

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (72)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

Г. К. БУРКЕЕВА, А. А. ТАЙКЕН

Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда,
Республика Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТЕРПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТФТАЛАТА С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

Аннотация. Показана возможность синтеза новых полифункциональных терполимеров на основе полипропиленгликольмалеинатфталата с акриламидом и акриловой кислотой. В данной работе исследованы радикальная со- и терполимеризация полипропиленгликольмалеинатфталата с акриламидом и акриловой кислотой, в частности основные закономерности процесса радикальной терполимеризации в среде диоксана при различных мольных соотношениях реагентов. Методом хромато-масс спектроскопии определены составы полимеров. Показано, что экспериментально определенный состав терполимеров отличается от вычисленного с учетом найденных констант бинарной сополимеризации. Рассчитаны длина блока, переходные вероятности и блочный параметр Харвуда синтезированных терполимеров, отражающие информацию о расположении макрорадикалов в цепи. По уравнению Майо-Льюиса рассчитаны константы радикальной терполимеризации для исследованных систем, указывающие на возможность сополимеров к образованию структур со свободным распределением звеньев. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности полимеров, оценены размеры пор поверхности. Из полученных изображений установлено, что поверхность исследуемого образца имеет рыхлую и неоднородную структуру, состоящую из глобул и пор разной формы и размеров, агломератами неопределенной формы от 12 до 78 мкм.

Ключевые слова: терполимеризация, сополимеризация, ненасыщенный полиэфир, полипропиленгликольмалеинатфталат, акриловая кислота, акриламид.

На современном этапе создания новых полимерных материалов особое значение приобретает химическая модификация уже известных полимеров, которая позволяет улучшить свойства и существенно расширить область применения последних. Особый интерес среди соединений «удобных» для модификации представляют ненасыщенные полиэфиры.

Благодаря наличию в составе реакционноспособной двойной связи ненасыщенные полиэфиры способны вступать в реакции сополимеризации со многими виниловыми мономерами, в частности, в литературе имеются сведения по сополимеризации с винилацетатом, стиролом, метилметакрилатом. Областью практического применения таких полимеров являются конструкционные материалы, в том числе медицинского назначения.

Особенностью ненасыщенных полиэфиров является их высокая гидрофобность, в связи с этим предпринимаются попытки по изменению этих свойств путем модификации гидрофильными мономерами с получением блок-сополимеров.

Ранее до проведенных нами исследований [1,2] в литературе практически отсутствовали данные о сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с гидрофильными мономерами, тогда как это открывает широкие перспективы синтеза «интеллектуальных» полимеров. Традиционным методом получения данных полимеров является радикальная гомополимеризация, как правило, ненасыщенных карбоновых кислот в присутствии сшивающих агентов [1]. Проведение реакции сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с гидрофильными мономерами позволяет в значительной степени изменять гидрофильно-гидрофобный баланс макромолекул за счет изменения количественного соотношения основной цепи и боковых ответвлений [8,9]. Данный подход позволил разработать методы получения сополимеров ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами различного состава на основе полигликольмалеинатов, которые проявили удовлетворительные влагосорбирующие и нанокаталитические свойства [3,4,5].

В настоящей работе представлялось интересным синтезировать и исследовать свойства новых тройных материалов на основе полипропиленгликольмалеинатфталата с акриламидом и акриловой кислотой. Установить закономерности и особенности двух-, а также трехкомпонентной радикальной сополимеризации, рассчитать и оценить константы активностей сомономеров, вероятности образования и параметры микроструктур каждой из пар мономеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие реактивы: пропиленгликоль, малеиновый и фталевый ангидриды, акриламид, акриловая кислота, перекись бензоила, цинк-хлорид фирмы «Sigma-Aldrich». Все реактивы использовались без дополнительной очистки.

Полипропиленгликольмалеинатфталат (п-ПГМФ) получен реакцией поликонденсации пропиленгликоля с малеиновым и фталевым ангидридом при температуре 423–433 К в четырехгорлой колбе, которая была снабжена обратным холодильником, верхнеприводной мешалкой, термометром, ловушкой Дина Старка и трубкой с подающимся азотом. Поликонденсация проводилась по стандартной методике [1] при постоянном перемешивании в присутствии катализатора хлорида цинка в токе азота с целью избежания процессов желатинизации.

Молекулярную массу синтезированного п-ПГМФ определяли методами светорассеяния [2,6] на нефелометре 2100 AN фирмы НАСНи определения числа концевых групп по кислотному (КЧ) и гидроксильному (ГЧ) числам. При определении молекулярной массы нефелометрическим методом в качестве растворителя использовали обеспыленный хлороформ (погрешность составляет $\pm 2\%$). Полученные значения молекулярной массы п-ПГМФ обоими методами имеют хорошую сходимость и составляют в среднем 2530 а.е.м.

Радикальную терполимеризацию п-ПГМФ с акриламидом (АА) и акриловой кислотой (АК) проводили при различных исходных мольных соотношениях сомономеров. Температура процесса составила 333 К. В качестве растворителя использовали диоксан (соотношение по массе 1:1), а инициатора – перекись бензоила. Полученные сополимеры очищали двукратным промыванием диоксаном и высушивали под вакуумом до установления постоянной массы.

Составы полученных терполимеров устанавливали по остаточному количеству мономеров методом хромато-масс спектроскопии [5,6].

Параметры микроструктур терполимеров, среднюю длину L блока и параметры Харвуда R_x рассчитывали по известным формулам [7].

Равновесное набухание достигалось в течение 1–2 суток. Степень набухания α (%) терполимеров измеряли гравиметрически. Расчет α (%) проводился как отношение абсолютной массы набухшего гидрогеля в точке равновесного набухания к его исходной массе в сухом состоянии:

$$\alpha (\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 ,$$

где m_1 и m_0 – массы набухшего и сухого полимера соответственно.

ИК-спектры образцов снимали в таблетках с KBr на спектрометре ФСМ 1201.

Электронно-микроскопическое исследование проведено на растровом электронном микроскопе MIRA 3 фирмы TESCAN при ускоряющем напряжении 20 кВ. Размеры пор полимеров определяли обработкой микрофотографий в программе ImageJ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При радикальной сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами происходит образование пространственно-сшитых полимеров нерастворимой природы [1,2,3]. Механизмы таких реакций с гидрофобными мономерами изучены в достаточной степени.

Уравнения для состава сополимеров, выведенные Альфреем и Гольдфингером позволяют количественно предсказать поведение трехкомпонентной системы мономеров M_1 , M_2 , M_3 при сополимеризации. Для расчета теоретического состава исследуемой тройной системы п-ПГМФ–АА–АК необходимы значения шести констант r_{12} и r_{21} , r_{13} и r_{31} , r_{23} и r_{32} для бинарных систем M_1 – M_2 (M_2 – M_1), M_1 – M_3 (M_3 – M_1), M_2 – M_3 (M_3 – M_2), участвующих в тройном сополимеризационном процессе. Значения констант двух пар мономеров при проведении реакции в условиях эксперимента в литературе отсутствуют. С этой целью осуществлены сополимеризации двух бинарных систем п-ПГМФ–АК (M_1 – M_2) и п-ПГМФ–АА (M_1 – M_3) в условиях, аналогичных радикальной терполимеризации. Система АК–АА (M_2 – M_3) изучена, поэтому значения r_{23} и r_{32} взяты из литературы [7].

Радикальную сополимеризацию п-ПГМФ–АА и п-ПГМФ–АК проводили при различных исходных мольных соотношениях сомономеров в растворе диоксана (1:1 по массе). На рисунке 1 представлена зависимость состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси для бинарных систем п-ПГМФ–АК, ПГМФ–АА.

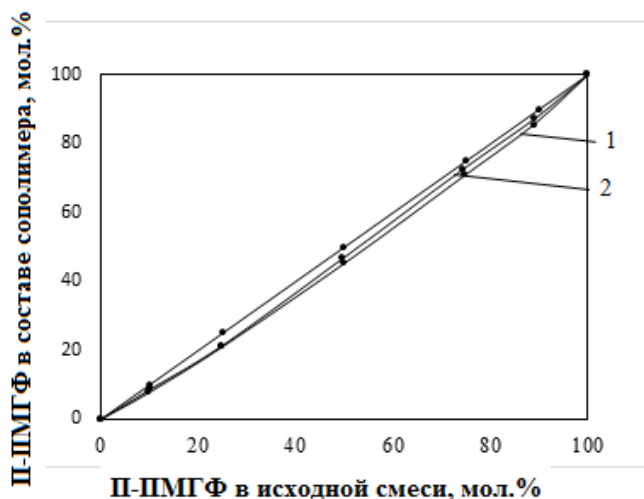


Рисунок 1 – Зависимость состава п-ПГМФ в сополимере от состава исходной полимер-мономерной смеси: 1 – п-ПГМФ–АА, 2 – п-ПГМФ–АК

Как видно из рисунка 1, в обеих рассматриваемых системах п-ПГМФ–АА и п-ПГМФ–АК кривая зависимости лежит ниже линии азотропа. Это свидетельствует ослучайном распределении мономерных звеньев в составе структуре сополимеров. Из графических данных следует, что сополимеры обогащены звеньями виниловых мономеров – АК и АА. Поскольку п-ПГМФ не способен к реакциям гомополимеризации, макро-радикал с концевым звеном п-ПГМФ более активно присоединяется к «чужому» мономеру, чем к «своему».

Относительные активности сомономеров бинарных систем п-ПГМФ–АА, п-ПГМФ–АК рассчитаны на основании данных составов сополимеров и исходной мономерной смеси по интегральному уравнению Майо-Льюиса [8]. Значения констант сополимеризации для бинарной системы АК–АА приведены в литературе [7].

В исследуемых системах (п-ПГМФ–АА и п-ПГМФ–АК) величина относительной активности r_1 (п-ПГМФ) меньше единицы ($r_1 = 0,7894$ и $0,9206$, соответственно). Таким образом, макро-радикал с концевым звеном ненасыщенного полиэфира проявляет большую активность к «чужому» мономеру или радикалу. Напротив, макро-радикал с концевым звеном винилового сомономера (АК или АА) значительно легче реагирует со «своим»

мономером или радикалом ($r_2 = 1,2951$ и $1,1422$, соответственно). Произведения констант сополимеризации ($r_1 \cdot r_2$) близки к единице ($r_1 \cdot r_2 = 1,0224$ и $1,0513$, соответственно). Данное обстоятельство указывает на возможность сополимеров к образованию структур со свободным распределением звеньев.

Полученные результаты значений констант сополимеризации для пар мономеров позволили вычислить теоретический состав терполимеров п-ПГМФ–АА–АК. В таблице 1 представлены расчетные и экспериментальные данные зависимости состава терполимера от состава исходной мономерной смеси. Экспериментальный состав терполимеров установлен по данным хромато-масс-спектроскопического исследования маточных растворов путем определения остаточных количеств непрореагировавшей исходной смеси.

Таблица 1 – Терполимеризация п-ПГМФ (M_1) с АА (M_2) и АК (M_3)
(диоксан, 333 К, [ПБ] = 8 ммоль·л⁻¹)

Исходное соотношение мономеров, мол. %			Экспериментальный состав сополимера, мол. %			Вычисленный состав сополимера, мол. %			Выход, %	Набухание, %
M_1	M_2	M_3	m_1	m_2	m_3	m_1	m_2	m_3		
4,02	23,73	72,25	3,75	27,24	69,01	4,61	15,98	79,41	93,2	3546,59
3,99	72,56	23,45	3,63	76,28	20,09	5,45	56,56	37,99	92,1	2517,81
14,98	14,98	70,04	8,78	22,98	68,24	16,94	9,84	73,22	91,7	1241,67
14,98	34,97	50,05	9,76	42,39	47,85	17,84	23,59	58,56	90,8	632,83
14,99	49,96	35,05	10,19	57,26	32,55	18,76	35,31	45,93	89,2	399,66
14,97	70,01	15,02	10,41	76,73	12,86	20,45	55,52	24,03	88,5	185,55

Данные таблицы 1 показывают соответствие теоретически вычисленного и экспериментального составов полимеров. Однако экспериментально найденный состав терполимеров несколько отличается от предсказанного расчетом. Так, содержание в синтезированных терполимерах звеньев п-ПГМФ оказалось несколько ниже расчетного. Данные таблицы 1 указывают на очевидную зависимость степени набухания от состава синтезированных терполимеров. Увеличение содержания АК в составе терполимеров при одинаковом содержании п-ПГМФ в составе исходной полимер-мономерной смеси (~15 мол. %) позволяет получить образец с менее жесткой структурой, способный сорбировать в разы больше воды, а также способствует увеличению выхода полимеров.

Содержание исходных соединений варьировали для получения требуемых характеристик полимерных гелей – надлежащей структуры, физико-химических свойств, наибольшего показателя сорбционной емкости, скорости набухания и т.д. С этой целью нами дополнительно осуществлена терполимеризация с исходным соотношением полимер-мономерной смеси п-ПГМФ–АА–АК 4:23:73 и 4:73:23 мол. %, соответственно (таблица 1).

Согласно данным таблицы 1, терполимер п-ПГМФ–АА–АК состава 3,15:27,84:69,01 мол.% обладает наибольшей степенью набухания в сравнении с вышерассмотренными системами иного мольного состава. Так, необходимо отметить, что уменьшение содержания ненасыщенного полиэфира в составе терполимера (с ~10 мол.% до 4 мол.%) вызывает увеличение степени его набухания в несколько раз. Экспериментально установлено, что оптимальной концентрацией п-ПГМФ для получения терполимеров п-ПГМФ–АА–АК с необходимыми физико-химическими и эксплуатационными характеристиками является 4 мол.%.

ИК спектральный анализ структуры терполимера п-ПГМФ–АА–АК (рисунки 2) указывает на присутствие сложноэфирной группы пропиленгликоль-малеинатфталата (ПГМФ) (1730 см^{-1} C=O колебания). Валентные колебания C–O–C групп сложного эфира были отмечены в области 1090 и 1154 см^{-1} . На ИК-спектре присутствуют и характерные для двойной связи малеинатной группы колебания в области 1570 – 1590 см^{-1} . Их интенсивность в соответствии с колебаниями в данной области исходного ненасыщенного полиэфира значительно ниже. Данное обстоятельство обусловлено обрывом двойной связи при сополимеризации с виниловым мономером с образованием пространственно-сшитой структуры. Наличие групп амида (АА) выявлено при 3422 см^{-1} для N–H. C–H валентные колебания для CH_3 - и CH_2 - групп установлены при 1455 , 2955 см^{-1} соответственно.

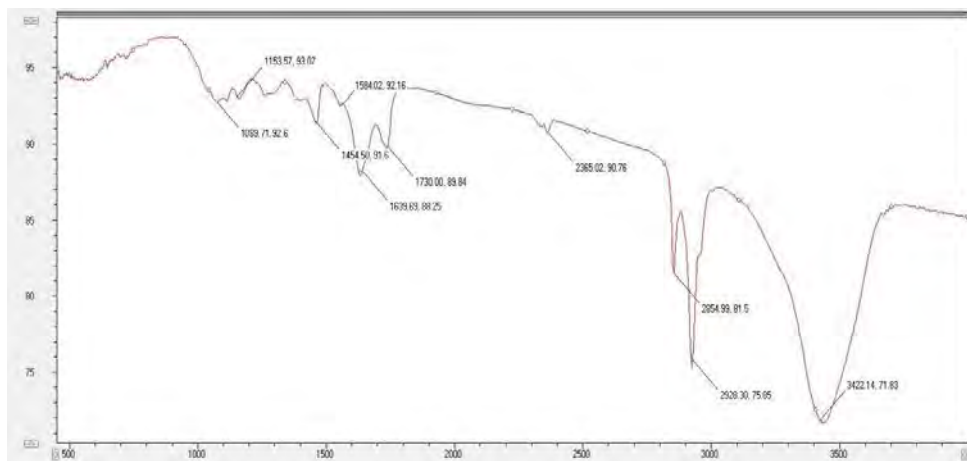
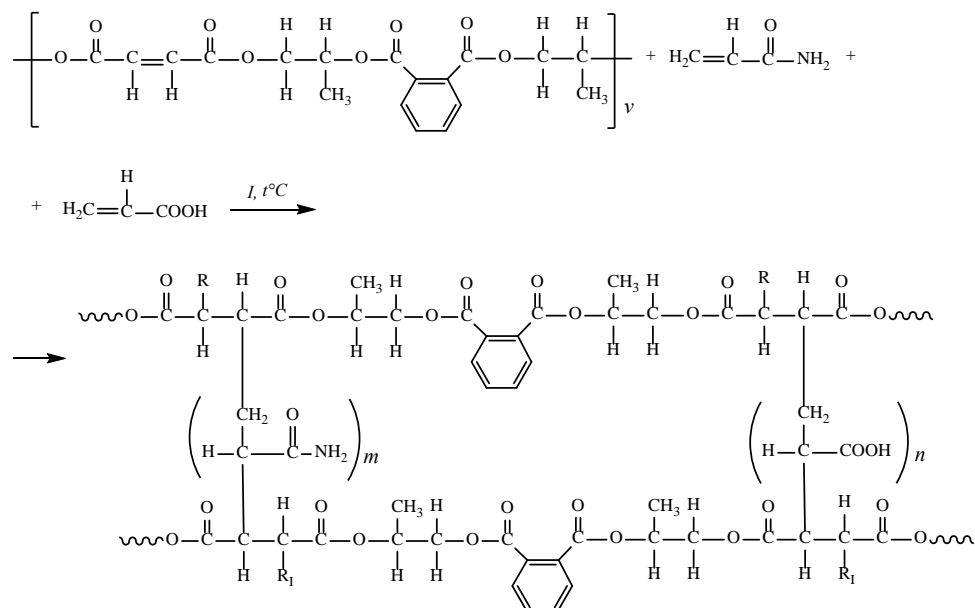


Рисунок 2 – ИК-спектр терполимера п-ПГМФ–АА–АК состава 3,15:27,84:69,01 мол.%

Анализ ИК-спектров молекулярной цепи п-ПГМФ–АА–АК показал, наличие в ее структуре как $-\text{COOH}$, так и $-\text{NH}_2$ групп. Данное обстоятельство подтверждает присутствие в структуре терполимера звеньев обоих виниловых мономеров, которые выполняют роль поперечных мостиков при образовании сшитого терполимера.

Таким образом, механизм образования исследуемых нами терполимеров может быть представлен следующей схемой (рисунок 3).



где R – осколок инициатора; m, n – степень полимеризации

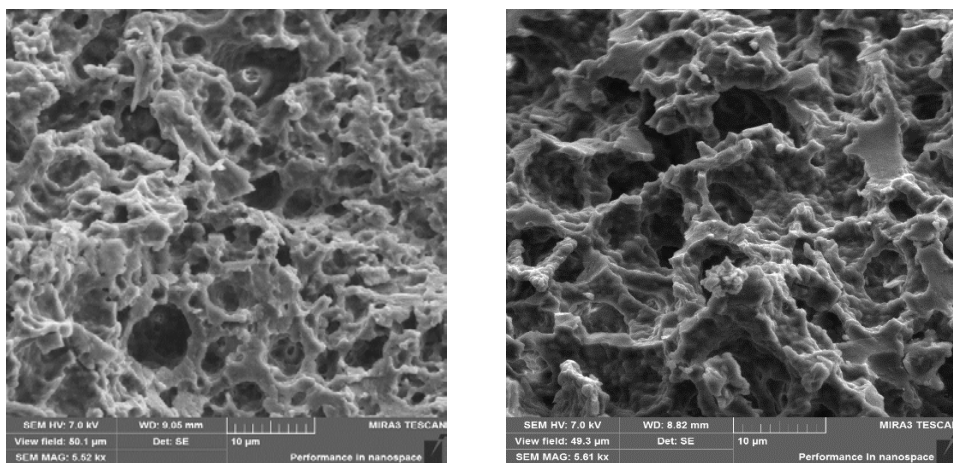
Рисунок 3 – Схема образования терполимера п-ПГМФ с АК и АА

При этом, как нами было показано ранее [2, 6], длина и количество поперечных швов звеньями акриламида и акриловой кислоты зависят от концентрации виниловых мономеров.

Морфологию поверхности терполимера определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 4). Для определения размеров пор полимера применена программа ImageJ. Из полученных изображений установлено, что поверхность исследуемого образца имеет рыхлую и неоднородную структуру, состоящую из глобул и пор разной формы и размеров, агломератами неопределенной формы от 12 до 78 мкм. Рассчитанный по программе ImageJ средний размер пор составляет 44 мкм. Подтвержденное результатами СЭМ наличие пор в терполимере обуславливает способность образцов к сорбции жидкостей.

Далее нами определены такие параметры химической структуры синтезированных тройных систем, как характер чередования и распределения звеньев, длина блока, переходные вероятности (P) и блочный параметр Харвуда R_x для тройных систем (таблица 2).

Характер чередования и распределения звеньев получены на основании анализа констант сополимеризаций бинарных систем исходных реагентов – п-ПГМФ–АА, п-ПГМФ–АК и АК–АА.



a

b

Рисунок 4 – Морфология поверхности терполимера п-ПГМФ–АА–АК состава 3,15:27,84:69,01 мол.%; a и б – снимки СЭМ при различных масштабах

Таблица 2 – Микроструктура терполимера п-ПГМФ (M₁), АА (M₂) и АК (M₃)

Исходное соотношение мономеров, мол.%			Значения переходных вероятностей терполимеров					
M ₁	M ₂	M ₃	P _{M1-M2}	P _{M2-M3}	P _{M3-M1}	P _{M1-M3}	P _{M3-M2}	P _{M2-M1}
14,98	14,98	70,04	0,1426	0,6511	0,1222	0,7164	0,2252	0,1457
14,98	34,97	50,05	0,3376	0,4286	0,1097	0,5193	0,4717	0,1342
14,99	49,96	35,05	0,4876	0,2834	0,1019	0,3676	0,6259	0,1268
14,97	70,01	15,02	0,6934	0,1130	0,0929	0,1599	0,8006	0,1179
4,02	23,73	72,25	0,9387	0,4008	0,0368	0,6381	0,5799	0,0389
3,99	72,56	23,45	0,9848	0,5498	0,0335	0,7881	0,7839	0,0361
Исходное соотношение мономеров, мол.%			Длина блока терполимеров					
M ₁	M ₂	M ₃	L _{M1}	L _{M2}	L _{M3}	Блочный параметр Харвуда R _x		
14,98	14,98	70,04	1,1642	1,2552	2,8788	67,56		
14,98	34,97	50,05	1,1669	1,7768	1,7195	60,29		
14,99	49,96	35,05	1,1693	2,4377	1,3741	57,59		
14,97	70,01	15,02	1,1719	4,3306	1,1192	40,75		
4,02	23,73	72,25	1,0245	5,274	1,0521	35,31		
3,97	72,56	23,47	1,0281	5,347	1,0223	25,71		

Обработка расчетных данных указывает на весьма высокую вероятность образования комбинаций M_1-M_2 , M_2-M_3 , M_1-M_3 и M_3-M_2 в структуре терполимеров, что обусловлено активностью участвующих в терполимеризации радикалов. Как показывают данные в таблице 3, структуры сетчатых терполимеров образуются за счет ковалентно связанных между собой макромолекул. Необходимо отметить, что увеличение содержания второго мономера в исходной смеси приводит к повышению вероятности образования этого мономера с концевыми звеньями активных макрорадикалов M_1 и M_3 . Возрастание M_3 мономера в исходной смеси приводит к увеличению вероятности присоединения радикала M_1 в сравнении с присоединения к M_2 . В результате этого образование комбинации M_1-M_3 звеньев вероятнее в отличие от комбинации M_2-M_1 .

Выводы. Полипропиленгликольmaleинатфталат, вступая в реакцию радикальной терполимеризации с акриламидом и акриловой кислотой, образует терполимеры сетчатой структуры. Анализ констант сополимеризации бинарных систем, участвующих в терполимеризационном процессе, свидетельствует о меньшей реакционной способности полипропиленгликольmaleинатфталата в сравнении с рассматриваемыми виниловыми мономерами и о его склонности к реакциям гетерополимеризации. Полученные расчетные данные микроструктуры терполимера указывают на образование статистических полимеров, образованных ковалентно связанными между собой макромолекулами. Сканирующий электронный микроскопический анализ терполимера полипропиленгликольmaleинатфталат-акриламид-акриловая кислота состава 3,15:27,84:69,01 мол.% показал наличие развитой макропористой поверхности со средним размером пор 44 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пат. № 33759. Способ получения новых стимулчувствительных влагосорбентов на основе полипропиленгликольmaleинатфталата с акриловой кислотой / Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М. и др.; опубл. 09.07.2019. – 8 с.
- [2] Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М. Ненасыщенные полиэфирные смолы в реакциях радикальной сополимеризации: Монография. – Караганда: НОИЦ «Parasat - М», 2016. – 96 с.
- [3] Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K. et al. Effect of External Factors on the Swelling of Hydrogels Dased on Poly(ethylene glycol) Maleate with Some vinyl Monomers // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – N 1(86). – P. 63-68.
- [4] 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. – N 2(88). – P. 314-319.
- [5] Burkeev M.Zh., Khamitova T.O., Havlichek D., et al. Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Metal-Polymer Complexes Based on Copolymers of Polyethylene(propylene) Glycol Maleates with Acrylic Acid // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – N 1(92). – P. 1-8.
- [6] Burkeev M.Zh., Kovaleva A.K., Plocek J., Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K. et.al. Synthesis and study of the properties of copolymers of polypropylene glycol maleate phthalate with styrene as the basis of composite materials // J. Appl. Chem. – 2018. – N 11(91). – P. 1528-1536.
- [7] Sideridou-Karayannidou I., Seretoudi G. // Polymer. – 1999. – Vol. 40, N 17. – P. 4915-4922.
- [8] Zhang Y.X., Wu F.P., Li M.Z., Wang E.J. // Polymer. – 2005. – Vol. 46. – P. 7695-7700.

REFERENCES

- [1] Pat. № 33759. A method of obtaining new stimulus-sensitive moisture sorbents based on polypropylene glycol maleate phthalate with acrylic acid/ Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.Met. all.; publ. 09.07.2019. 8 p.
- [2] Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K. Unsaturated polyester resins in radical copolymerization reactions: Monograph. Karaganda: noic "Parasat-M", 2016. 96 p.
- [3] Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K.etal. Effect of External Factors on the Swelling of Hydrogels Dased on Poly(ethylene glycol) Maleate with Some vinyl Monomers // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. N 1(86). P. 63-68.
- [4] 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. N 2(88). P. 314-319.
- [5] Burkeev M.Zh., Khamitova T.O., Havlichek D., et al. Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Metal–Polymer Complexes Based on Copolymers of Polyethylene(propylene) Glycol Maleates with Acrylic Acid // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. N 1(92). P. 1-8.
- [6]Burkeev M.Zh., Kovaleva A.K., Plocek J., Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K. et.al. Synthesis and study of the properties of copolymers of polypropylene glycol maleate phthalate with styrene as the basis of composite materials // J. Appl. Chem. 2018. N 11(91). P. 1528-1536.
- [7]Sideridou-Karayannidou I., Seretoudi G. // Polymer. 1999. Vol. 40, N 17. P. 4915-4922.
- [8] Zhang Y.X., Wu F.P., Li M.Z., Wang E.J. // Polymer. 2005. Vol. 46. P. 7695-7700.

Резюме

Г. К. Буркеева, А. А. Тайкен

ВИНИЛ МОНОМЕРІМЕН
ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТФТАЛАТТЫҢ
ТЕРПОЛИМЕРИЗАЦИЯ РЕАКЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ

Акриламидпен акрил қышқылымен полипропиленгликольмалеинатфталат негізінде жаңа полифункционалды терполимерлерді синтездеу мүмкіндігі көрсетілген. Бұл жұмыста полипропиленгликольмалеинатфталаттың акриламидпен және акрил қышқылымен радикалды со- және терполимеризациясы, атап айтқанда, диоксан ортасындағы радикалды терполимеризация процесінің негізгі заңдылықтары реагенттердің әр түрлі моль қатынастарында зерттелді. Хромато-массалық спектроскопия әдісімен полимерлердің құрамы анықталды. Эксперимент нәтижесінде анықталған терполимерлердің құрамы табылған бинарлы сополимеризация константаларын ескере отырып есептелгеннен өзгеше екендігі көрсетілген. Блоктың ұзындығы, өтпелі ықтималдық және синтезделген терполимерлердің харвудтың блок параметрі есептеледі, бұл тізбектегі макрорадикалықтардың орналасуы туралы ақпаратты көрсетеді. Майо-Льюис теңдеуі бойынша зерттелген жүйелер үшін радикалды терполимеризация константалары есептелген. Бұл сополимерлердің буындарының еркін таралуы бар құрылымдардың пайда болу мүмкіндігін көрсетеді. Сканерлейтін электронды микроскопия әдісімен полимерлер бетінің морфологиясы зерттелді, беткі тесіктердің мөлшері бағаланды. Алынған кескіндерден зерттелетін сынаманың беткі қабаты әртүрлі және әртүрлі формадағы глобулалар мен кеуектерден,

12-ден 78 мкм-ге дейінгі белгісіз пішіндегі агломераттардан тұратын, борпылдақ және біртектес емес құрылымға ие екендігі анықталды.

Түйін сөздер: терполимеризация, сополимеризация, қанықпаған полиэфир, полипропиленгликольmaleinatфталат, акрил қышқылы, акриламид.

Summary

G. K. Burkeeva, A. A. Taiken

INVESTIGATION OF THE RPOLYMERIZATION REACTION OF POLYPROPYLENEGLYCOLMALEINATPHTHALATE WITH VINYL MONOMERS

The possibility of synthesizing new multifunctional terpolymers based on polypropylene glycol maleate phthalate with acrylamide and acrylic acid was shown. In this work, we investigated the radical co- and terpolymerization of polypropylene glycol maleate phthalate with acrylamide and acrylic acid. In particular, the main regularities of the process of radical terpolymerization in dioxane at different molar ratios of reagents. The composition of the polymers was determined by the method of chromatography-mass spectroscopy. It is shown that the experimentally determined composition of terpolymers differs from that calculated taking into account the found binary copolymerization constants. The block length, transition probabilities, and Harwood block parameter of the terpolymers synthesized, which reflect information on the location of macroradicals in the chain, were calculated. The constants of radical terpolymerization for the studied systems, indicating the possibility of copolymers to form structures with a free distribution of units, were calculated using the Mayo-Lewis equation. The method of scanning electron microscopy was used to study the surface morphology of polymers and to evaluate the surface pore sizes. It was found from the images obtained that the surface of the test sample had a loose and heterogeneous structure, consisting of globules and pores of various shapes and sizes, with agglomerates of indefinite shape from 12 to 78 μm .

Keywords: terpolymerization, copolymerization, unsaturated polyester, polypropylene glycol maleate phthalate, acrylic acid, acrylamide.