

Кілттік сөздер: *гидрогель, көмірсуэфирлері, полиэлектролиттер, сирек тігілген сополимерлер, функционал топтар, карбоксил топтар.*

УДК 541 (64+24)

У.К. Ахмедов, А.А. Мавлянкариева, А.С. Зайнутдинов

Институт Общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан, Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: goldenboy810@mail.ru

Редкощитые гидрогели на основе углеводэфиров и акриловой кислоты

Исследован процесс сополимеризации акриловой кислоты с полиаллиловыми эфирами сахарозы, пентаэритрита и сорбита и определены некоторые его закономерности. Исследованы кинетические закономерности сополимеризации и найдены оптимальные условия синтеза.

Ключевые слова: *акриловая кислота, адсорбция, седиментация, структурообразователи, редкощитые полиэлектролиты, загущения, полимеризация, модификация, полиаллиловые эфиры, сополимер.*

Введение

В современной технике широко применяются дисперсные коллоидные системы в виде различного рода суспензий, эмульсий и пен. Оптимальная стабилизация таких систем, то есть повышение их агрегативной и седиментационной устойчивости, может достигаться сочетанием адсорбционного и объемного структурирования. Такая стабилизация обеспечивается применением веществ, которые наряду с поверхностно-активными свойствами обладают способностью образовывать в дисперсионной среде механически прочные пространственные структуры и сообщать ей определенные реологические свойства.

Известно широкое применение водорастворимых полимеров и полиэлектролитов в качестве структурообразователей и стабилизаторов дисперсных систем. Часто для этих целей используют акриловые соединения в виде полимерных кислот и их производных. В отличие от обычных полимеров применение полимерных электролитов позволяет изменять в широких пределах вязкостные свойства их растворов изменением степени нейтрализации и ионной силы раствора.

Особое место среди полимерных электролитов, используемых в качестве загустителей (или структурообразователей), занимают редкощитые полиэлектролиты. Подобные полимеры нашли применение за рубежом в качестве эффективных загустителей воды, гликолей, глицерина и некоторых углеводов.

Велика потребность в таких продуктах и отечественной промышленности. Однако сведения в литературе о технологии получения этих соединений, их структуре и поведении в растворах весьма ограничены. Поэтому в данной работе была поставлена задача провести систематические исследования по получению и изучению физико-химических свойств моделей карбоксивиниловых полимеров на основе акриловой кислоты с целью их дальнейшего использования для загущения полярных жидкостей.

Цель работы.

1. Разработка метода получения моделей редкощитых сополимеров акриловой кислоты с полиаллиловыми эфирами сахарозы, пентаэритрита, сорбита, используемых в качестве сшивающих агентов.
2. Выявление некоторых закономерностей и выбор оптимальных условий процесса сополимеризации.
3. Исследование структуры и загущающих свойств синтезированных продуктов в зависимости от условий их синтеза, температуры, pH среды.
4. Изыскание возможности применения синтезированных высокоэффективных загустителей в народном хозяйстве для загущения полярных жидкостей.

Экспериментальная часть

В работе были синтезированы и исследованы сополимеры акриловой и метакриловой кислот с полиалкенилполиэфирами многоатомных спиртов: полиаллиловыми эфирами сахарозы разной степени замещения (ди-, три-, тетра- и гексааллилсахарозой), а также с аллилпентаэритритом и аллилсорбитом.

В работе дана классификация, краткое описание свойств высокомолекулярных соединений, используемых в качестве структурообразователей, и изложены основные направления исследований в области синтеза загустителей дисперсных систем.

Показано, что получение высокомолекулярных водорастворимых акриловых полиэлектролитов, наиболее широко и эффективно используемых для загущения водных и других сред, осуществляется, в основном, двумя методами: 1) полимеризацией и сополимеризацией винилпроизводных мономеров и 2) полимераналогичными химическими превращениями функциональных групп линейных полимеров.

С целью модификации свойств полимеров, в частности для повышения их структурообразующей или загущающей способности, используется сополимеризация виниловых мономеров с бифункциональными или полифункциональными соединениями типа полиненасыщенных сетчатообразующих соединений, например, полиалкенилполиэфиров многоатомных спиртов, добавленных в малых количествах. Однако закономерности сополимеризации акриловых мономеров в присутствии такого рода сшивающих добавок изучены недостаточно. Далее рассмотрены особенности поведения полимерных электролитов в водных растворах, растворимость, природа раствора линейных акриловых полиэлектролитов, а также гидродинамические и реологические свойства линейных и пространственношитых полиэлектролитов. Кратко рассмотрена теория потенциометрического титрования слабосшитых гелей полиэлектролитов.

Наличие сшивки заметно изменяет реологические свойства растворов линейных аналогов этих полимерных электролитов и обуславливает их высокую способность к набуханию и загущению, благодаря термодинамическим, осмотическим и электростатическим эффектам. Влияние температуры и pH среды на вязкость таких пространственно-структурированных систем заметно снижается. Наличие сшивки влияет и на характер зависимости pH от α в гелевых системах при данной ионной силе. Присутствие поперечных связей цепочек при прочих равных условиях ослабляет кислотные свойства полиэлектролитов по сравнению с линейными поликислотами. Литературные данные о поведении редкосшитых полиэлектролитов в растворах и их свойствах весьма ограничены.

Для пары мономеров - акриловой кислоты и сшивающего агента редкое распределение сшивок по длине цепи обеспечивалось малой концентрацией сшивающего агента в мономерной смеси и, особенно резким различием в реакционной способности при совместной полимеризации виниловых и аллиловых мономеров, благодаря чему аллильные радикалы входят в цепь в виде единичных звеньев.

В качестве сшивающих добавок были исследованы сахара разной степени замещения, тетрааллилпентаэритрит и аллилсорбит. Полиаллиловые эфиры многоатомных спиртов отличались как числом аллильных групп на молекулу спирта, так и расположением этих групп в пространстве.

Аллилирование полиспиртов осуществлялось бромистым аллилом в концентрированных растворах щелочи - едкого натра, в которых сахара, пентаэритрит и сорбит переводятся в натрий-сахарозу, натрий-пентаэритрит и натрий-сорбит, а затем реакцией с бромистым аллилом натрий замещается на аллильные группы. Содержание аллильных групп в полиаллиловых эфирах, рассчитанное по йодному числу, определялось иодометрией.

Полученные эфиры не разделялись на индивидуальные соединения, а представляли собой смесь аллильных производных разной степени замещения. Поэтому используемые названия полиаллиловых эфиров условны и соответствуют средней степени замещения, рассчитанной по йодному числу. Синтез сополимеров осуществлялся по механизму свободнорадикальной полимеризации в присутствии инициаторов - перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в инертной атмосфере (азот). Температура процесса варьировалась от 50 до 90°C, длительность - от 2 до 20 часов. Реакция проводилась в растворе при постепенном введении в реакционную смесь сшивающей добавки и инициатора из толуольных растворов для предотвращения образования трехмерного нерастворимого продукта и получения только редкосшитого полимера.

Загущающая способность синтезированных сополимеров характеризовалась величиной эффективной вязкости их водных нейтрализованных растворов, измеряемой методом ротационной и капиллярной вискозиметрии. Способность сополимеров к набуханию в воде и других средах оценивалась по величине показателя набухания, измеряемого объемным методом в приборе Жигача-Ярова, в котором также исследовалась и кинетика набухания.

Здесь же представлены результаты исследования некоторых закономерностей полимеризации акриловой кислоты в присутствии сшивающих добавок.

Результаты и их обсуждение

На первой стадии исследований был проведен выбор сшивающего агента, обеспечивающего получение сополимера с оптимальной загущающей способностью. Результаты исследования вязкостных свойств растворов

сополимеров акриловой кислоты с различными аллиловыми полиэфирами (таблица 1) показали, что увеличение числа аллильных групп в молекуле сахарозы вызывает улучшение вязкостных характеристик растворов сополимеров.

Таблица 1 – Вязкостные характеристики 1%-ных водных нейтрализованных растворов (pH=6-7) сополимеров акриловой и метакриловой кислот с различными сшивающими агентами (содержание аллилового эфира 1,96% вес.).

Наименование сшивки	Вязкости, пз при градиенте скорости $\dot{\epsilon}$, сек-1			Выход, % от теор.
	1,5	4,5	121,5	
Сополимеры на основе акриловой кислоты				
Диаллилсахароза	341	191	21,5	53,4
Триаллилсахароза	290	135	15,8	85,8
Тетрааллилсахароза	258	123	17,0	80,5
Гексааллилсахароза	636	346	32,5	85,4
Тетрааллилпентаэритрит	535	277	24,8	72,6
Сополимеры на основе метакриловой кислоты				
Гекеааллилсахароза	117	50	6,0	78,3
Тетрааллилпентаэритрит	70	34	5,8	75,4
Карбопол – 934	664	377	34,7	-

По величине эффективной вязкости 1%-ных водных нейтрализованных растворов (pH=7) при градиенте скорости $1,5 \text{ с}^{-1}$ в зависимости от примененной сшивающей добавки и условий получения синтезированные сополимеры можно классифицировать на высоковязкие (400-700 пуаз), средневязкие (150-400 пуаз) и низковязкие (до 150 пуаз).

Высокими загущающими свойствами отличались сополимеры акриловой кислоты с гексааллилсахарозой (САКАС) и тетрааллилпентаэритритом (САКАП) при содержании их в мономерной смеси в пределах 2 - 2,55%.

На примере синтеза САКАС было проведено исследование закономерностей для выбора оптимальных условий синтеза и отработана методика самого процесса. Вследствие того, что синтез САКАС является многофакторным экспериментом с возможной взаимной связью факторов, для нахождения комплекса оптимальных условий процесса сополимеризации были привлечены математические методы планирования эксперимента. Полученные данные показали, что для синтеза сополимеров с высокой загущающей способностью необходимо соблюдение ряда условий:

1. Концентрация сшивки - гексааллилсахарозы (ГАС) должна находиться в пределах 2 - 2,5%, а инициатора - перекиси бензоила (ПБ) - 1,5 - 2,0%.
2. Компоненты (ГАС и ПБ) в реакцию смесь должны подаваться путем равномерного прикапывания.
3. Оптимальная степень разведения акриловая кислота - толуол составляет 1:9.
4. Наиболее целесообразно проводить реакцию при температуре 70°C в течение 4-6 часов.

Сравнение кинетических кривых полимеризации акриловой кислоты с сшивающей добавкой и без нее в аналогичных условиях показало, что присутствие сшивки несколько удлиняет индукционный период реакции.

Исследование свойств образцов сополимеров, отобранных на разных стадиях процесса, показало, что способность к набуханию в воде и вязкостные характеристики их растворов заметно различались: зависимость вязкости образцов САКАС от глубины превращения акрилового мономера проходила через максимум. Объяснение этой зависимости основывается на представлении о механизме сополимеризации моно- и дивинильного соединения с ненасыщенными группами разной активности. Анализируя состав фракций сополимера, отобранных в процессе сополимеризации, удалось установить, что наряду с частотой сшивки полимерных цепей на уровень вязкости растворов сополимеров сильно влияет присутствие линейного или разветвленного полимера. С увеличением содержания несшитой фракции в составе сополимеров вязкость растворов снижается. В оптимальной области содержание линейной фракции в сополимере составляло 17 – 20%, а величина M_c (эффективный молекулярный вес отрезка цепи между узлами сетки, вычисленный из уравнения

Флори-Ренера по данным набухания) достигала 200-300 тысяч. При глубокой конверсии (97%), когда, по-видимому, вся сшивка израсходована, идет образование преимущественно линейной полиакриловой кислоты, что приводит к снижению вязкости сополимера.

Практическая ценность.

1. Синтезированные сополимеры акриловой кислоты с гексааллилсахарозой (САКАС) и тетрааллилпентаэритритом (САКАП) могут быть рекомендованы для промышленного использования в качестве высокоэффективных загустителей полярных жидкостей.

2. Показано, что в отличие от известных промышленных загустителей, отечественных и импортных, таких как NaКМЦ, альгинаты и другие, представляющих собой линейные полиэлектролиты, редкосшитые сополимеры акриловой кислоты характеризуется более высокой способностью к набуханию, высоким уровнем вязкостных свойств и, что не менее важно, постоянством этих свойств при изменении температуры и pH среды.

3. В качестве примера практического использования редкосшитых полиэлектролитов в работе рассмотрены лабораторные и опытно-промышленные исследования по применению сополимеров САКАС и САКАП в качестве загустителей красок для печати тканей.

Установлено, что на уровень вязкостных свойств синтезированных сополимеров акриловой кислоты влияет как число аллильных групп в сшивающем соединении, так и их пространственное расположение. Расположение аллильных групп в полиаллиловом эфире типа "звезда" обеспечивает более разветвленную сшивку полимерных цепей, что благоприятствует формированию пространственной сетки гелеобразной структуры отдельных частиц полимера в растворе. Определено, что из исследованных полифункциональных сшивающих соединений с различным числом и расположением полимеризационноспособных групп лучшей структурообразующей способностью обладают сополимеры акриловой кислоты с гексааллилсахарозой (САКАС) и тетрааллилпентаэритритом (САКАП), взятых в г количестве 2-2,5% вес, на мономерную смесь.

Литература

1. Ахмедов У.К., Сманов Б.А., Р.К. Ахмедов. Лиофильная поликомплексная система коллаген – сшитый полиэлектролит // Коллоиды и поверхности. – Алматы, 2010 – С. 44-46.
2. Ахмедов У.К., Шаяхметов И.Ш. Химические мелиоранты на основе модифицированного КМЦ // Композиционные материалы. Уз. науч.-тех. и производ. журн. – 2010. – №2. – С.10-14.
3. Ахмедов У.К., Курбанбаева А.Э. Синтез и свойства модифицированных композитных гидрогелей // Стратегия развития науки в XXI век – Ташкент, 2011 – С. 88-98.
4. Ахмедов У.К., Асамитдинов А.О., Уринбаева М. Гидрогели на основе гидролизованного нитрона и солей поливалентных металлов // Узб.хим.журн. – 2003. – №4.-С.34-37.

У.К. Ахмедов, А.А. Мавлянкариева, А.С. Зайнутдинов

Көмірсуэфирлері мен акрил қышқылының негізіндегі сирек тігілген гидрогелдері

Сахароза, пентаэритрит және сорбиттің эфирлерімен полиаллиловымимен акрил қышқылының сополимеризациясының процесі зерттеген және кейбір оның заңдылықтары анықталған. Сополимеризацияның кинетикалық заңдылықтары зерттеген және синтездің ұтымды шарттары табылған.

Кілттік сөздер: акрил қышқылы, адсорбция, седиментация, құрылымтүзгіштер, сирек тігілген полиэлектролиттер, қоялану, полимеризация, модификация, полиаллил эфирлері, сополимер.

U.K. Akhmedov, A.A. Mavlyankarieva, A.S. Zaynutdinov

Rare linking hydrogels based on acrylic acid and carbohydrate –ether.

The process of copolymerization of acrylic acid and esters poliallil sucrose, pentaerythritol and sorbitol, some of its laws are identified. The kinetic regularities of copolymerization and the optimum conditions of synthesis was established.

Keywords: acrylic acid, adsorption, sedimentation, structureformators, rare linking polyelectrolytes, polymerization, modification, polyallilethers, copolymers.