

УДК 541.64+678.744

С. Е. КУДАЙБЕРГЕНОВ, В. Б. СИГИТОВ, Л. А. БИМЕНДИНА, А. Г. ДИДУХ

## НОВЫЕ ЛИНЕЙНЫЕ И СЕТЧАТЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СТИМУЛЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Использование новых мономеров в реакциях синтеза полиэлектролитов представляет значительный интерес [1]. Ранее [2–4] нами было показано, что этил-3-аминокротонат и его алкильные заместители способны вовлекаться в реакцию присоединения Михаэля с образованием промежуточных бетаиновых мономеров при добавлении ненасыщенных карбоновых кислот. Позднее была проведена полимеризация в масле, воде, в водно-органических растворителях, в результате чего была получена серия линейных и слабосшитых полiamфолитов. Особенность смеси этил-3-аминокротоната и ненасыщенных карбоновых кислот состоит в том, что процесс полимеризации в масле происходит экзотермически даже при комнатной температуре и без добавления инициатора. Изучены кинетика и механизм полимеризации промежуточного мономера бетаинового типа.

В работе представлены результаты полимеризации ацетоуксусного эфира в присутствии акриловой кислоты. Обсуждены некоторые стимулчувствительные свойства линейных и слабосшитых полиэлектролитов.

### Экспериментальная часть

**Материалы.** Ацетоуксусный эфир (этилацетат) (99%), акриловая кислота (99,5%), инициатор азоизобутилонитрил (АИБН) и сшивящий агент N,N'-метиленбисакриламид (МБААм) приобретены на фирме «Aldrich». Акриловая кислота, очищенная перегонкой при пониженном давлении, хранилась в холодильнике. Растворитель ацетон, этанол, ДМФА, ДМСО фирмы «Aldrich» использованы без дополнительной очистки. Для потенциометрического титрования применяли растворы 0,1 N HCl и 0,1 N KOH. Ионную силу раствора создавали добавлением KCl.

**Методы исследования.** ИК-фурье и раман-спектры записаны на спектрометре Perkin Elmer

Spectrum GX. Термоустойчивость полимеров исследована на термоанализаторе TA Instrument 2100 в температурном интервале от 20 до 800 °C при скорости нагрева 10 °C/мин в атмосфере аргона. ДСК измерения выполнены с помощью анализатора TA 2010 в температурном интервале от 30 до 350 °C при скорости нагрева 10 °C/мин в атмосфере аргона. <sup>1</sup>H ЯМР спектры получены в D<sub>2</sub>O при комнатной температуре с помощью спектрометра JEOL JNM-LA 300 WB FT-NMR. Молекулярные массы определены с помощью ГПХ (Waters 1525 Binary HPLC pump, Waters 2414 RI Detector). Ультрагель 120, 250, 500 и водный раствор 0,1 M NaNO<sub>3</sub> использованы как колонки и подвижная фаза соответственно. Температура колонок была 45 °C, скорость течения – 0,8 мл/мин. Вводимый объем каждого образца составлял 100 мкл. Молекулярные массы определены по калибровочной кривой, полученной из набора пуллюлана (полисахарид (Shodex, Japan) в течение 60 мин. Потенциометрическое титрование проведено на pH/conductivity meter “Mettler Toledo MPC 227” (Switzerland) при комнатной температуре. Вязкость растворов полимеров была определена на вискозиметре Уббелоде при температуре 25±0,1 °C.

**Синтез полимера.** Радикальную полимеризацию мономерной смеси проводили по методике [5] в присутствии 5, 10, 15, 25, 35 и 50 об.% воды. Полученные полимеры были очищены двукратным осаждением из водного раствора в ацетон. Сшитые полимеры синтезированы аналогично, но в присутствии МБААм (5·10<sup>-3</sup> моль/л) и варьировании содержания воды от 10 до 100 об.%. Гелевые образцы отмывали водой в течение недели для удаления золь-фракции.

**Измерение равновесного набухания.** Степень набухания гелей  $\alpha$  (г/г) рассчитана по формуле  $\alpha = (m - m_0)/m_0$ , где  $m$  и  $m_0$  – масса набухшего и сухого геля соответственно. Скорость набухания выражена как  $q = W_s/W_d$ , где  $W_s$  – вес набухшего

геля;  $W_d$  – вес исходного сухого гидрогеля. Скорость набухания представлена в виде  $k t^n = M/M_\infty$ , где  $k$  – константа скорости набухания;  $n$  – показатель экспоненты, описывающий способ пронетрации воды в процессе транспорта;  $t$  – абсолютное время;  $M$  – масса воды, сорбированной за время  $t$ ;  $M_\infty$  – предельная масса сорбированной воды за время  $t_\infty$ . Константы  $k$  и  $n$  рассчитаны из наклона участков на графике  $\ln(M/M_\infty)$  от  $\ln t$ .

**Электроиндуцируемый коллапс.** Кинетику контракции гидрогеля под действием перпендикулярно направленного магнитного поля исследовали гравиметрически в специальной ячейке [6]. Цилиндрический образец гидрогеля диаметром 25 мм и высотой 20 мм помещали в центр прямоугольной ячейки и фиксировали с помощью стеклянной иглы. Постоянный электрический ток в интервале  $I=50-100$  мА создавали потенциостатом П-5827 (Россия) в гальваностатическом режиме, а постоянное магнитное поле – при помощи пары соленоидов (10000 витков), входящих в состав стандартного газосветового трансформатора ТГМ-3/10 с номинальным напряжением 3 кВт.

### Результаты и их обсуждение

Известно [7], что АУЭ существует в енольной (1) и кетонной (2) тautомерных формах (см. схему).

Это подтверждается наличием полос поглощения  $C=O$ -связей при 1712 и 1737 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания  $C=C$ -связей, соответствующие *тиц*- и *транс*-изомерам енольной формы АУЭ,

проявляются при 1633 и 1650 см<sup>-1</sup>. Интенсивные пики при 1039 и 1148 см<sup>-1</sup> ответственны за колебания  $C-O-C$ -групп. Слабые пики водородно-связанных OH-групп наблюдаются при 3441 и 3556 см<sup>-1</sup>. АУЭ не способен вступать в реакцию полимеризации из-за сопряжения  $C=C$ - и  $C=O$ -связей и образования внутримолекулярных водородных связей. Смещение эквимолярных количеств акриловой кислоты и АУЭ приводит к образованию этилового эфира 3-(2'-карбоксиэтокси)-бут-2-еновой кислоты 3 в результате миграции атомов водорода из енольной тautомерной формы к  $\alpha$ -углеродным атомам АК по реакции Михаэля. Отличительной чертой промежуточного мономерного продукта 3 является его способность к самопроизвольной (без добавки инициатора) полимеризации с образованием конечного полимерного продукта 4-поли(этилового эфира 3-(2'-карбоксиэтокси)-бут-2-еновой кислоты). Это подтверждается данными ИК- и <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопии. Как видно из табл. 1, в ИК-фурье спектре 4 исчезают интенсивные полосы поглощения двойных связей при 1633 и 1650 см<sup>-1</sup> и появляются асимметричные колебания карбоксильных групп при 1413 см<sup>-1</sup> и широкая полоса поглощения водородно-связанных COOH при 3452 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об образовании полимерного продукта. Интенсивный и широкий пик при 1697 см<sup>-1</sup> относится к растягивающим колебаниям  $C=O$ -групп. Асимметричные колебания карбоксильных групп появляются при 1450 см<sup>-1</sup>.

Енольная (1) и кетонная (2) формы АУЭ  
и образование этилового эфира  
3-(2'-карбоксиэтокси)-бут-2-еновой  
кислоты по реакции Михаэля (3)  
и продукт его полимеризации (4)

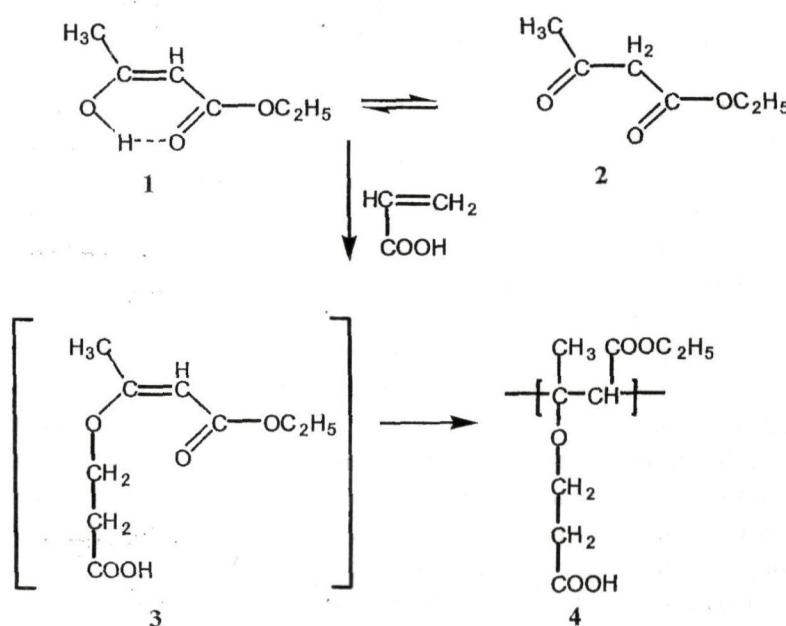
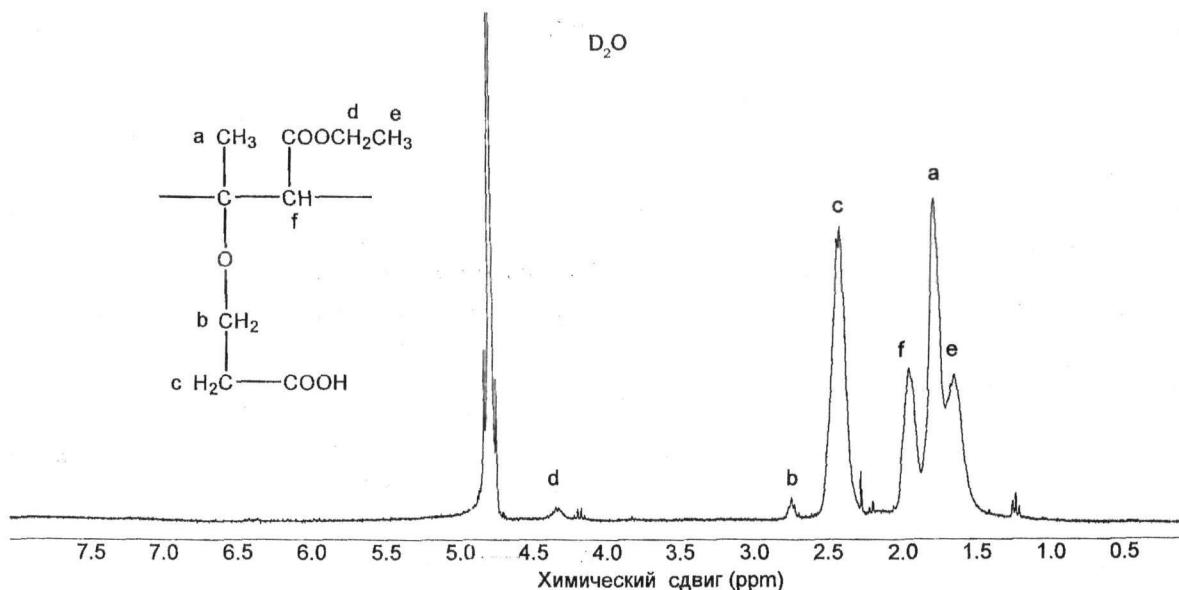


Таблица 1. ИК-фурье спектры 1 и 4

Функциональные группы	Частота, см <sup>-1</sup>		Функциональные группы	Частота, см <sup>-1</sup>	
	1	4		1	4
v (OH)	3556	3452	v (C=C)	1650	—
		3441		1633	—
v (CH)	2985	2928	v (COO <sup>-</sup> )	—	1450
v (C=O)	1737	1697	v COC	1148	1157
	1712	—		1039	1037

Рис. 1. <sup>1</sup>Н ЯМР поли(этилового эфира 3-(2'-карбоксизетокси)-бут-2-еновой кислоты) в D<sub>2</sub>O

На рис. 1 показан <sup>1</sup>Н ЯМР спектр 4 вместе с отнесением функциональных групп.

Таким образом, спектры ИК-фурье и <sup>1</sup>Н ЯМР подтверждают формирование полимера со структурой 4.

Хроматограмма линейного полимера 4 показана на рис. 2. Среднечисловой молекулярный вес ( $M_n$ ), средневесовой молекулярный вес ( $M_w$ ) и индекс полидисперсности (ИПД) составляют  $M_n = 5,6 \cdot 10^5$ ,  $M_w = 8 \cdot 10^5$ , ИПД = 1,42.

Данные ТГА показывают три перегиба, соответствующих испарению влаги (100 °C), плавлению (250 °C) и разложению (393 °C). Температура стеклования полимера, найденная методом ДСК, равна 220 °C.

Потенциометрическое титрование подтверждает присутствие ионизирующихся карбоксильных групп. Значение  $pK_a$  карбоксильных групп, определенное по уравнению Гендерсона–Хасельбаха в 0,1M KCl, равно 4,6 и характерно для

поликарбоновых кислот. В водном растворе поли(этиловый эфир 3-(2-карбоксизетокси)-бут-2-еновой кислоты) проявляет полизелектролитную аномалию, которая исчезает в присутствии низкомолекулярной соли.

Исследовано поведение 4 в водно-этанольных растворах, содержащих 0,1 N KCl. Уменьшение характеристической вязкости при содержании этанола до 50 об.%, вероятно, связано с понижением диэлектрической проницаемости среды и конденсацией полионов противоионами. Дальнейшее увеличение характеристической вязкости может быть результатом разворачивания макромолекуллярных цепей из-за улучшения качества растворителя в отношении гидрофобных частей. Заметное уменьшение характеристической вязкости с увеличением температуры объясняется усилением гидрофобных взаимодействий в водном растворе.

Были получены сетчатые полимеры 4 при различном содержании воды в исходной моно-

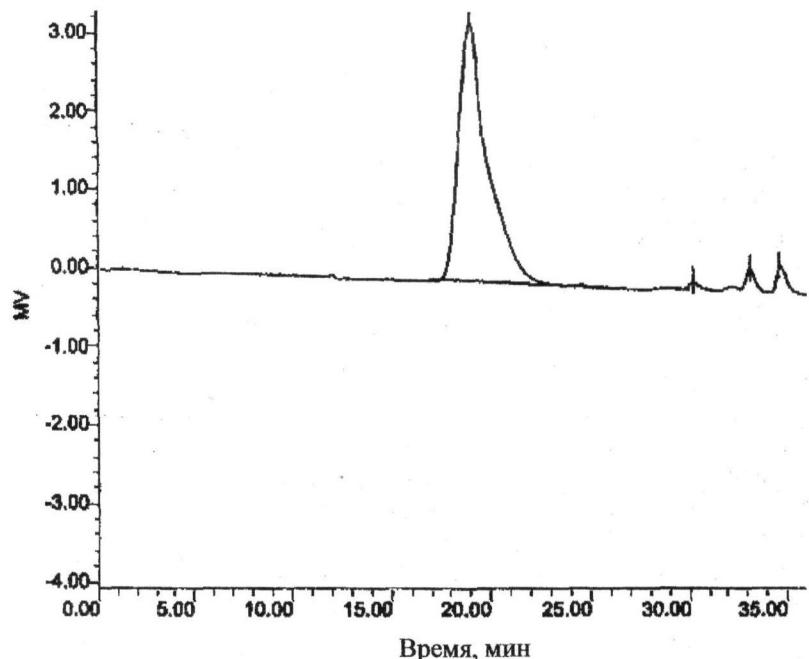


Рис. 2. Хроматограмма поли(этилового эфира 3-(2'-карбоксиэтокси)-бут-2-еновой кислоты)

мерной смеси. Кинетические зависимости степени набухания для полученных гелей представлены на рис. 3. Видно, что скорость набухания и константа скорости набухания увеличиваются с ростом содержания воды в реакционной смеси. Это, вероятно, обусловлено активным участием молекул воды в процессе транспорта протона. Константы  $k$  и  $n$ , рассчитанные из наклонов участков графиков зависимости  $\ln(M/M_\infty)$  от  $\ln t$ , приведены в табл. 2. Значения  $n = 0,55$  близки к фиксмановской диффузии ( $n=0,5$ ), тогда как  $n < 0,5$  указывают на нефиксмановскую диффузию или аномальный транспорт.

Значительный коллапс гидрогелей наблюдается в ацетоне, этаноле и ДМФА вследствие

плохого качества растворителя в отношении карбоксильных групп 4.

Таблица 2. Значения  $n$  и  $k$  для гидрогелей, синтезированных в присутствии различных количеств воды

Содержание воды, об. %	$n$	$k$
10	0,37	0,12
30	0,40	0,11
50	0,44	0,12
100	0,55	0,08

Эти результаты подтверждают универсальное поведение гидрогелей в зависимости от термодинамического качества растворителей.

Исследовано влияние электрического и магнитного поля на коллапс гидрогелей 4. На рис. 4 представлена временная зависимость скорости контракции гидрогеля, находящегося в постоянном электрическом поле и магнитном поле с разной напряженностью. Видно, что в отсутствие магнитного поля скорость контракции (в пределах ошибки эксперимента) практически не изменяется во времени. Это означает, что при данных условиях применим аналог закона Фарадея [8]:

$$\Delta m(t)/(QM) = \gamma \cdot Jt,$$

где  $Q$  – начальная степень набухания геля;  $\Delta m(t)$  – отклонение массы геля от исходной величины;  $M$  – молекулярная масса мономера;  $J$  – сила тока;  $t$  – время экспозиции;  $\gamma = (0,5 \div 1,5)/F$ ;  $F$  – постоянная Фарадея.

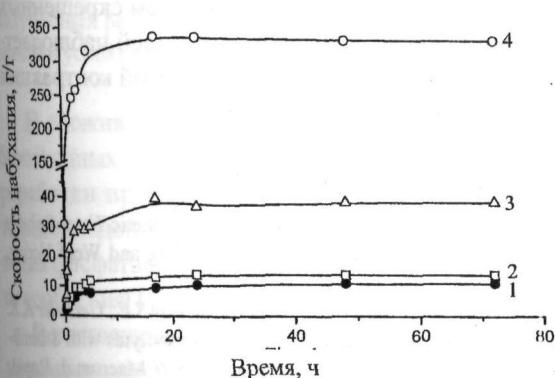


Рис. 3. Скорость набухания  $q$  поли(этилового эфира 3-(2'-карбоксиэтокси)-бут-2-еновой кислоты), сшитого в 10 (1), 30 (2), 50 (3) и 100 об.% (4) добавленной воды в реакционной смеси

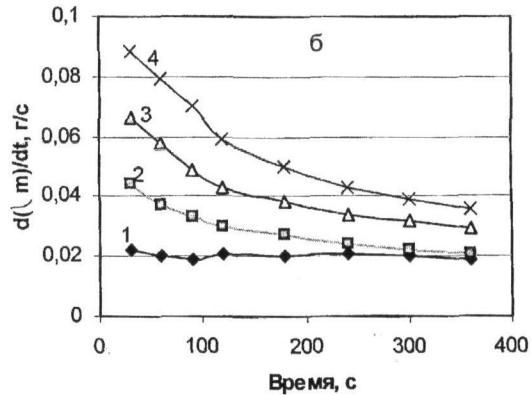
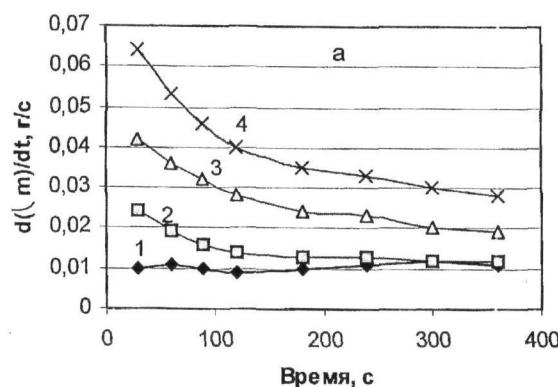


Рис. 4. Зависимость скорости электроконтракции гидрогеля 4 в постоянном электрическом поле с силой тока  $I=50$  (а) и  $100$  мА (б) и магнитном поле с разной напряженностью;  $I$  электромагнита равен  $0$  (1),  $25$  (2),  $50$  (3) и  $100$  мА (4);  $\alpha=320$  г/г

Совместное действие электрического и магнитного полей способствует увеличению скорости электроконтракции образца геля. Это происходит благодаря поляризации геля, вызванной возникновением дополнительного поля Холла. Данные свидетельствуют о том, что начальное значение скорости электроконтракции в присутствии магнитного поля существенно увеличивается. При этом приращение скорости на начальном участке пропорционально напряженности магнитного поля.

Электроиндуцируемая контракция заряженных гелей связана с подавлением сеточных зарядов при прохождении электрического тока через образец. Снижение плотности сеточного заряда уменьшает соответственно сорбционную способность полиэлектролитного геля. Поскольку дополнительное воздействие магнитного поля при электроиндуцируемом коллапсе обеспечивает ускорение контракции полиэлектролитных гелей, можно предположить, что наблюдаемый эффект связан с воздействием магнитного поля на процессы диссоциации заряженных функциональных групп полиэлектролитной сетки. При этом кривая зависимости скорости ( $d\Delta m/dt$ ) имеет отрицательный наклон. Это означает, что скорость контракции со временем уменьшается и образец постепенно приближается к равновесному состоянию. Наблюданное поведение гелей поли(этилового эфира 3-(2'-карбоксизтокси)-бут-2-еновой кислоты) подобно поведению гелей полиакрилата натрия [9].

Таким образом, добавление акриловой кислоты к ацетоуксусному эфиру ведет к формированию

промежуточного мономерного продукта этилового эфира 3-(2'-карбоксизтокси)-бут-2-еновой кислоты вследствие миграции атомов водорода от енольной таутомерной формы к  $\alpha$ -углеродным атомам акриловой кислоты. Методами ИК-фурье и ЯМР-спектроскопии подтверждена структура новых полимеров. В воде поли(этиловый эфир 3-(2'-карбоксизтокси)-бут-2-еновой кислоты) показывает полиэлектролитную аномалию, которая исчезает в солесодержащих растворах. Значения  $pK_a$  карбоксильных групп, определенные в  $0,1\text{ N KCl}$ , равны 4,6 и близки к значениям поликарбоксикислот. Степень набухания гидрогелей значительно увеличивается при добавлении воды в реакционную смесь, что обусловлено активным участием молекул воды в процессе транспорта протона. Сорбция воды гидрогелями описывается фиксмановской и нефиксмановской диффузией. Гидрогели коллапсируют в водно-органических растворителях. Под действием скрещенных электрического и магнитного полей наблюдается ускорение электроиндуцируемой контракции гидрогелей.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Bekturov E.A., Bakauova Z.Kh. Synthetic Water-Soluble Polymers in Solution, Heidelberg: Huthig and Wepf Verlag, 1986.
- Koizhaiganova R.B., Kudaibergenov S.E., Geckeler K.E. A Novel Class of Betaine-Type Polyampholytes with Stimuli-Responsive and Complexing Properties // Macromol. Rapid. Commun. 2002. V. 23. P. 1041-1044.
- Didukh AG., Koizhaiganova R.B., Khamitzhanova G., Bimendina L.A., Kudaibergenov S.E. Stimuli-sensitive behaviour of novel betaine-type polyampholytes // Polymer International. 2003. V. 52. P. 883-891.

4. Kudaibergenov S.E., Didukh A.G., Zhumadilova G.T., Koizhaiganova R.B., Bimendina L.A., Jung-Gyun Noh, Geckeler K.E. Syntesis, Characterization and Stimuli-Sensitive Properties of Novel Linear and Crosslinked Polybetaines Based on Acrylic Acid and Ethyl-3-Aminocrotonate // Macromol.Chem. Macromol. Symp. 2004. V. 207. P.153-171.

5. Koizhaiganova R.B., Sigitov V.B., Bimendina L.A., Kudaibergenov S.E. Synthesis and characterization of novel linear and crosslinked polyelectrolytes derived from the acetoacetic ester and acrylic acid // Polymer Bulletin. 2005. V. 53. P.161-168.

6. Дидух А.Г., Сигитов В.Б., Кудайбергенов С.Е. Поведение полиэлектролитных гидрогелей под действием электрического и магнитного поля // Поиск. 2004. № 4. С.4-9.

7. Несмиянов А.Н., Несмиянов Н.А. Органическая химия. М.: Химия, 1974. Ч. 1.

8. Бектуров Е.А., Сулейменов И.Э. Полимерные гидрогели. Алматы: Фылым, 1998. 238 с.

9. Kudaibergenov S.E., Sigitov V.B., Didukh A.G., Bekturov E.A., Suleimenov I.E. Behavior of polyelectrolyte gels under the influence of d.c. electric and magnetic fields // Polym. Adv. Techn. 2000. V. 11, I. 8-12. P. 805-809.

### Резюме

Ацетосірке эфири мен акрил қышқылы негізіндегі жаңа сызықты және торлы полиэлектролиттер Михаэл косылуы реакциясы бойынша және өрі қарай радикалдық полимерлену арқылы синтезделді. Полиэлектролиттердің, құрылымы мен қасиеттері ИК-, Раман- және ЯМР-спектроскопиясымен, ТГА, ДСК, ГӨХ өдістерімен, вискозиметрия және потенциометриялық титрлеумен сипатталды. Синтездеу кезіндегі су мөлшерінің гидрогельдердің ісіну жылдамдығына біршама әсері анықталды. Гидрогельдердің ісіну-сығылу қасиеттері сулы-органикалық еріткіштерде зерттелді.

### Summary

Novel linear and crosslinked polyelectrolytes based on acetoacetic ester and acrylic acid were synthesized for the first time via Michael addition reaction followed by radical polymerization. The structure and properties of polyelectrolytes were characterized by FTIR, Raman and NMR spectroscopy, TGA, DSC, GPC, viscometry and potentiometric titration. Considerable influence of water content on the swelling rate of hydrogels was established. The swelling-deswelling properties of hydrogels were studied in water-organic solvent mixtures, electric and magnetic fields.

Институт полимерных материалов  
и технологий, г. Алматы

Поступила 3.05.06г.