



ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2017/0285.1

(22) 10.05.2017

(45) 12.07.2019, бюл. №28

(76) Буркеев Мейрам Жунусович; Ковалева Анна Константиновна; Тажбаев Еркеблан Муратович; Хамитова Толкын Ондирисовна; Жакупбекова Эльмира Жумантаевна; Жумагалиева Толкын Сергазыевна; Кажмуратова Акерке Темиргалиевна; Буркеева Гульсым Кабаевна; Давренбеков Сантай Жанабилевич; Ибраева Лейла Талгатовна; Кожабекова Гульдана Елубаевна

(56) Ковалева А.К. и др. Получение новых стимулчувствительных полимеров на основе полипропиленгликольмалеинатфталата методом «холодного» отверждения и исследование влияния pH среды на их поведение // Scientific Issues of the Modernity. 2015. Vol. II. P. 87-91

KZ 28215 A4, 17.03.2014

KZ 28334 A4, 15.04.2014

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ
СТИМУЛЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ
ВЛАГОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТФТА-
ЛАТА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

(57) Изобретение относится к химии высокомолекулярных соединений, в частности, к

способу получения новых полимерных гелей сетчатой структуры на основе полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой кислотой, проявляющих чувствительность к изменению внешних факторов.

Техническое решение поставленной задачи достигается путем проведения радикальной сополимеризации в массе п-ПГМФ с АК при различных составах исходной полимер-мономерной смеси. Синтез сополимеров проводился при 333К в присутствии радикалообразующего инициатора - перекиси бензоила.

Преимуществом предложенного нами метода получения влагосорбентов в сравнении с аналогами является использование в качестве сореагента п-ПГМФ, радикальная сополимеризация которого с гидрофильным мономером (акриловой кислотой) позволяет получить гидрогели с высокой сорбционной емкостью. При этом варьирование составом исходной полимер-мономерной смеси можно добиться регулирования плотности шивки образовавшегося сополимера и размеров ячеек полимерной сетки.

Изобретение относится к химии высокомолекулярных соединений, в частности, к способу получения новых полимерных гелей сетчатой структуры на основе полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой кислотой, проявляющих чувствительность к изменению внешних факторов.

Полимерные гидрогели, обладающие способностью немедленно реагировать на влияние внешних факторов, в частности, изменения pH среды, температуры, присутствия во внешнем растворе органических растворителей, низкомолекулярных неорганических солей и т.п., представляют значительный практический интерес в различных областях деятельности: в сельском хозяйстве, агрохимии, медицине, наноразработках, нефтепереработке, гидрометаллургии, горном деле и др.

Разработка новых рецептур синтеза полимерных гидрогелей путем варьирования их составом позволит не только получать сополимеры с заданными практически-полезными свойствами, но и существенно снижать себестоимость готовых полимерных материалов.

В настоящее время известен способ получения композиции [SU, а.с. № 192405, C08f, Б.И. № 5 от 06.11.1967], основанной на химической обработке полиакриламида, применяемого в качестве комплексного удобрения и проявляющего свойства почвенного структурообразователя.

Недостатком данной технологии является трудоемкость и энергозатратность получения конечной полимерной композиции при сравнительно низких показателях ее практической значимости не только в качестве влагосорбирующего материала, но и структурообразователя почвы.

Существует способ [SU, а.с. СССР № 865888, C09K 17/00 // A01B 13/16, Б.И. № 35 от 25.09.81] получения профилактического покрытия, способного препятствовать развитию процессов водной эрозии, принцип применения которого заключается во внесении в почву отходов переработки ряда нефтепродуктов.

Недостатком данного метода является использование высокотоксичных отходов нефтеперерабатывающей промышленности, приводящих к загрязнению почвы.

Известен способ синтеза аммиачного полиакриламидного гидрогеля (ППАГ) на основе акриламида акрилата аммония, содержание последнего не должно превышать 10%. Технический полиакриламид производится из нитрила акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$, гидролизующегося в присутствии серной кислоты до акриламида и частично акриловой кислоты. Далее избыток серной кислоты нейтрализуется аммиаком, а 4-6%-ый раствор акриламида подвергается гомополимеризации без предварительного отделения сульфата аммония. Реакция осуществляется в избытке аммиака в слабощелочной среде при pH 8-9 [Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в

процессах очистки природных и сточных вод. - М.: Стройиздат, 1984. - 200 с.]

Недостатки вышеизложенного способа получения ППАГ заключаются в технологической сложности и многостадийности процесса.

Существует также способ получения влагосорбентов путем осуществления полимеризации акриламида в водной среде в присутствии персульфата аммония и сшивающего агента - продукта поликонденсации комплекса кобальта и 1-нитрозо-2-гидроксифталиин-6-сульфокислоты с фенолом и формальдегидом при массовом отношении акриламида и сшивающего агента 1:0,0001-0,001 [SU а.с. СССР № 1059359 A1, C08F 220/56, Б.И. № 35 от 23.09.89].

Недостатком вышеуказанного способа является токсичность используемых при сополимеризации реагентов и сложность технологии получения сшивающего агента.

Известен способ получения сшитого формальдегидом полиакриламидного геля [Куренков В.Ф. Полиакриламид. - М.: Химия, 1992. - 192 с.]. Суть метода заключается в смешении всех реагентов в единую «рабочую» смесь, которая подвергается кратковременному (в течение нескольких минут) УФ-отверждению и последующему длительному (в продолжение нескольких часов) термическому отверждению.

Несмотря на то, что в конечном итоге все мономеры расходуются во время продолжительности отверждения, однако существенным недостатком предлагаемого способа получения сшитых ПААГ является длительность процесса.

Существует способ получения гидрофильных полимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилатов (ГЭА), имеющие линейную и сетчатую структуры. Синтез сополимеров п-ГЭА-АК (АК - акриловая кислота), п-ГЭА-МАК (МАК - метакриловая кислота), п-ГЭА-ВБЭ (ВБЭ - винилбутиловый эфир), п-ГЭА-ВБЭ-АК, п-ГЭА-ВБЭ-МАК осуществлялся посредством радикальной со- и терполимеризации соответствующих мономеров при температуре 333К в растворе этилового спирта в инертной среде аргона. В качестве инициатора использовался ДАК - динитрил азоизомаляной кислоты). Синтезированные сополимеры подвергались многократному переосаждению в диэтиловом эфире с последующей сушкой под вакуумом в течение 3-х суток [Дергунов М.А., Мун Г.С., Савченко С.С. Физико-химические свойства новых стимул-чувствительных гидрогелей на основе 2-гидроксиэтилакрилата // Вестник КазНУ, серия химическая. - 2009. - № 4(56). - С.54-58].

Недостаток данного метода заключается в использовании труднодоступных мономеров ГЭА и ВБЭ.

Нами ранее был предложен способ получения стимул-чувствительных гидрогелей на основе полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотой [KZ №28334 C08F 220/18 от 21.02.13]. Данная методика является доступной и технологически простой.

Задачей настоящего изобретения является разработка способа синтеза новых полимерных гидрогелей на основе полипропиленгликольмалеинатфталата (п-ПГМФ) с виниловым мономером - акриловой кислотой, в частности, выбор оптимального соотношения компонентов исходной полимер-мономерной смеси с целью получения стимул-чувствительных гелей, проявляющих высокие влагосорбционные свойства и снижения себестоимости синтезируемых сополимеров.

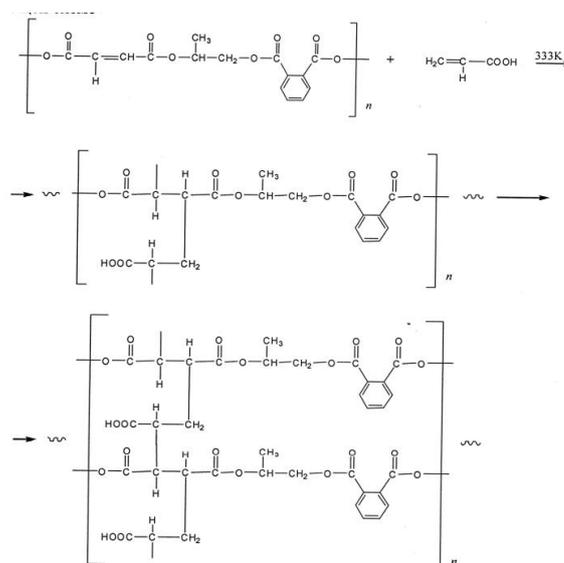
Выбор оптимальной рецептуры получения стимул-чувствительных сополимеров на основе полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой кислотой позволит выйти на новый уровень исследований свойств новых гидрогелей с последующим внедрением их в практическую деятельность.

Введение в структуру полипропиленгликольмалеинатфталата звеньев акриловой кислоты, содержащей в своем составе карбоксильные группы, путем их совместной радикальной сополимеризации должно способствовать приданию синтезируемым сополимерам высокие сорбционные свойства. При этом путем варьирования количеством вышеуказанных звеньев винилового мономера (акриловой кислоты) можно добиться регулирования степени сшивки образующегося сополимера и размера пространственной полимерной сетки.

Использованный нами в качестве компонента исходной полимер-мономерной смеси полипропиленгликольмалеинатфталат (п-ПГМФ) был получен реакцией поликонденсации малеинового и фталевого ангидридов с пропиленгликолем согласно методике [KZ №31052, C08G 63/00, C08G 63/12 от 16.02.15] с заменой фумаровой кислоты на малеиновый ангидрид.

Полученный п-ПГМФ способен отверждаться при комнатной температуре или при небольшом нагреве в присутствии радикалообразующих инициаторов и активаторов без выделения побочных продуктов, что позволяет использовать его в качестве полимерной матрицы различных производственных отраслях. Однако использование п-ПГМФ в качестве сомономера для получения влагосорбирующих материалов ранее не было осуществлено.

Техническое решение поставленной задачи достигается путем проведения радикальной сополимеризации в массе п-ПГМФ с АК при различных составах исходной полимер-мономерной смеси. Синтез сополимеров проводился в жидкостном термостате при 333К в присутствии радикалообразующего инициатора - перекиси бензоила - по следующей схеме в течение 8 часов:



Общее содержание полимер-мономерной смеси составило $0,1 \text{ кмоль/м}^3$, концентрация инициатора $[I] = 8 \text{ моль/м}^3$. Полимер-мономерная смесь заливалась в ампулы, которые затем продували инертным газом — аргоном, после чего ампулы запаивали и термостатировали при температуре 333К. Реакция продолжалась в течение 14 часов. Полученные сополимеры п-ПГМФ-АК промывались диоксаном для удаления остатков непрореагировавшей исходной полимер-мономерной смеси в течение 2-х суток, после чего они подвергались сушке в вакуумном шкафу при комнатной температуре ($T = 298\text{K}$) до установления постоянной массы.

Пример 1. Полученные после промывки диоксаном синтезируемых сополимеров маточные растворы были отданы на газохроматографическое исследование, результаты которого показали достаточно близкое значение составов полученных сополимеров и исходной полимер-мономерной смеси, что может свидетельствовать о практически полном расходе используемых реагентов в ходе сополимеризации. Так, для сополимеров с составами исходной полимер-мономерной смеси п-ПГМФ:АК 10,01:89,99 мас.% и 15,01:84,99 мас.% получены сополимеры п-ПГМФ-АК с составом 8,94:91,06 мас.% и 13,93:86,07 мас.% соответственно. Таким образом, предложенный нами способ является экономически выгодным с точки зрения полноты использования реагентов в ходе реакции.

Пример 2. Синтезированные нами сополимеры проявляют высокие показатели сорбционной емкости. Так, для сополимера п-ПГМФ-АК состава 8,94:91,06 мас.% максимальная степень набухания ($\alpha\%$) (н.у.) составляет 6232%, а для сополимера п-ПГМФ-АК состава 13,93:86,07 мас.% степень набухания составляет 8225%. Также отмечено, что путем варьирования массовым составом исходной полимер-мономерной смеси можно целенаправленно управлять влагосорбционными свойствами конечного полимера. Так, снижение содержания в структуре сополимера звеньев п-ПГМФ, т.е. увеличению доли звеньев АК, способствует увеличению влагосорбционной

емкости гидрогеля. При этом наиболее оптимальным является исходное массовое соотношение компонентов п-ПГМФ и АК 15:85 мас.% (15,01:84,99 мас.%), так как дальнейшее увеличение звеньев АК в составе сополимера снижает прочность полимерной сетки и приводит к ее дальнейшему распаду в процессе влагопоглощения.

Предложенный нами способ синтеза новых влагосорбентов на основе п-ПГМФ с АК за счет использования доступных и нетоксичных реагентов позволяет безопасным методом, исключая многочасовую длительность технологического процесса, получить недорогой гидрогель с высокими показателями влагосорбционной емкости. Синтезированные гидрогели благодаря отсутствию токсичности и обладанию хорошими эксплуатационными характеристиками могут быть использованы в качестве влагосорбентов в различных областях деятельности человека.

Преимуществом предложенного нами метода получения влагосорбентов в сравнении с аналогами является использование в качестве сореагента п-ПГМФ, радикальная сополимеризация которого с гидрофильным мономером (акриловой кислотой) позволяет получить гидрогели с высокой сорбционной емкостью, существенно превышающей аналог гидрогеля на основе

полипропиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами. При этом варьирование составом исходной полимер-мономерной смеси п-ПГМФ с АК можно добиться регулирования плотности сшивки образовавшегося сополимера и размеров ячеек полимерной сетки путем увеличения промежуточных мостиков из звеньев АК, в результате чего можно получать гидрогели с различной сорбционной емкостью, что позволит существенно расширить области его применения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения новых стимулчувствительных влагосорбентов на основе полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой кислотой, включающий сополимеризацию виниловым мономером, *отличающийся* тем, что в качестве сореагента использован синтезированный при T-413K полипропиленгликольмалеинатфталат, а радикальной сополимеризацией его с акриловой кислотой, осуществленной в течение 14 часов в запаянной ампуле, при температуре T= 333K в присутствии перекиси бензоила при варьировании содержания полипропиленгликольмалеинатфталата от 10 до 15 мас.%.