

ӨОЖ 541.64

*М.А. Якияева, Р.Қ. Рахметуллаева, А.К. Токтабаева, Г.А. Мун
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.
*E-mail: yamadina88@mail.ru

Бутилакрилат негізіндегі жаңа стимулсезімтал сополимерлердің қасиеттерін заманауи әдістермен зерттеу

Бұл мақалада бутилакрилат және акрил қышқылы негізіндегі жаңа стимулсезімтал сополимерлердің физика-механикалық қасиеттері заманауи әдістермен зерттелген. Гель-өтімді хроматография әдісі арқылы полимерлердің молекулалық массасы, молекулалық-массалық таралуы, дифференциалды сканерлеуші калориметрия арқылы шынылану, балқу температуралары, жылу сыйымдылығы және басқа да көрсеткіштері анықталған. Сонымен қатар термогравиметриялық талдауда полимерлер массаларының уақытқа және температураға тәуелді өзгеруі, массаның жоғалу сатыларын автоматты түрде бағалау, артық масса зерттелген.

Түйін сөздер: бутилакрилат, акрил қышқылы, гель-өтімді хроматография, дифференциалды сканерлеуші калориметрия, термогравиметриялық талдау, сополимер.

M. A. Yakiyayeva, R.K. Rakhmetullaeva, A.K. Toktabaeva, G.A.Mun

Reserch of properties of the new stimuli-sensitive copolymers on base of butylacrylate with modern methods

In this work the physical and mechanical properties of the new stimuli-sensitive copolymers based on butylacrylate and acrylic acid were studied with modern methods. The molecular weight and molecular-weight distribution of new polymers were identified by gel-permeation chromatography. The glass transition temperature, melting temperature, heat-absorption capacity and other indicators of the new copolymers were determined by means of the differential scanning calorimetry. Also mass changes depending on the time and temperature, automatic evaluation of the stage of mass loss, overweight were examined by the thermo-gravimetric analyzer.

Keywords: butylacrylate, acrylic acid, gel-permeation chromatography, differential-scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, copolymer.

М.А. Якияева, Р.Қ. Рахметуллаева, А.К. Токтабаева, Г.А. Мун

Исследование свойств новых стимулчувствительных сополимеров на основе бутилакрилата современными методами

В настоящей работе современными методами исследованы физико-механические свойства новых стимул-чувствительных сополимеров на основе бутилакрилата и акриловой кислоты. С помощью гель-проникающей хроматографии были определены молекулярные массы, молекулярно-массовое распределение новых полимеров. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии определены температура стеклования, температура плавления, теплоемкость и другие показатели новых сополимеров. Также на термогравиметрическом анализаторе исследованы изменения массы от времени и температуры, автоматические оценки стадии потери массы, избыточная масса.

Ключевые слова: бутилакрилат, акриловая кислота, гель-проникающая хроматография, дифференциально-сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, сополимер.

Кіріспе

Қазіргі таңда қоршаған ортаның өзгерістеріне (температура, ортаның рН-ы, иондық күш және т.б.) адекватты әсер ететін суды еритін стимулсезімтал полимерлерге деген зерттеушілердің қызығушылығы артуда. Мұндай полимерлі жүйелер медицинада (дәрілік

препараттарды бақылай отырып бөлетін заттар ретінде), биотехнологияда (ферменттер мен белоктарды тазалау, биокатализаторларды дайындау), мембранды технологияда (газдарды, сұйықтықтарды бөлу, микрокапсулдеу), электроникада (сенсорлар, датчиктер, т.б.), экологияда (өндірістік ағындыларды тазалау, экологиялық апатты аймақтарды залалсыздандыру), мұнай

химиясында (битумды эмульсиялар және деэмульгаторлар, т.б.) және т.б. салаларда кеңінен қолданылады [1, 2].

Соңғы он жылдықта полимерлер химиясының дамуы жоғарымолекулалық қосылыстарды медицинада қолданудың үлкен жетістіктеріне жеткізді, яғни бүгінгі таңда оларды конструкционды материалдар ретінде кеңінен қолданып отырмыз: жасанды ағзалар және терілер, қаптапалар және т.б. ретінде. Биологиялық активті полимерлерден басқа биологиялық белсенді заттарды (ББЗ) химиялық енгізілмеген полимерлі формалар да кеңінен таралған. Оларды жасау үшін әртүрлі формалар түрінде жасалған (таблеткалар, микрокапсулалар, пленкалар) және ББЗ-дары бар, полимер-тасымалдаушылармен химиялық байланыспаған және жүйені функциялауда біртіндеп бөлінетін полимерлер қолданылады [3].

Ұсынылған жұмыста полимерлердің қолдану мүмкіншіліктерін қарастыру мақсатында әртүрлі қатынастағы бутилакрилат (БА) және акрил қышқылы (АҚ) негізіндегі сополимерлердің негізгі физика-механикалық қасиеттері Малайзия Ғылыми университетінің (Малайзия, Пинанг қ.) зертханаларында заманауи құрылғылар арқылы зерттелді.

Тәжірибелік бөлім

Бутилакрилат (БА) пен акрил қышқылы (АҚ) негізіндегі сызықты сополимерлер радикалды сополимерлеу арқылы синтезделді. Акрил қышқылы (Aldrich, АҚШ) вакуум астында аргон қатысында екі рет қайта айдау арқылы тазартылды және бутилакрилат (Aldrich, АҚШ) қосымша тазалаусыз пайдаланылды. Соплимерлердің молекулалық массалары гель-өтімді хроматографиялық (GPC, Styragel® columns, Waters Co, АҚШ) талдау арқылы анықталды және осы мәліметтер бой-

ынша сополимерлердің полидисперстілік индекстері табылып, молекулалық-массалық таралуы (MMT) қарастырылды. Осы сополимерлерге MMT айтарлықтай кең аймақта болатыны көрсетілді. Дифференциалды сканерлеуші калориметр («NETZSCH DSC200 PC» модельді, «Perkin elmer», АҚШ) көмегімен сополимерлердің шынылану температуралары зерттелді. Сонымен қатар алынған сополимерлерге термогравиметриялық талдау («TGA/SDTA851», METTLER TOLEDO», Швейцария) жасалып, сополимер құрамдарының температураға тәуелді деструкциясы анықталды.

Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

Полимерлердің көбінесе ерекше қасиеттері олардың өте жоғары молекулалық массаларына байланысты болады. Мысалы, полимерлерге тән маңызды механикалық беріктік қасиет, оның молекулалық массасы белгілі бір шамадан артқанда ғана байқалады. Негізінен полимерлердің қасиеттері молекулалық массаның белгілі бір аралығында ғана сақталады. Ол аралық полимердің табиғатына, құрылымына, алу жолдарына тікелей байланысты. Гель-өтімді хроматография әдісі (ГӨХ) гомо- және сополимерлердің молекулалық массасын анықтау, молекулалық-массалық таралуды (MMT) бағалау, полимерлердің болжамды сольваттануын қарастыру және т.б. анықтау үшін кеңінен қолданылады [4]. Осыған орай жұмыста алынған жаңа стимулсезімтал сополимерлердің молекулалық массалары гель-өтімді хроматография әдісі арқылы зерттелді. Ол үшін бутилакрилат (БА) және акрил қышқылы (АҚ) негізіндегі сополимердің бастапқы мономерлік қоспасындағы (БМК) әр түрлі қатынастары алынып, оларға гель-өтімді хроматографиялық талдау жасалды. Нәтижелер 1-2 кестелерде көрсетілген.

1-кесте – Гель-өтімді хроматография бойынша алынған мәліметтер

[БА:АҚ] БМК, мол. %	Орташа сандық молекулалық масса (M_n)	Орташа молекулалық масса (M_w)
10:90	980149	1457998
5:95	606403	1041948

Сополимерлердің полидисперстілік индекстері мына формула бойынша анықталды:

$$PDI = M_w / M_n$$

2-кесте – Полимерлердің полидисперстілік индекстері

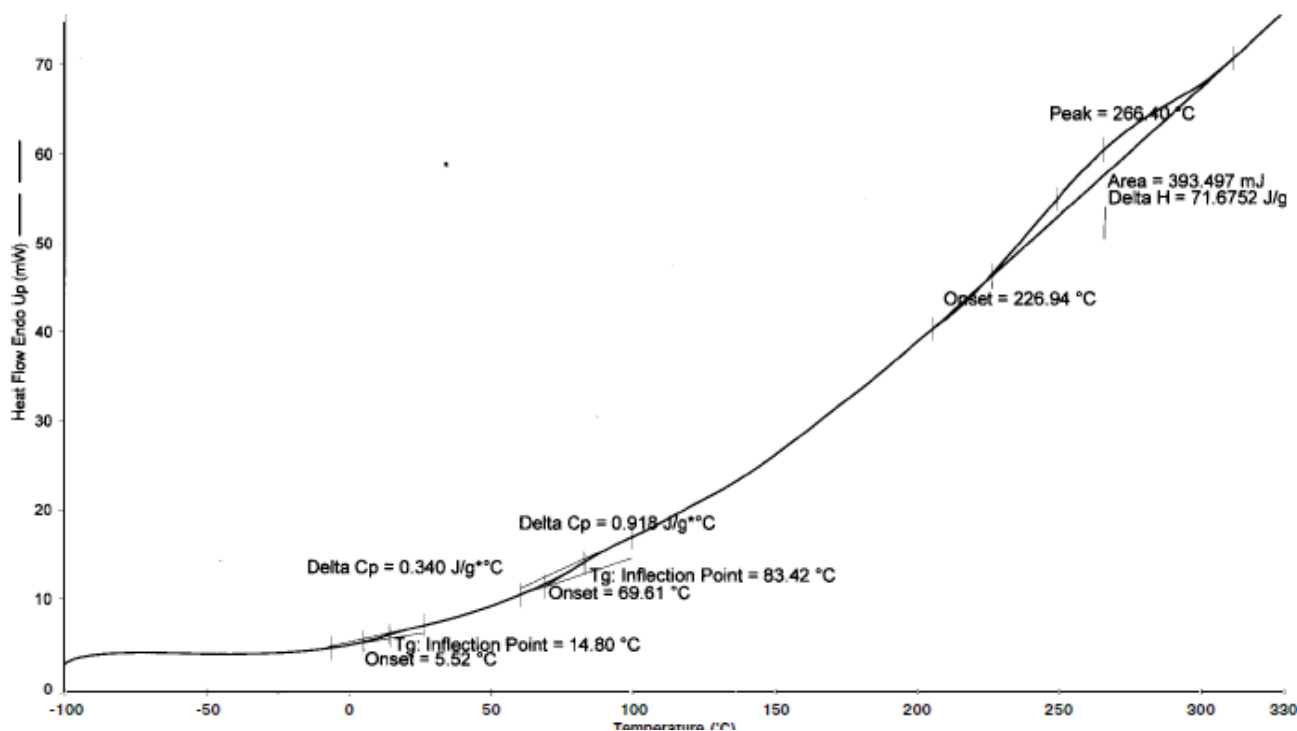
[БА:АҚ] БМҚ, мол. %	Полидисперстілік индексі
10:90	1,4875
5:95	1,7182

Әдеби мәліметтер бойынша молекулалық-массалық таралуы қысқа аралықта болатын полимерлердің қасиеттері жақсырақ болатындығы, молекулалық массасы жоғарылаған сайын физика-механикалық қасиеттері артады, сондай-ақ сополимерлердің полидисперстілік индексі 2-ден жоғары болатын болса, сополимердің молекулалық-массалық таралуы қысқа аралықта болатыны және полидисперстілік индексі неғұрлым 2-ге жақындаған сайын,

олардың ММТ аралықтары да қысқара беретіндігі мәлім [5]. Алынған нәтижелер бойынша БА-АҚ сополимерлерінің полидисперстілік индексі 2-ден төмен, яғни сополимердің ММТ-ы кең аралықта екендігі анықталды және сополимерге айтарлықтай кең молекулалық-массалық таралу тән және ол сомономерлердің реакциялық қабілеттіліктерінің алшақтығымен түсіндіріледі.

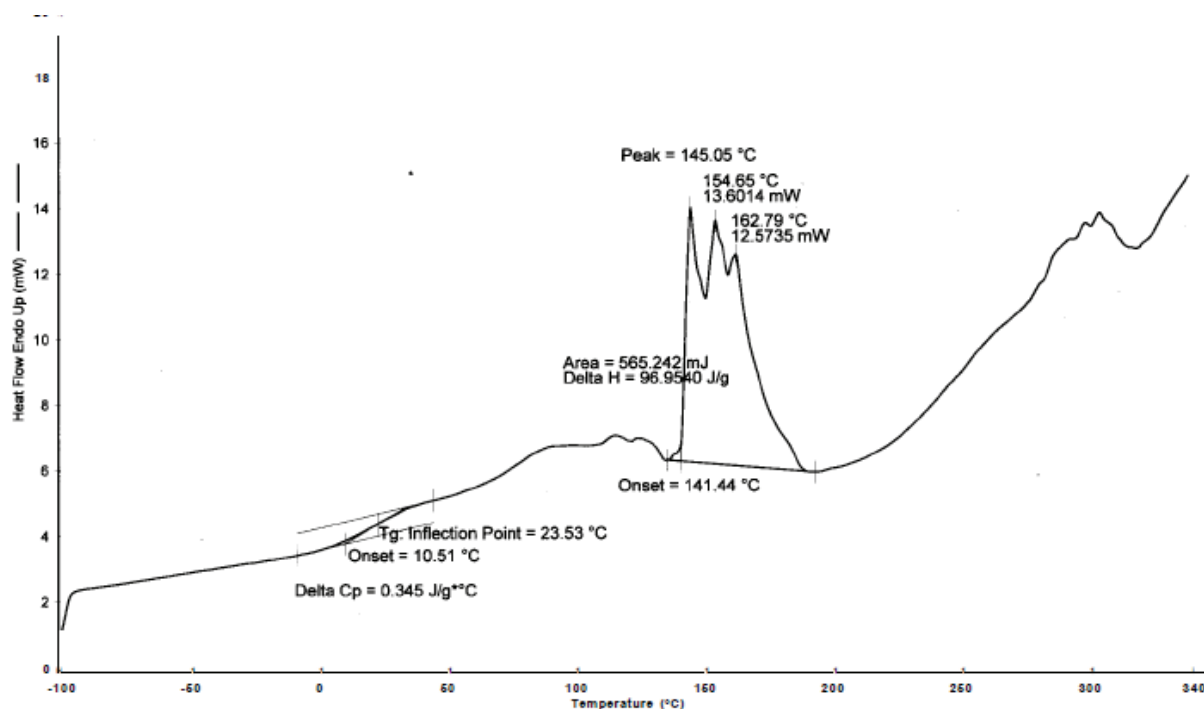
Дифференциалды сканерлеуші калориметрия әдісі термореактивті композициялар мен препараттардың термиялық талдауларын жүзеге асыруға мүмкіндік береді. Мәселен, температураның өзгеруін, яғни үрдістің басталуы мен аяқталуын, полимерлердің шынылану температурасын, балку температурасы мен жылуын, меншікті жылу сыйымдылығын, кристалдану температурасы мен жылуын және т.б. анықтауға болады [6].

Берілген жұмыста жаңа сополимерлердің шынылану температуралары анықталды. Нәтижелер 1-2 суреттерде және 3 кестеде көрсетілген.



Бастапқы мономерлік қоспа [БА]:[АҚ] = 10:90 мол. %

1-сурет – БА-АҚ негізіндегі сополимерлері үшін ДСК талдау



Бастапқы мономерлік қоспа [BA]:[AK] = 5:95 мол. %

2-сурет – БА-АҚ негізіндегі сополимерлері үшін ДСК талдау

3-кесте – Полимерлердің шынылану температуралары

[BA:AK] БМҚ, мол. %	Шынылану температурасы T _g , °C
10:90	14,80
5:95	23,53

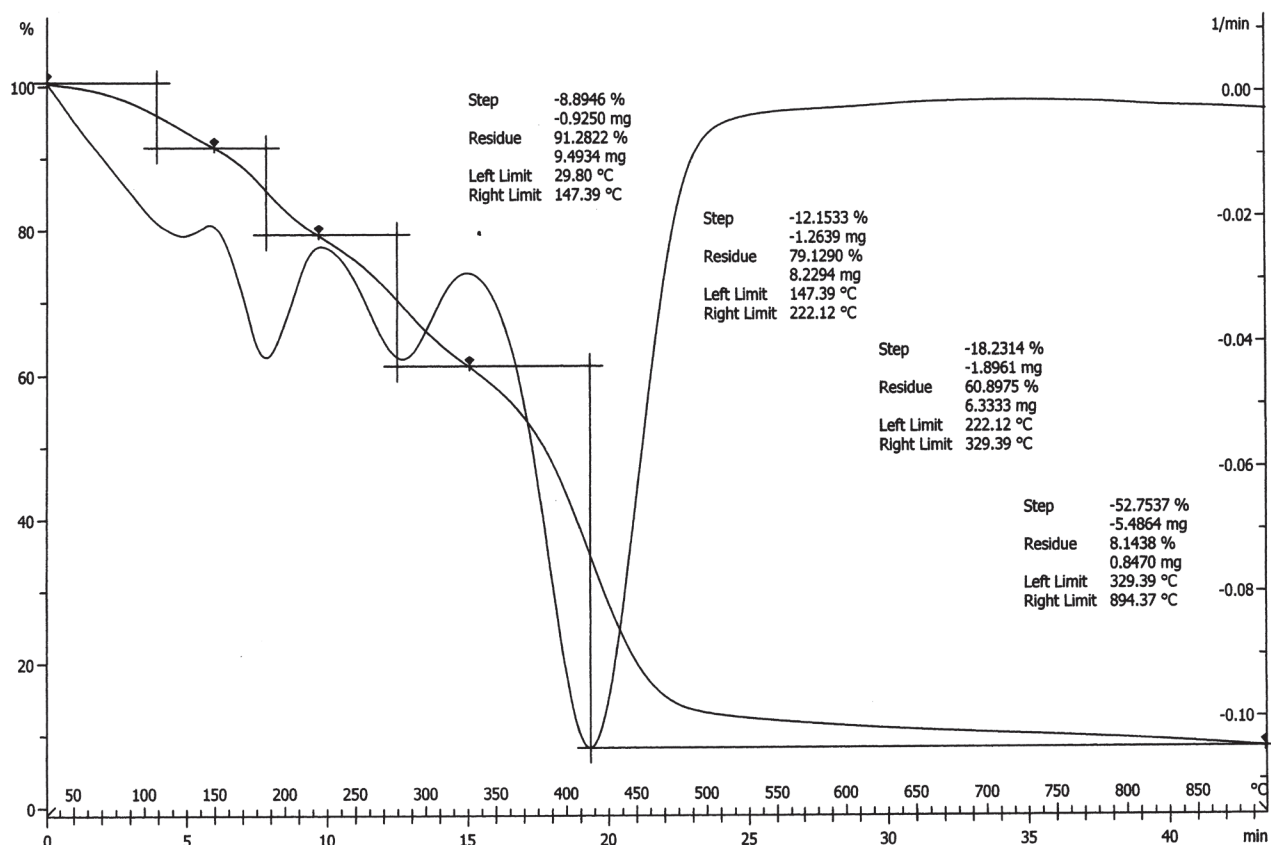
Алынған нәтижелерден көріп отырғанымыздай, сополимерлердің бастапқы мономерлік қоспадағы бутилакрилаттың буындары артқан сайын шынылану температурасының кемитіндігі, ол сополимер құрамында эластикалық қасиет көрсететін бутилакрилаттың буындағы сегменттердің қозғалысының артуымен түсіндіріледі. Сонымен қатар БМҚ-да бутилакрилат буындарының мөлшері 10 пайыз болғанда екі шынылану температурасы бар екені анықталды. Ол бастапқыда ($T_{\text{ш}}=14,8$ °C) буындағы сегменттер қозғалысынан, ал соңғысы ($T_{\text{ш}}=83,42$ °C) алкилді эфирлі топтардың ішкі айналуының салдарынан деп тұжырымдалады.

Термогравиметриялық талдау (ТГТ) – дифференциальды сканерлеуші калориметриядан кейінгі кеңінен таралған термоаналитикалық әдіс болып табылады. Оның көмегімен үлгінің массасының температураға немесе уақытқа тәуелді өзгеруін өлшейді. Бұл кезде үлгі беріл-

ген және бақыланған жағдайда және ортада (қыздыру жылдамдығы, газды атмосфера, ағын жылдамдығы, тигельдің түрі және т.б.) болады.

ТГТ – бөлме температурасы мен 1000°C аралығындағы температурада жұмыс жасайды, қыздыру жылдамдығы 0,001 К/мин – 50 К/мин – дейінгі аралықта. ТГТ зерттелген зат туралы мынадай мәліметтер алуға мүмкіндік береді: массаның уақыт немесе температура бойынша өзгеруін; массаның жоғалу сатыларын автоматты түрде бағалауға; масса/температура параметрлерінің сан мәндерін анықтауға; қалдық массаны анықтауға; массаның өзгеру қисығына тәуелді 1-шілік және 2-шілік пиктік температуралардың туынды мәнін анықтауға; көтергіш күш және базалық сызықты автоматты түрде коррекция жасауға және т.б. [7].

Сополимерлердің термогравиметриялық талдауы 3-4 суреттерде дифференциалдық диаграммалар арқылы көрсетілген.



Бастапқы мономерлік қоспа [БА]:[АҚ] = 10:90 мол. %

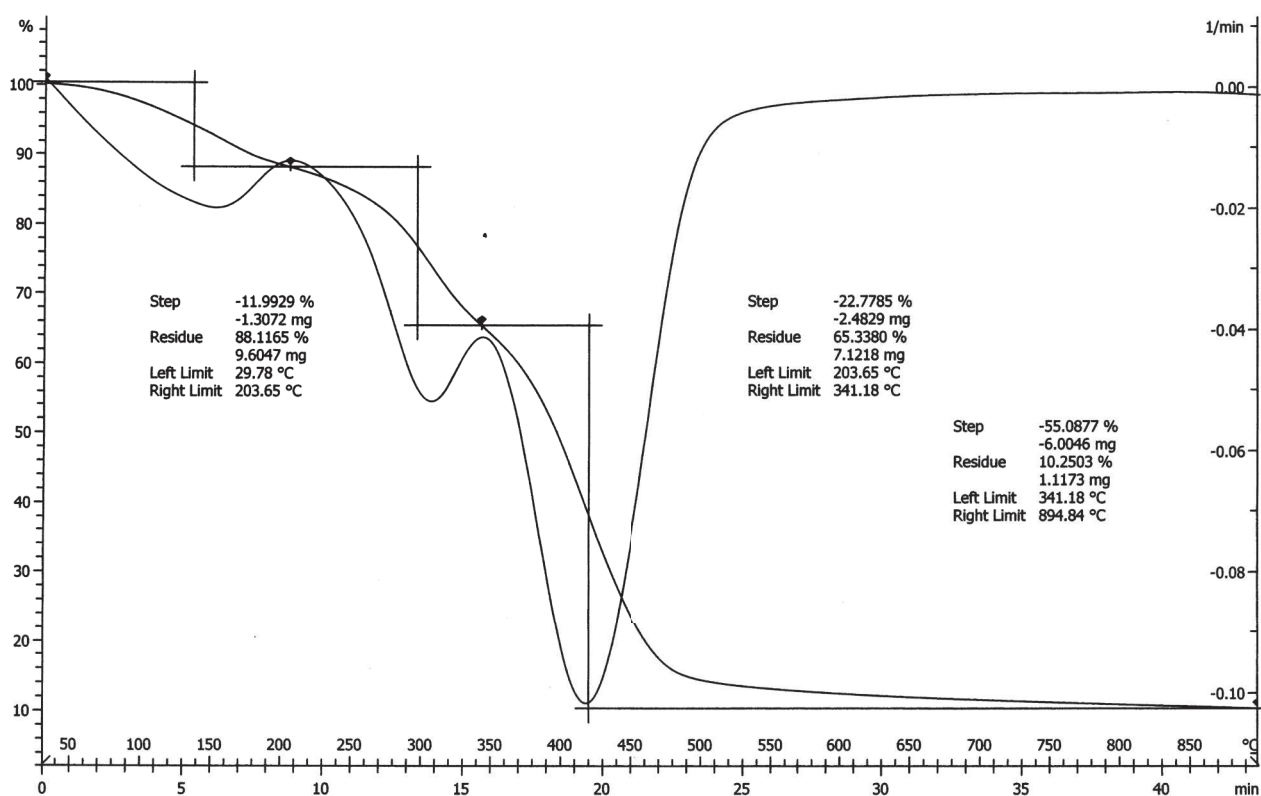
3-сурет – БА-АҚ негізіндегі сополимерлері үшін ТГ талдау

4-кесте – БА-АҚ сополимерінің деструкцияға ұшыраған масса көрсеткіштері

	Температура аралығы			
	(29,80 - 147,39) °C	(147,39 – 222,12) °C	(222,12 – 329,39) °C	(329,39 – 894,37) °C
Массаның жойылу кезеңдері	-8,8946 % немесе -0,9250 мг	-12,1533 % немесе -1,2639 мг	-18,2314 % немесе -1,8961 мг	-52,7537 % немесе -5,4864 мг
Қалдық масса	91,2822 % немесе 9,4934 мг	79,1290 % немесе 8,2294 мг	60,8975 % немесе 6,3333 мг	8,1438 % немесе 0,8470 мг

БМК[БА]:[АҚ] = 10:90 мол. % сополимерінің (329,39 – 894,37 °C температура аралығында) массаның жоғалуы ең көп шамаға ие болды. Бұл сополимердің құрамындағы эластикалық

қасиетке жауап беретін бутилакрилаттың буынының артуымен түсіндіріледі, яғни ол температура жоғарылаған сайын макромолекуланың қозғалысының үдеуіне апарды.



Бастапқы мономерлік қоспа [BA]:[AK] = 5:95 мол. %

4-сурет – БА-АҚ негізіндегі сополимерлері үшін ТГ талдау

5-кесте – БА-АҚ сополимерінің деструкцияға ұшыраған масса көрсеткіштері

	Температура аралығы		
	(29,78 – 203,65) °C	(203,65 – 341,18) °C	(341,18 – 894,84) °C
Массаның жойылу кезеңдері	-8,8946 % немесе -0,9250 мг	-12,1533 % немесе -1,2639 мг	-18,2314 % немесе -1,8961 мг
Қалдық масса	91,2822 % немесе 9,4934 мг	79,1290 % немесе 8,2294 мг	60,8975 % немесе 6,3333 мг

Қорытынды

Гель-өтімді хроматография әдісі арқылы алынған жаңа стимулсезімтал полимерлердің молекулалық массалары анықталды. Сондай-ақ олардың полидисперстілік дәрежелерін есептеу арқылы молекулалық-массалық таралуы қарастырылды. Алынған нәтижелер бойынша БА-АҚ негізіндегі сополимерлердің полидисперстілік индексі 2-ден төмен және алынған сополимерлерге айтарлықтай кең

молекулалық-массалық таралу тән екендігі көрсетілді. Дифференциалды сканерлеуші калориметрия және термогравиметриялық талдау арқылы жаңа сополимерлердің физика-механикалық қасиеттері зерттеліп, олардың бастапқы мономерлік қоспасындағы бутилакрилаттың буындары артқан сайын шынылану температурасының кемитіндігі және температура өзгерісіне байланысты массаның жоғалуы, яғни деструкция үрдісі баяу жүретіндігі анықталды.

Әдебиеттер

- 1 Jeong, Gutowska A. Lessons from nature: Stimuli-responsive polymers and their biomedical applications // TRENDS in Biotechnology. – 2002 – V.20, №77 – P. 301-311.
- 2 Li, C., Meng, L.Z., Lu, X.J., Wu, Z.Q., Zhang, L.F., He, Y.B. Thermo- and pH-sensitivities of thiosemicarbazone-incorporated, fluorescent and amphiphilic poly(N-isopropylacrylamide) // Macromol. Chem. Phys. – 2005. – Vol.206. – P.1870-1877
- 3 Штильман М.И. Полимеры в биологически активных системах // Соросовский образовательный журн. – 1998. № 5 – с. 48–53
- 4 http://en.wikipedia.org/wiki/Gel_permeation_chromatography
- 5 Рафиков А. С. Физика и химия полимеров. – 2010. – с. 52-56
- 6 http://www.ngb-ta.ru/ru/literatur/download/ru/DSC_200_F3.pdf
- 7 http://www.ngb-ta.ru/ru/literatur/download/ru/TG_209_F3.pdf

References

- 1 Jeong, Gutowska A. Lessons from nature: Stimuli-responsive polymers and their biomedical applications // TRENDS in Biotechnology. – 2002 – V.20, №77 – P. 301-311.
- 2 Li, C., Meng, L.Z., Lu, X.J., Wu, Z.Q., Zhang, L.F., He, Y.B. Thermo- and pH-sensitivities of thiosemicarbazone-incorporated, fluorescent and amphiphilic poly(N-isopropylacrylamide) // Macromol. Chem. Phys. – 2005. – Vol.206. – P.1870-1877
- 3 Shtilman M.I. Polymery v biologicheskikh aktivnykh sistemakh // Sorosovskii obrazovatelnyi jurn. – 1998. № 5 – s. 48-53
- 4 http://en.wikipedia.org/wiki/Gel_permeation_chromatography
- 5 Rafikov A. S. Fizika i khimiya polymerov. – 2010. – s. 52-56
- 6 http://www.ngb-ta.ru/ru/literatur/download/ru/DSC_200_F3.pdf
- 7 http://www.ngb-ta.ru/ru/literatur/download/ru/TG_209_F3.pdf