

*М. Ж. БУРКЕЕВ, А. К. КОВАЛЕВА, Е. М. ТАЖБАЕВ,
Г. К. БУРКЕЕВА, С. Ж. ДАВРЕНБЕКОВ*

СОЗДАНИЕ НОВЫХ НАНОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТА С АКРИЛАМИДОМ

Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Караганда, Казахстан.
E-mail: cherry-girl1899@mail.ru

Аннотация. Исходный полиэтиленгликольмалеинат получен реакцией поликонденсации этиленгликоля с малеиновым ангидридом при более низкой температуре в сравнении с существующими в настоящее время методиками. Благодаря способности ненасыщенных полиэфиров вступать в реакцию радикальной сополимеризации с виниловыми мономерами, нами впервые синтезированы сополимеры полиэтиленгликольмалеината с акриламидом пространственно-сшитой структуры. Установлена зависимость степени набухания и ненасыщенности вышеуказанных сополимеров от содержания полиэтиленгликольмалеината.

Исследовано поведение синтезированных сополимеров при воздействии на них различных факторов внешней среды, в частности, температуры, pH среды и присутствия органических растворителей.

Рассмотрена возможность получения наноразмерных частиц никеля, включенных в объем полимерного геля с целью создания новых эффективных нанокаталитических систем. Установлено увеличение скорости гидрирования пиридина при использовании синтезированного металл-полимерного комплекса с повышением температуры.

Ключевые слова: ненасыщенная полиэфирная смола, полиэтиленгликольмалеинат, металл-полимерный комплекс.

Введение. В настоящее время первостепенная задача перед исследователями состоит не только в осуществлении синтеза новых материалов, обладающих практически значимыми свойствами, но и методах регулирования этими свойствами, строением и молекулярной массой полученных сополимеров.

В связи с этим значительный интерес представляет особый кластер органических соединений – ненасыщенные полиэфиры, которые способны сополимеризоваться с виниловыми мономерами. Следует отметить, что впервые термин «сополимеризация ненасыщенных полиэфирных смол» в химию полимеризационных процессов ввел Г. В. Бениг [1]. При этом ранние исследования показали способность к сополимеризации ненасыщенных полиэфирных смол с различными виниловыми мономерами. Так, сополимеризация со стиролом была осуществлена еще в середине прошлого века [2]. Причем при отверждении ненасыщенных полиэфиров на основе малеинатов и фумаратов конечный продукт приобретает специфические физико-химические и физико-механические свойства [1, 2]. Учитывая вышесказанное,

отвержденные стиролом ненасыщенные полиэфирные нашли широкое применение в качестве изделий конструкционного назначения, а также при производстве декоративных и отделочных материалов. Литературный поиск показал наличие достаточной информации по отверждению ненасыщенных полиэфиров акрилатами [3, 4], однако данные по их сополимеризации с акриламидом отсутствуют.

Несмотря на возросший интерес к ненасыщенным полиэфирным смолам, в настоящее время исследований, посвященных проблеме их отверждения, немного. В результате этого последними работами по данной теме являются научные труды, датируемые 80-ми годами прошлого века. При этом следует отметить, что большинство разработок было направлено на поиск новых рецептур для получения материалов конструкционного назначения. Вместе с тем, пространственно-сшитая структура отвержденных виниловыми мономерами ненасыщенных полиэфирных смол позволяет рассчитывать на использование их в качестве высокоэффективных полимерных подложек при создании нанокатализаторов на основе переходных металлов. Использование подобных полимерных матриц позволяет получать стабильные композиции, предохраняя в течение длительного срока наноразмерные частицы металла от агрегации и окисления [5].

Нами впервые осуществлена реакция радикальной сополимеризации полиэтиленгликольмалеината с акриламидом в растворе с целью получения сополимеров пространственно-сшитого строения, а также рассмотрена возможность применения этих материалов в качестве полимерной подложки для получения нанокатализаторов на основе частиц никеля.

Экспериментальная часть

Исходный полиэтиленгликольмалеинат (п-ЭГМ) получен реакцией поликонденсации этиленгликоля с малеиновым ангидридом по стандартной методике [6]. Ход реакции контролировался посредством определения кислотного числа в процессе синтеза и косвенно – по объему выделившейся воды.

Молекулярная масса п-ЭГМ, составляющая приблизительно 2350 а.е.м., определена методами светорассеяния на нефелометре 2100 AN фирмы NACH и гелепроникающей хроматографией на приборе Agilent 1260 Infinity.

Определение молекулярной массы методом светорассеяния производилось с использованием обеспыленного хлороформа, выбранного в качестве растворителя. Погрешность данных измерений $\pm 2\%$. При сопоставлении значений молекулярных масс п-ЭГМ, полученных обоими методами, следует отметить их хорошую сходимость: так, методом светорассеяния получено значение 2342 а.е.м., а методом гелепроникающей хроматографии – 2358 а.е.м., что находится в пределах ошибки.

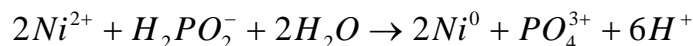
Радикальная сополимеризация п-ЭГМ с акриламидом (АА) проведена в растворе диоксана 1:3 при различных исходных массовых соотношениях компонентов системы в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты

(ДАК) при температуре 333 К. Синтезированные сополимеры очищали от непрореагировавшей исходной мономерной смеси диоксаном. Составы полученных сополимеров определены методом газовой хроматографии [7] по остаточному количеству мономеров в маточном растворе диоксана и потенциометрическим методом [8].

Равновесная степень набухания полимеров определена гравиметрическим методом. Равновесное набухание сополимеров достигалось в течение 2–3 сут. Степень набухания геля α рассчитана по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%$$

Металл-полимерные комплексы (МПК) получены на основе синтезированных сополимеров восстановлением 0,01 н раствора хлорида никеля методом включения металлического никеля. Восстановление ионов Ni^{2+} до Ni^0 осуществлено гипофосфитом калия в присутствии аммиачного раствора хлорида серебра, применяемого в качестве катализатора, по следующей схеме:



Определение количества никеля в матрице сополимера производилось на атомно-адсорбционном спектрометре AA 140 Varian (США). Поверхности МПК исследована на микроскопе Axioscop 40 Pol.

Результаты и их обсуждение

Радикальную сополимеризацию п-ЭГМ с АА проводили в растворе диоксана при массовых соотношениях исходной полимер-мономерной смеси. На основе полученных результатов газохроматографического анализа составов сополимеров установлено, что вне зависимости от соотношения исходной смеси полученные сополимеры обогащены звеньями винилового мономера. При этом максимальная степень набухания синтезированных сополимеров отмечена для соотношения п-ЭГМ-АА состава 11,38:88,62 мас. %.

Следует отметить, что увеличение содержания п-ЭГМ в составе исходной мономерной смеси повышает степень ненасыщенности сополимеров, обусловленную наличием непрореагировавших малеинатных групп, и снижает степень набухания

В продолжение исследований набухающей способности полученных сополимеров рассмотрено влияние различных внешних факторов на их поведение, в частности температуры, рН среды и наличие доли органического растворителя во внешней среде.

Исследования влияния температуры указывают на снижение влагосорбирующей способности сополимеров п-ЭГМ с АК в интервале от 20 до 30°C. При дальнейшем повышении температуры вновь происходит набухание сополимеров. Таким образом, наблюдается смешенное поведение геля: очевиден переход «набухание – коллапс – набухание».

Подобное поведение, на наш взгляд, может объясняться взаимодействием гидрофобных фрагментов макроцепей, что сопровождается вытеснением молекул воды, структурированных у поверхности этих групп. Следует отметить, что исследуемая нами система слабо заряжена благодаря дополнительно возникающим зарядам, образующимся в результате частичного гидролиза акриламидных групп, колеблющегося в пределах от 0,3 до 2,4%.

В продолжение исследовано влияние рН среды на поведение синтезируемых сополимеров. В результате установлено, что зависимость набухания рассматриваемых сополимеров на основе п-ЭГМ с АК носит экстремальный характер: в интервале значений рН среды от 3 до 6 наблюдается коллапс гелей. При этом сдвиг в сторону увеличения щелочности, напротив, приводит к набуханию сополимеров. Данное поведение характерно для полиамфолитных гелей.

Коллапс геля в данном случае может объясняться, на наш взгляд, как уменьшением осмотического давления противоионов, так и возникновением кулоновского притяжения противоположно заряженных звеньев. Набухание же, по всей видимости, связано с увеличением содержания в сополимерах звеньев АА, что обуславливает протекание частичного гидролиза акриламидных звеньев. Учитывая, что концентрация звеньев АА в макроцепи существенно в сравнении с содержанием звеньев п-ЭГМ, даже незначительная доля гидролизованных акриламидных групп оказывает значительное влияние на ход процесса. Следует отметить, что образование избыточного отрицательного заряда, обусловленного наличием гидролизованных акриламидных звеньев, способствует компенсации зарядов, приводящей к снижению сорбционной емкости полимерной сетки геля на основе п-ЭГМ-АА состава 11,38:88,62 мас.%, при более высоких значениях рН.

Дальнейшие исследования влияния внешних фактов, в частности, наличие доли органического растворителя во внешней среде, показали постепенное уменьшение размеров полимерной сетки исследуемых образцов при внесении их в растворы ДМФА, ДМСО и этанола. Объяснением этому служит ухудшение термодинамического качества растворителя в сравнении с водной средой при увеличении содержания органической доли в растворе от 1 до 10 об.долей. Следует отметить, что сжатие полимерной сетки гелей происходит плавно без выраженных скачков, что не позволяет рассматривать данный процесс как фазовый переход. При этом наиболее компактная конформация наблюдается при внесении образцов сополимеров в раствор этанола, что объясняется сравнением величин полярности и диэлектрической проницаемости использованных нами органических растворителей.

Одним из перспективных направлений химии является поиск новых МПК, применяемых в качестве высокоэффективных нанокаталитических систем. Следует отметить, что подобные соединения, проявляя высокую каталитическую активность, способны длительное время сохранять стабильность и избирательность действия [9].

Ввиду вышеизложенного, нам представлялось интересным использовать синтезированные сополимеры на основе п-ЭГМ с АА в качестве подобных полимерных подложек для получения нанокатализаторов переходных металлов.

Атомно-адсорбционным методом определено количество свободного никеля в сополимере п-ЭГМ–АА состава 11,38:88,62 мас.%, составляющее 50,2%. Следует отметить, что значительная адсорбция никеля происходит на поверхности полимерной матрицы и их размер колеблется от 350 до 500 нм.

Дальнейшие исследования, направленные на установление каталитической активности, полученных МПК в сравнении с активностью известных скелетных никелевых катализаторов, при осуществлении электрокаталитического восстановления пиридина до пиперидина, показали их эффективность. Учитывая чувствительность рассматриваемых нами сополимеров п-ЭГМ–АА к изменению температуры, для гидрирования пиридина, мы выбрали 3 температурных режима осуществления процесса электрокаталитического восстановления с интервалом в 10°C (от 20 до 40°C). Для проведения эксперимента нами использовались электрокаталитические ячейки, выполненные из стекла «Пирекс», снабженные кожухом для термостатирования и разделенные диафрагмой ЗМК-40. «Мачты», закрепленные на шпорах для придания герметичности ячейки, монтировались в катодное и анодное пространство электролизера. Благодаря наличию штуцера отводились выделяющиеся газы, объем которых измерялся по количеству вытесненной воды. Сила тока при этом составляла 2 А, количество оборотов – 400 об./мин.

Параллельно с основным опытом с использованием полученных нами МПК никеля, гидрирование пиридина проводилось в присутствии скелетного катализатора и без применения каталитических систем. Сравнивая при этом скорость гидрирования пиридина без катализатора, в присутствии скелетного катализатора и синтезированного нами МПК, можно отметить, что наиболее эффективно процесс протекает при использовании МПК на основе сополимеров п-ЭГМ–АА, используемых в качестве полимерной подложки для создания никелевых нанокатализаторов.

Полученные в ходе экспериментов данные указывают на увеличение скорости гидрирования пиридина при использовании МПК на основе сополимеров п-ЭГМ–АА с наноразмерными частицами металлического никеля при повышении температуры процесса. Объяснением этому служит поведение полимерной подложки при повышении температуры: так, увеличение температуры до 40°C приводит к увеличению степени набухания, ввиду чего частота соприкосновения частиц никеля с пиридином возрастает. В результате этого наиболее эффективно процесс электрокаталитического гидрирования протекает при 40°C по сравнению с 20°C.

Следует отметить, что сам процесс гидрирования условно можно разделить на три этапа. Так, на первом этапе происходит интенсивное поглощение молекул водорода, ввиду чего можно предположить, что основная часть пиперидина синтезируется на начальной стадии процесса. На второй

стадии наблюдается снижение скорости гидрирования пиридина, ввиду израсходования большей его части на первом этапе. Последний этап характеризуется незначительными изменениями в скорости гидрирования, что обуславливается окончанием реакции.

Литература

- [1] Бениг Г.В. Ненасыщенные полиэфиры: строение и свойства / Пер. с англ. [под ред. канд. хим. наук Л. Н. Седова]. – М.: Химия, 1968. – 253 с. (Unsaturated Polyesters: Structure and Properties. Amsterdam–London–New York: Elsevier Publishing Company, 1964).
- [2] Frillette V.J., пат. США 2568331 (1947) Copolymerization of styrene and unsaturated polyester.
- [3] Анисимов Ю.Н., Вонсович Н.А., Грехова О.Б. Привитая сополимеризация винил-ацетата с ненасыщенной олигоэфирной смолой и характеристики отвержденных композиций // Ж. прик. химии. – 1996. – Т. 69, № 2. – С. 312–316.
- [4] 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. – Р. 16.
- [5] Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Дюсеналин Б.К., Шоманова Ж.К. Синтез нанокатализаторов на основе кобальта для процессов гидрирования и окисления // Вестник Павлодарского государственного университета. Сер. химико-биологическая. – 2010. – №3. – С. 24–32.
- [6] 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 glicol. // 26.12.2008.
- [7] Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Физико-химические методы анализа / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2000. – 356 с.
- [8] Васильев В.П. Аналитическая химия. – Ч. 2. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
- [9] Hamann K., Funke W., Gilch H. // Angew. Chem. – 1959. – №. 71. – Р. 596.

Резюме

М. Ж. Буркеев, А. К. Ковалева, Е. М. Тажбаев, Г. К. Буркеева, С. Ж. Давренбеков

ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТ ПЕН АКРИЛАМИД СОПОЛИМЕРЛЕРІ НЕГІЗІНДЕГІ ЖАҢА НАНОКАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖҮЙЕЛЕРДІ ЖАСАУ

Радикалды сополдимеризация әдісімен полиэтиленгликольмалеинат пен акриламид негізінде жаңа кеңістікті-тігілген сополимерлер алынды. Синтездеген сополимерлердің ісінуі мен сығылу қасиеттеріне температура, ортаның рН көрсеткіші, органикалық еріткіштердің әсері зерттелді. Полиэтиленгликольмалеинат пен акриламид негізіндегі сополимерлерді пиридинді гидрлеуге қолданылатын никель металлымен барланған металл-полимерлі комплекстерді алу мақсатында қолдану мүмкіндігі көрсетілген.

Summary

M. Zh. Burkeev, A. K. Kovaleva, E. M. Tazhbaev, G. K. Burkeeva, S. Zh. Davrenbekov

CREATING NEW NANOCATALYTIC SYSTEMS BASED ON COPOLYMERS POLYETHYLENEGLYCOLMALEATE WITH ACRYLAMIDE

For the first time by the method of radical copolymerization synthesized the new spatially crosslinked copolymers on the basis of a polyethyleneglycolmaleate with acrylamide. Influence of temperature, pH of the environment and addition of organic solvents on swelling-collapse of the researched copolymers is studied. Possibility of use of copolymers of a polyethyleneglycolmaleate with acrylamide for receiving metal-polymeric complexes for pyridine hydrogenation is shown.

Key words: unsaturated polyester resin, polyethyleneglycolmaleate, metal-polymeric complex.