі шынылану температурасы сәйкес келетіні анықталған.

Түйін сөздер: метилцеллюлоза, акрил қышқылы, жалғанған сополимер, церий (IV) иондары, жалғану дәрежесі, жалғану эффективтілігі.

Введение

В настоящее время привитые сополимеры рассматривают как перспективные гетерополи-

мерные функциональные материалы. Их широко используют для регулирования устойчивости дисперсных систем, в качестве компатибилизаторов.

торов для улучшения совместимости полимерных смесей, как матрицы-связующие в биотехнологических процессах, макромолекулярных терапевтических системах и при производстве бумаги, как полупроницаемые мембраны, загустители, пленкообразующие, защитные лиофилизирующие покрытия, физические гели, а также агенты снижения сопротивления трения турбулентного потока [1].

Изменение свойств целлюлозы и ее производных путем синтеза привитых сополимеров на их основе, бесспорно, является одним из наиболее перспективных и эффективных методов улучшения качества и расширения областей использования целлюлозных материалов. Синтез привитых сополимеров целлюлозы с определенным классом синтетических полимеров дает возможность получить целлюлозные материалы, обладающие новыми специфическими свойствами, в частности ионообменными и бактерицидными. Возможность направленного изменения свойств целлюлозных материалов путем синтеза привитых сополимеров определяет интерес исследователей к этому методу модификации свойств целлюлозы и ее производных [2].

Целью данной работы является получение привитых сополимеров на основе метилцеллюлозы и акриловой кислоты с участием ионов церия, расчет степени и эффективности прививки мономера на полисахарид и исследование их физико-химических свойств.

Эксперимент

В настоящей работе осуществлен синтез привитых сополимеров на основе метилцеллюлозы и акриловой кислоты при различном составе исходной мономер – полимерной смеси (ИМПС) с участием окислительно-восстановительного инициатора. Известно, что в присутствии ионов церия (IV) наблюдается эффективное инициирование процесса прививочной сополимеризации [3]. При этом в отличие от синтеза привитых сополимеров методом передачи цепи на полимер с использованием персульфата аммония или калия в качестве инициатора, образование гомополимеров не наблюдается. В связи с этим прививоч-

ная полимеризация проводилась в кислой среде в присутствии ионов Ce^{4+} , согласно схеме приведенному на рисунке 1.

В качестве объектов исследования были использованы: метилцеллюлоза с молекулярной массой 14000 производства фирмы “Aldrich” (США), со степенью замещения OCH_3 -группами $\gamma=1,7$ (вязкость 2%-го раствора при 20°C 15сП) и акриловая кислота, 99% ($T_{\text{кип}}=414\text{ K}/101\text{ кПа}$, $n_D^{20}=1,4224$, безводн.).

Процесс проведен при 45°C , в течении 120 минут в кислой среде. Сополимерам МЦ-АК, как и раствору МЦ характерна низкая критическая температура растворения. Поэтому синтезированные сополимеры были осаждены при температуре выше фазового разделения. Сополимеры несколько дней высушивали на воздухе при 25°C , затем в вакууме до постоянной массы.

Степень прививки сополимеров МЦ-АК определена методом обратного потенциометрического титрования на иономере «Jenway 3345» (Великобритания). Для этого полученные образцы сополимеров предварительно были обработаны 0,1 Н гидроксидом натрия. Количество карбоксильных групп было рассчитано количеством кислоты, израсходованной на их нейтрализацию.

Параметры прививки – степень прививки (G, %) и эффективность прививки (GE , %) были рассчитаны по следующим формулам [4]:

$$G = (m_2 - m_1) \cdot 100\% / m_1;$$

$$G = (m_2 - m_1) \cdot 100\% / m_3;$$

где, m_2 , m_1 , m_3 – массы исходной МЦ, привитого сополимера, акриловой кислоты.

ИК-спектры исходных полимеров и синтезированных сополимеров получены методом таблелирования КВг в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ на приборе Фурье-спектрометр ФСМ – 1201 «ЛОМО».

Термическое разложение привитых сополимеров МЦ-АК исследовано термогравиметрическим анализом на приборе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (Германия).

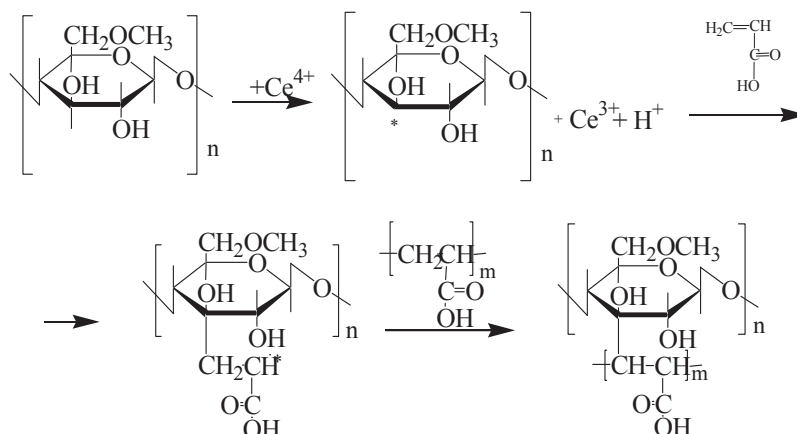


Рисунок 1 – Схема прививки акриловой кислоты на метилцеллюлозу

Результаты и обсуждение

В таблице 1 показан выход продукта синтезированных сополимеров, полученных при раз-

личном составе исходной мономер – полимерной смеси. По значениям, приведенным в таблице, показано, что при увеличении количества акриловой кислоты возрастает выход сополимера.

Таблица 1 – Влияние ИМПС на выход сополимеров МЦ-АК

Соотношение ИМПС	Теоретический выход, г	Практический выход, г	Выход, ω%
1:1	7,75	4,49	58
1:2	14,99	10,79	72
1:4	29,48	26,53	90

Массовая доля АК в составе сополимера МЦ-АК была определено методом обратного титрования. Как показано в таблице 2, соответственно

каждому составу привитых сополимеров, с увеличением количества мономера массовая доля АК в сополимере возрастает.

Таблица 2 – Массовая доля АК в составе привитых сополимеров

Соотношение ИМПС	Массовая доля АК, %
1:1	60,32
1:2	82,48
1:4	95,06

В работе также определено изменение параметров прививки полученных сополимеров. Степень прививки (G, %) и эффективность прививки (GE, %) в реакционной смеси приведены в таблице 3. Видно, что значения степени прививки и эффективности прививки возрастают с увеличением количества АК.

Полученные сополимеры были идентифицированы методом ИК-спектроскопии. Для этого

получены ИК-спектры отдельных МЦ, ПАК и сополимеров МЦ-АК. В спектрах сополимеров МЦ-АК в области 1716 см⁻¹ наблюдается спектр поглощения, характерный карбоксильным группам поликислоты, и в области 1053-1060 см⁻¹ спектр поглощения, характерный простым эфирным группам в составе полисахарида. Из полученных спектров можно увидеть, что в состав сополимера входят оба компонента.

Таблица 3 – Параметры прививки сополимеров МЦ-АК

Соотношение ИПМС	G, %	GE, %
1:1	72,68	52,65
1:2	84,45	60,27
1:4	96,62	98,10

Известно, что характеристики температур и структуры полимеров связаны между собой. По структуре полимера можно сделать выводы о его термоустойчивости. В работе полученные привитые сополимеры были изучены методами дифференциальной сканирующей колориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА).

Физико-химические свойства смесей полимеров зависят от их совместимости. Полимеры, не растворимые между собой, в итоге смешивания образуют гетерофазную систему, то есть один полимер диспергируется в другом. В полимерной смеси размеры частиц дисперсной фазы зависят от условия смешивания и обычно составляет от 0,1 до 5-10 мкм. Если размер частиц больше этих значений, то смешение не эффективно.

В технологии переработки полимерных смесей термин «совместимость» не связан с процессом растворения полимеров между собой и совсем не имеет термодинамическую характеристику. Совместимыми называют гетерофазные системы с различными физико-химическими свойствами (механические, реологические, теплофизические, фрикционные, диффузионные и т.д.). Для двухфазных смесей полимеров характерны две температуры стеклования, а для однофазных (термодинамически совместимым) – одна температура стеклования. Итак, количество температур стеклования равно количеству фаз системы [5].

Поэтому, в работе методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии были получены термические кривые синтезированных привитых сополимеров (рисунки – 2, 3). Термогравиметрический анализ (ТГА) является термическим методом для определения состава полимера. Известно, что температура плавления АК соответствует 12-13,5°C, а температура плавления МЦ 220-270°C [6]. Из полученных результатов (таблица 4) начальная тем-

пература разложения сополимеров МЦ-АК=1:1 проходит между температурами 0-179.8°C. Этот интервал показывает разложение акриловой кислоты в сополимере. Разложение простых эфирных групп МЦ проходит в интервале температур 222.7-287.0°C.

Метод ДСК используется для оценки степени смешения МЦ и АК. Как показано в результатах каждому сополимеру свойственна одна температура стеклования: МЦ-АК = 1:1 $T_{ст} = 54.0$, МЦ-АК = 1:2 $T_{ст} = 39.4$, МЦ-АК = 1:4 $T_{ст} = 46.1$. Наблюдение лишь одной температуры стеклования в системе показывает, что в результате реакции образуется гомогенная система. Это объясняется образованием связи между гидроксильной группой МЦ и карбоксильной группой АК.

Синтез привитых сополимеров при использовании солей Ce^{4+} проводят в водных растворах или водных эмульсиях мономера с использованием минимальных количеств окислителя. Этим методом уже осуществлен синтез сополимеров целлюлозы с полиакрилонитрилом, полиметилметакрилатом, поливинил ацетатом, полибутилакрилатом, полистиролом, полиакриламидом, полиглицидилметакрилатом, полиметилакрилатом, нитратов и ацетатов целлюлозы с полиметилакрилатом.

Японские исследователи предложили для синтеза привитых сополимеров поливинилового спирта, крахмала и блок-сополимеров, содержащего концевые гидроксильные группы полиэтиленгликоля применять перманганат калия и соли трехвалентного кобальта, а для синтеза привитых сополимеров целлюлозы — периодат натрия или соли трехвалентного кобальта. Привитая сополимеризация при использовании указанных окислителей сопровождается образованием значительных количеств гомополимера, вследствие окисления мономеров с образованием низкомолекулярных радикалов [1].

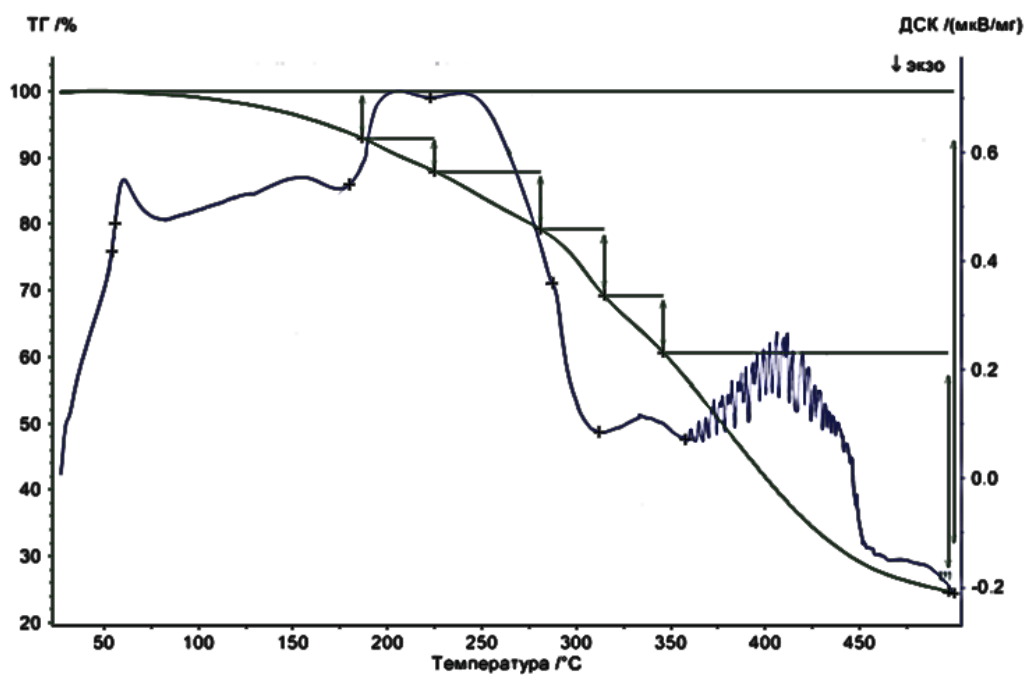


Рисунок 2 – Кривые ТГА и ДСК сополимеров МЦ-АК=1:1

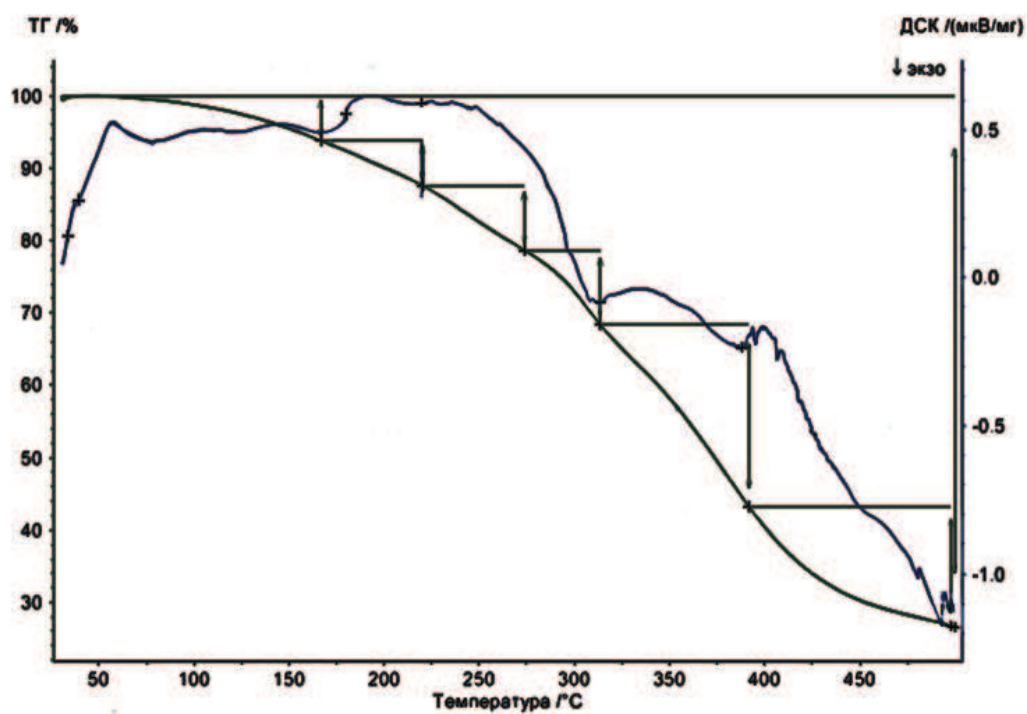


Рисунок 3 – Кривые ТГА и ДСК сополимеров МЦ-АК=1:2

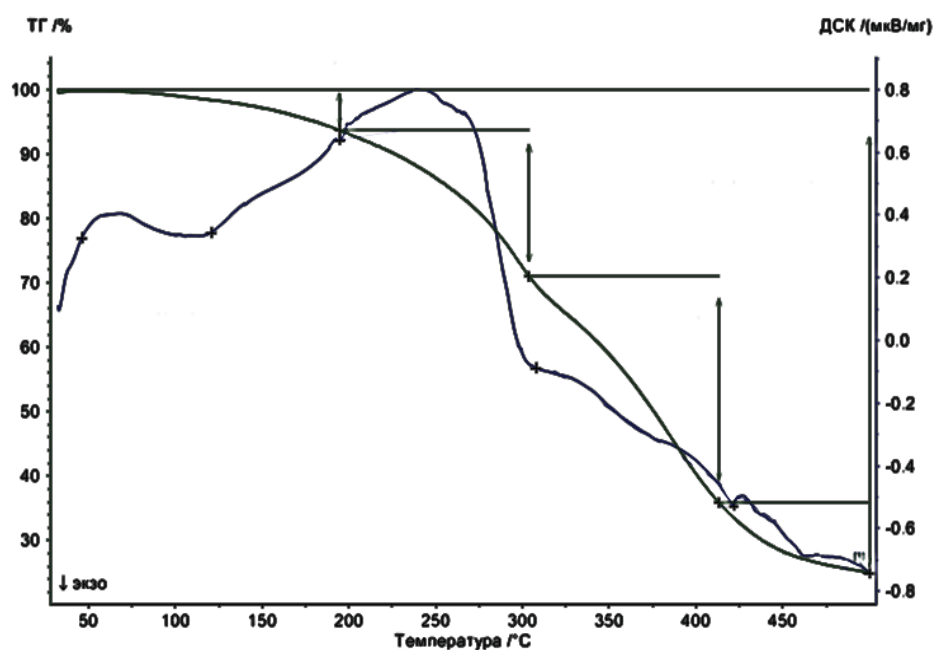


Рисунок 4 – Кривые ТГА и ДСК сополимеров МЦ-АК=1:4

Таблица 4 – Термические показания для процесса деструкции сополимеров разных соотношении МЦ-АК

МЦ-АК	Ряд температур, °С	Температура стеклования, (T_g)	Потеря массы, %
1:1	179,8 222,7 287,0 312,0 357,7	54,0	-7,04 -4,96 -8,77 -9,89 -8,57 -36,03
1:2	179,9 219,5 313,5 368,0	39,4	-6,17 -6,20 -8,94 -10,20 -25,19 -16,42
1:4	120,6 194,8 307,5 421,7	46,1	-6,29 -22,69 -35,09 -10,91

Следует отметить, что применение для синтеза привитых сополимеров солей четырехвалентного церия может обуславливать полимеризацию мономера и в отсутствие восстановителя. Однако, полимеризация мономера начинается после определенного индукционного периода, в то время как окисление полимера и,

следовательно, инициирование привитой сополимеризации протекают без индукционного периода. Таким образом, проводя синтез в течение времени, меньшего величины индукционного периода, удастся получить привитые сополимеры практически без образования гомополимера.

Заключение

Привитые акриловые звенья в полисахаридной цепи, степень прививки и эффективность прививки возрастают с увеличением объема

акриловой кислоты в исходной смеси. Методом термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии доказано, что каждому составу соответствуют разные температуры стеклования.

Литература

- 1 Желтоножская Т.Б., Загданская Н.Е., Демченко О.В., Момот Л.Н., Пермякова Н.М., Сыромятников В.Г., Куницкая Л.Р. Привитые сополимеры с химически комплементарными компонентами – особый класс высокомолекулярных соединений // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – С. 877-893.
- 2 Лившиц Р.М., Роговин З.А. Привитые сополимеры целлюлозы и ее производных // Успехи химии. – 1965. – Т. 34. – С. 1086-1107.
- 3 McDowall D.J., Gupta B.S., Stannett V.T. Grafting of vinyl monomers to cellulose by ceric ion initiation // Elsevier, Progress in Polymer Science. – 1984. – V. 10. – P. 1-50.
- 4 Ifuku S., Iwasaki M., Morimoto M., Saimoto H. Graft polymerization of acrylic acid onto chitin nanofiber to improve dispersibility in basic water // Elsevier, Carbohydrate Polymers. – 2012. – Vol. 90. – P. 623-627.
- 5 Куценко Л.И., Сантурян Ю.Г., Гофман И.В., Абалов И.В., Калюжная Л.М., Бочек А.М., Панарин Е.Ф. Исследование свойств растворов и пленок смесей водорастворимых эфиров целлюлозы с повиярголом // ЖПХ. – 2010. – Т. 83. – Вып.1. – С. 105-111.
- 6 Vijay Kumar Thakur V.K., Thakur M.K., Gupta K.R. Graft copolymers from cellulose: Synthesis, characterization and evaluation // Elsevier, Carbohydrate Polymers. – 2013. – Vol. 97. – P. 18-25.

References

- 1 Zheltonozhskaya T.B., Zagdanskaya N.E., Demchenko O.V., Momot L.N., Permyakova N. M., Syromyatnikov V.G., Kunitskaya L.R. Graft copolymers with chemically complementary components – a new class of high-molecular compounds [*Privitye sopolimery s khimicheski komplementarnymi komponentami – osobyi klass vysokomolekulyarnykh soedineniy*]. Uspekhi khimii, 2004, 73. P. 877-893.
- 2 Livshits R.M., Rogovin Z.A. Graft copolymers of cellulose and its derivatives [*Privitye sopolimery tsellyulozy i ee proizvodnykh*]. Uspekhi khimii, 1965, 34. P. 1086-1107.
- 3 McDowall D.J., Gupta B.S., Stannett V.T. Grafting of vinyl monomers to cellulose by ceric ion initiation. Elsevier, *Progress in Polymer Science*, 1984, 10. P. 1-50.
- 4 Ifuku S., Iwasaki M., Morimoto M., Saimoto H. Graft polymerization of acrylic acid onto chitin nanofiber to improve dispersibility in basic water. Elsevier, *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90. P. 623-627.
- 5 Kutsenko L.I., Santuryan U.G., Gofman I.V., Abalov I.V., Kalyuzhnaya L.M., Bochek A.M., Panarin E.F. Investigation of the properties of solutions and mixtures of water-soluble films of cellulose esters Poviargol [*Issledovanie svoystv rastvorov i plenok smesei vodorastvorimyykh efirov tsellyulozy s poviargolom*]. ZhPKh, 2010, 83, no 1. P. 105-111.
- 6 Vijay Kumar Thakur V.K., Thakur M.K., Gupta K.R. Graft copolymers from cellulose: Synthesis, characterization and evaluation. Elsevier, *Carbohydrate Polymers*, 2013, 97. P. 18-25.