

Влияние связующего агента на свойства полиакрилатных систем. Часть IД-р хим. наук **А.П. Нечипоренко**, allanech2512@yandex.ruд-р техн. наук **М.В. Успенская**, mv_ustpenskaya@mail.ru**И.В. Гредюхина, Л.В. Плотникова***Университет ИТМО**191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9*

Изучено влияние связующего агента и степени нейтрализации (0–100%) акриловой кислоты в растворах реакционных смесей на набухание, плотность и кислотно-основные характеристики сухих измельченных гидрогелей полиакрилата натрия. Сложный экстремальный характер кривых набухания гидрогелей указывает на периодичность в изменении степени набухания, которая коррелирует с показателем преломления образцов в рассматриваемых сериях полимеров. Отмеченный факт, подтверждаемый результатами микроскопирования сухих и набухших гидрогелей, объяснен наличием в исследуемых сериях образцов двух разных систем (до 50%-ной нейтрализации акриловой кислоты и выше), свойства которых обусловлены различным соотношением основных компонентов в реакционных смесях – акриловой кислоты и акрилата натрия. Количество связующего практически не влияет на общий характер кривых набухания гидрогелей, оно сказывается на степени набухания и плотности формы набухшего полимера. Однако отсутствие связующего существенно меняет вид кривой набухания – набухание имеет место для образцов, в которых акриловая кислота нейтрализована свыше 40%. Исследование сухих гидрогелей методом кинетической рН-метрии показало, что их кислотно-основные свойства закладываются на этапе нейтрализации раствора акриловой кислоты с образованием ряда акрилатных буферных смесей, во многом предопределяющих свойства сухих гидрогелей.

Ключевые слова: акрилаты; полиакрилаты; набухание полиакрилатов; микроскопия полиакрилатов.

DOI: 10.17586/2310-1164-2016-9-4-40-49

The influence of binding agent on the properties of polyacrylate systems. Part ID.Sc. **Alla P. Nechiporenko**, allanech2512@yandex.ruD.Sc. **Mayya V. Uspenskaya**, mv_ustpenskaya@mail.ru**Irina V. Gredyuhina, Lyudmila V. Plotnikova***ITMO University**191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9*

The influence of binding agent and the neutralization degree (0–100%) of acrylic acid in solutions of the reaction mixtures on the swelling, density, and acid-base characteristics of dry powdered hydrogel polymeric materials is analyzed. Complex extreme nature of the swelling curves for hydrogels indicates the frequency in changes of the swelling degree correlating with the refractive index of the samples in the series of polymers under investigation. The fact, proved by the microscopy results for dry and swollen hydrogels, is explained by the presence the samples of two different systems (up to 50% neutralization of the acrylic acid and ever higher) in the series being analyzed, the properties of which are due to different ratios of the main components in the reaction mixtures - acrylic acid and sodium acrylate. The amount of binding agent has virtually no effect on general character of the swelling curves of hydrogels. It affects the degree of swelling and density of the swollen polymer shapes. However, the lack of binding changes the appearance of the swelling curve significantly - swelling occurs in samples with the acrylic acid neutralization degree is more than 40%. The analysis of dry hydrogel by kinetic pH measurement showed that their acid-base properties are formed at the stage of acrylic acid solution neutralization with the formation of acrylate buffer mixtures associated with the properties of dry hydrogels to a large extent.

Keywords: acrylics; polyacrylates; swelling of the polyacrylates; the microscopy of the polyacrylates.

Введение

Гелеобразующие материалы на основе акриловой кислоты используются не только как загустители, стабилизаторы, связующие и желатинизирующие компоненты в различных сферах пищевой индустрии [1]. Обладая супервлагоабсорбционными свойствами и являясь одним из самых разнообразных и востребованных видов полимеров, они широко применяются в нефте-, газо-, горнодобывающей отраслях народного хозяйства, в строительстве, сельском хозяйстве, лакокрасочной, фармацевтической промышленности, в медицинской практике в качестве биоактивных сорбирующих раневых покрытий, гигиенических средств [2–4]. В связи с этим экспериментальный мониторинг свойств в разных технологических условиях и на разных этапах синтеза производных акриловой кислоты различного целевого назначения остается актуальным при разработке технологий свободно радикальной полимеризации нового поколения [5, 6].

Ранее [7, 8] при исследовании методами ИК спектроскопии, электронной спектроскопии диффузного отражения и кинетической рН-метрии показано влияние степени нейтрализации акриловой кислоты в растворах реакционных систем на свойства сухих несшитых гидрогелей полиакрилата натрия. Целью данного фрагмента работы являлось исследование влияния сшивающего агента при варьировании содержания щелочной составляющей на свойства продуктов полимеризации.

Объекты и методы исследования

В данной части работы объектами исследования являлись сухие измельченные сшитые гидрогели продуктов полимеризации акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ и акрилата натрия $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COONa}$, полученные в результате варьирования степени нейтрализации (от 0 до 100%, с шагом 10%) акриловой кислоты раствором 14 н NaOH. При приготовлении растворов реакционных систем по методике [9] использовались фиксированные количества компонентов окислительно-восстановительного комплекса (по 30%, масс.), инициирующих процесс полимеризации: тетраметилэтилендиамина – $\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. В качестве сшивающего агента применялся МБАА (0,1 и 1,0 %): $\text{N,N}'$ -метиленабисакриламид – $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{NHCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

После высушивания при температуре 45°C полученные полимерные материалы измельчались на мельнице и диспергировались ситовым способом. Размер частиц рабочей фракции – 0,315–0,150 мм.

Кислотно-основные свойства образцов исследовались методом кинетической рН-метрии [10, 11] на рН-метре марки «Эксперт-0,001» (абсолютная точность – 0,005 ед. рН).

При визуальной оценке степени набухания гидрогелей для повышения контрастности границы раздела фаз использован кислотно-основный индикатор кристаллический фиолетовый (Кф) с $\text{pK}_a = +0,8$ [12]. Масса навески сухого гидрогеля при набухании составляла – 0,025 г., объем водной фазы – 10 мл. Фотоснимки сухих и набухших гидрогелей получали на микроскопе МИК Мед-1 (ЛОМО) с увеличением – 90.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1а приведены кинетические кривые изменения рН водной среды при внесении навесок гидрогелей сшитых полимеров в зависимости от степени нейтрализации акриловой кислоты. Общий вид и относительное расположение кривых $\text{pH} = f(\tau)$ говорят о немонотонности изменения кислотности в рассматриваемом ряду образцов. Это следует и из кривой на рисунке 1б, описывающей изменение рН равновесного (pH_p) в рассматриваемых системах через 20 минут контакта образцов с водной средой.

Характер зависимости $\text{pH}_p = f(\%, \text{NaOH})$ указывает на резкое повышение рН при введении в систему NaOH выше 90%. Наблюдаемое явление легко объясняется с точки зрения общехимических положений для растворов. Неожиданность, скорее всего, состоит в том, что оно сохраняется в сухих гидрогелях, подвергнутых сшивке, полимеризации и сушке при 45°C.

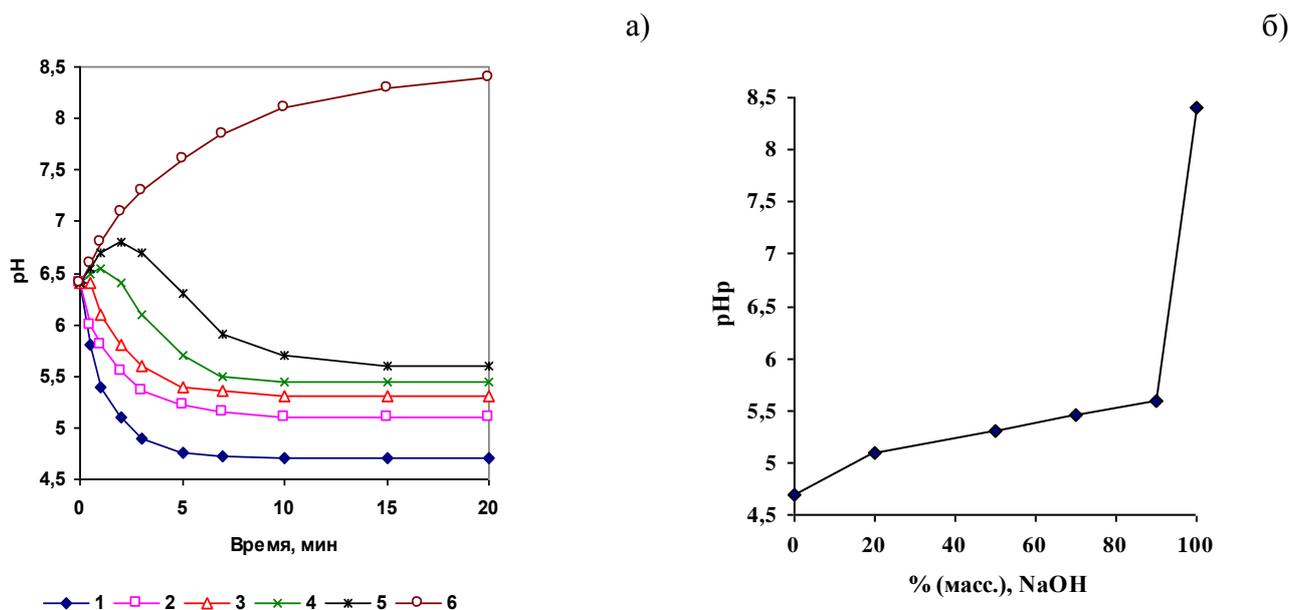


Рисунок 1 – Изменение кислотности поверхности гидрогелей сшитого полиакрилата натрия
 а) зависимость от степени нейтрализации акриловой кислоты: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 90; 6 – 100% NaOH;
 б) зависимость $pH_p = f(\%, NaOH)$; МБАА – 0,1 % (масс.)

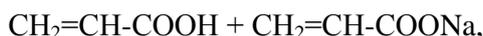
Последовательный процесс нейтрализации акриловой кислоты в растворах реакционных систем 14 н NaOH представляет, по сути, процесс титрования слабой одноосновной кислоты ($pK_{a(АК)} = 4,84$, аналог уксусной кислоты) сильным основанием [13]. В начальной точке титрования присутствует только акриловая кислота и pH системы определяется константой ее автопротолиза с образованием акрилат-иона



При последовательном добавлении в систему гидроксида натрия в результате реакции появляется эквивалентное количество акрилата натрия



образующего с акриловой кислотой акрилатную буферную смесь



pH которой можно оценивать по упрощенной формуле

$$pH = pK_{a(АК)} + \lg \left(\frac{[CH_2=CH-COO^-]}{[CH_2=CH-COOH]} \right),$$

если известен ее состав или, наоборот, находить состав системы, который будет обеспечивать заданное значение pH.

Кислотность буферного раствора определяется не столько собственно концентрациями компонентов системы, сколько их соотношением. Характерной особенностью кривых титрования слабых одноосновных кислот является несовпадение pH точки эквивалентности – ТЭ (100% нейтрализация) с точкой нейтральности ($pH = 7$) и расположение ее в щелочной области, так как в ТЭ образуется соль слабой кислоты и сильного основания, подвергающаяся гидролизу



– процессу, противоположно направленному реакции нейтрализации [13, 14] (для уксусной кислоты $pH_{ТЭ} = 8,88$, а скачок титрования составляет от $pH = 7,76$ до $pH = 10,00$).

Таким образом, реакционный раствор каждого образца представляет собой буферную систему с определенным значением pH. А последовательный ряд образцов-растворов – ряд буферных систем со значениями pH, плавно изменяющимися в ходе процесса нейтрализации вплоть до ТЭ. Характер полученных кинетических кривых для сухих гидрогелей и зависимости $pH_p = f(\%, NaOH)$, которая по существу представляет собой кривую титрования акриловой кислоты, предопределяются

особенностями химических процессов, протекающих при взаимодействии слабой акриловой кислоты и сильного основания еще на стадии приготовления растворов реакционных систем.

Исследование влияния связующего агента и его содержания в реакционной смеси на набухание сухих гидрогелей проводилось на двух сериях: I – 0,1 и II – 1,0% (масс.) МБАА. Результаты, приведенные на рисунке 2а, показали, что обе зависимости

$$V_{ф.гел} = f(\% \text{ NaOH}),$$

где $V_{ф.гел}$ – объем формы набухшего гидрогеля, для систем с варьируемым содержанием щелочи качественно имеют однотипный экстремальный характер. Увеличение содержания МБАА приводит к снижению степени ограниченного набухания и смещению отрицательного экстремума в область 50 %-ого содержания NaOH.

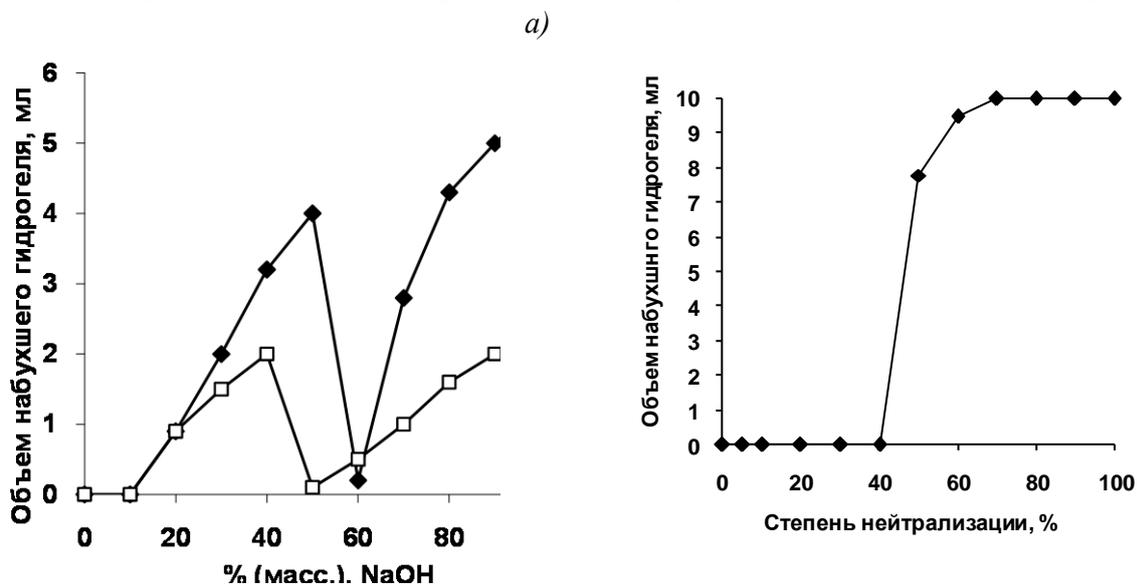


Рисунок 2 – Кривые набухания $V_{ф.гел} = f(\% \text{ NaOH})$ сухих измельченных образцов шитых (а) и нешитого (б) гидрогелей: а) 1 – 0,1; 2 – 1,0% (масс.) МБАА

Необычный характер полученных зависимостей можно объяснить наличием двух разных по составу систем (до 50% нейтрализации АК и выше) с преобладанием одного из основных компонентов в реакционной системе – АК или акрилата натрия. Из кривой, для сравнения показанной на рисунке 2б, видно, что в отсутствие связующего агента форма неограниченно набухшего гидрогеля образуется в системах, содержащих NaOH выше 40%. Точки на всех кривых рисунка 2, отвечающие объемам $V_{ф.гел}$ равным или близким к нулевому значению, относятся к образцам, полностью растворяющимся в водной среде.

Визуализации процессов набухания, описанных кривыми рисунка 2, могут способствовать фотоиллюстрации на рисунках 3–5.

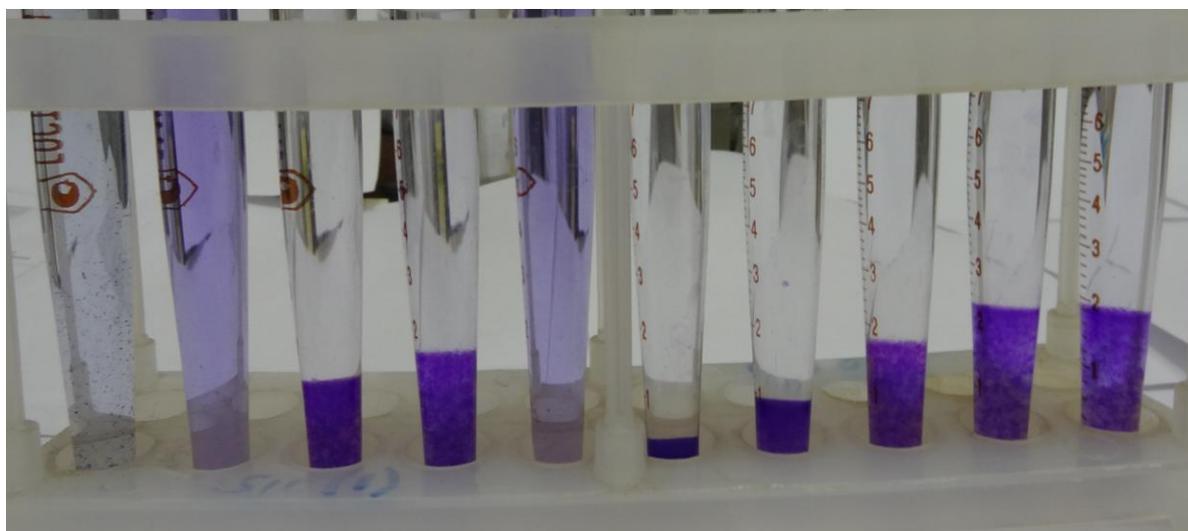


Рисунок 3 – Набухание сухих измельченных шитых гидрогелей полиакрилата натрия (1,0% МБАА): увеличение степени нейтрализации (пробирки слева направо) – 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 % NaOH

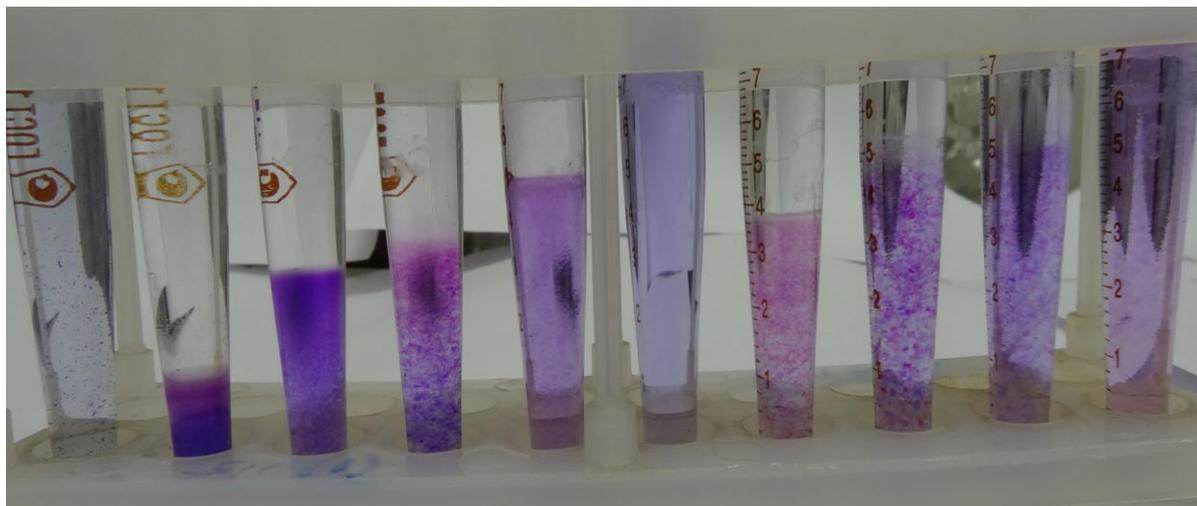


Рисунок 4 – Набухание сухих измельченных сшитых гидрогелей полиакрилата натрия (0,1% МБАА): увеличение степени нейтрализации (пробирки слева направо) –10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100% NaOH

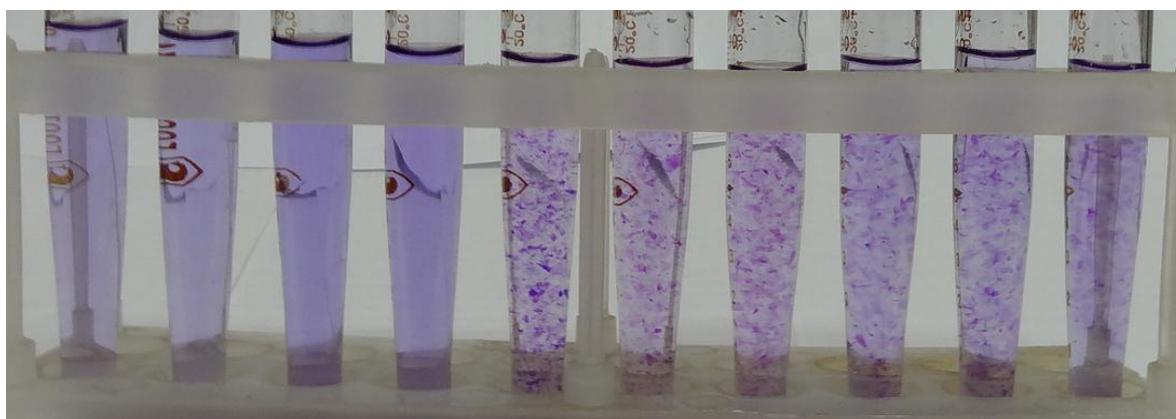


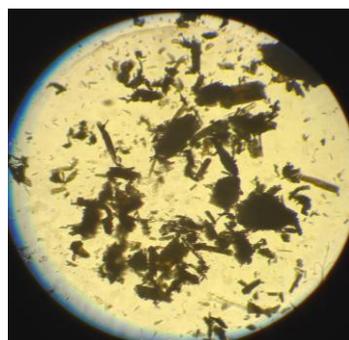
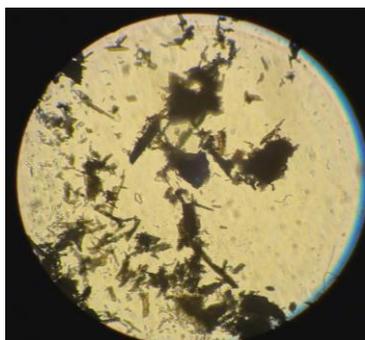
Рисунок 5 – Набухание сухих измельченных не сшитых гидрогелей полиакрилата натрия (без МБАА): увеличение степени нейтрализации (пробирки слева направо) –10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 % NaOH

Исследование образцов сухих гидрогелей серии I (0,1% МБАА) методом терагерцовой спектроскопии [15] показало, что симбатно изменению степени их ограниченного набухания изменяется показатель преломления. Это указывает на то, что в присутствии связующего агента и при варьировании степени нейтрализации акриловой кислоты в реакционных смесях закономерным образом меняется плотность сухих гидрогелей, что проявляется в степени их ограниченного набухания в водной среде.

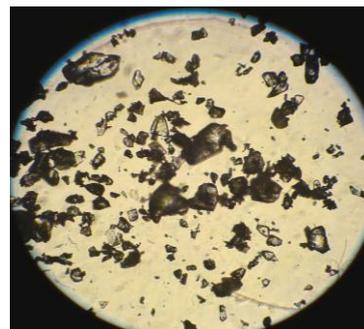
Органолептически набухшие образцы гидрогелей, отвечающие первой и второй полосе на кривых набухания (рисунок 2а), заметно различаются независимо от содержания МБАА. Для образцов со степенью нейтрализации АК от 20 до 50% характерно образование очень мелких разрозненных набухших гранул, свободно перемешивающихся в растворе и оседающих в форме «гранулированного» осадка. Объем осадка растет по мере увеличения степени нейтрализации раствора реакционной системы. Очевидно, явлению «гранулирования» (изоляция) при набухании частичек, в данном случае, способствует присутствие значительного количества остаточной АК.

Напротив, набухшие гидрогели образцов второй подгруппы представляют собой типичную форму однородного геля, объем и плотность которой также увеличивается с ростом степени нейтрализации, – с увеличением соотношения в системе количества образовавшегося акрилата и остаточной акриловой кислоты. То есть, 50–60%-ная нейтрализация АК, по-видимому, является тем рубежом, когда скачкообразно меняется механизм структурообразования гидрогеля полиакрилата натрия.

Фотоснимки, сделанные на микроскопе МИК Мед-1 (увеличение – 90), позволили отметить, что независимо от экспериментальной серии во всех образцах растворяющихся сухих гидрогелей присутствуют включения, имеющие вид игольчатых образований (рисунок 6а) разной формы и размера.



а) 10% NaOH



б) 60% NaOH



в) 100% NaOH

I

II

Рисунок 6 – Фотоиллюстрация образцов сухих измельченных гидрогелей серий I и II со степенью нейтрализации АК – 10, 60 и 100%:

а) растворяющиеся гидрогели; б) и в) гидрогели, дающие набухшую форму. I – 0,1%; II – 1,0% МБАА

Частицы набухающих сухих гидрогелей (рисунки 6, б и в) с увеличением степени нейтрализации АК, приобретая сглаженную форму и, в общем, увеличиваясь в размере, уменьшаются по численности. Для образцов, содержащих 20-40 % NaOH, наблюдалось присутствие смешанных форм частичек.

На рисунках 7 и 8 представлены микрофотографии набухших гидрогелей образцов обеих серий, которые разбиты на две подгруппы – со степенью нейтрализации акриловой кислоты до 50 % (рисунок 7) и выше 50 % (рисунок 8). Внешний вид набухших гидрогелей под окуляром микроскопа говорит о значительном влиянии как степени нейтрализации АК, так и количества связующего агента МБАА. Использование в работе расширенной фракции измельченных гидрогелей (0,150–315 мкм) позволило наблюдать «исчерченность» структуры более крупных частичек и их индивидуальную набухаемость на фоне однородного гидрогеля, образованного более мелкими частичками навески образца, в котором они свободно перемещаются.

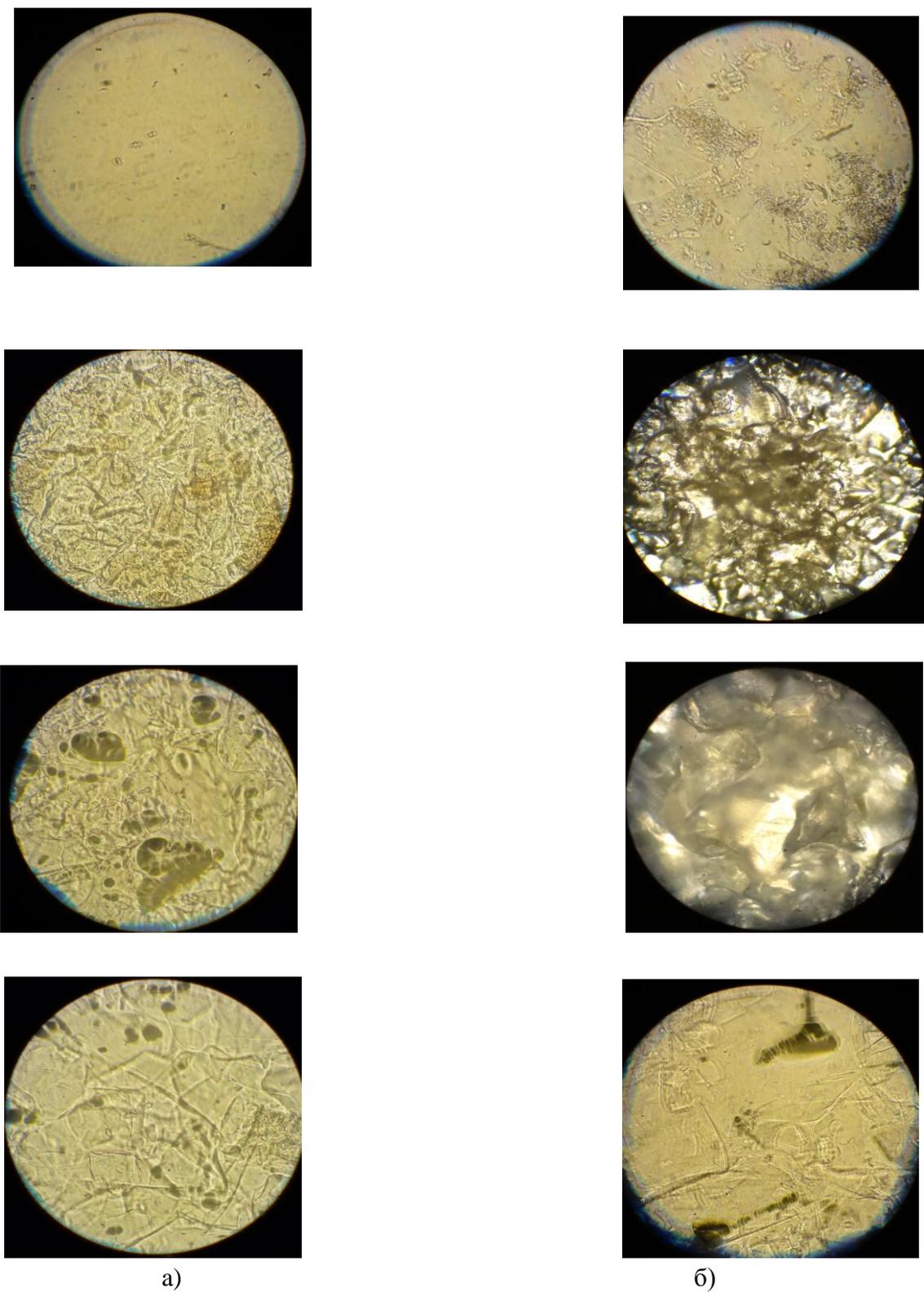
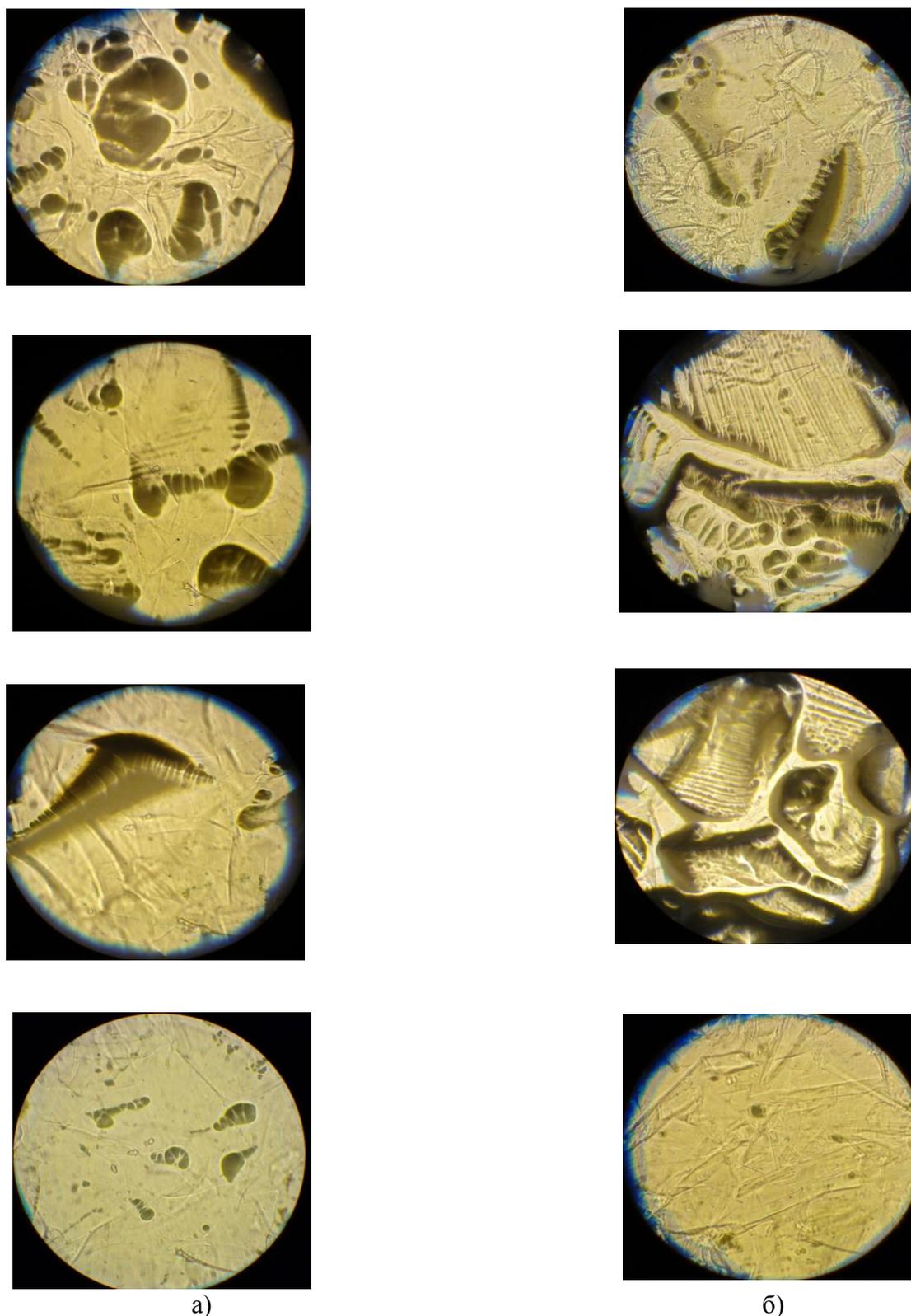


Рисунок 7 – Фотоиллюстрация образцов набухших гидрогелей со степенью нейтрализации АК – 20; 30; 40; 50% (сверху вниз): а) серия I (0,1% МБАА); б) серия II (1,0% МБАА)



а)

б)

Рисунок 8 – Фотоиллюстрация образцов набухших гидрогелей со степенью нейтрализации АК – 60; 70; 80; 100% (сверху вниз): а) серия I (0,1% МБАА; б) серия II (1,0% МБАА)

Выводы

1. Исследование продуктов полимеризации с участием связующего агента МБАА при варьируемой степени нейтрализации акриловой кислоты показало, что содержание 50% NaOH в растворах реакционных смесей является тем рубежом, вблизи которого меняется механизм структурообразования гидрогеля полиакрилата натрия. Это проявляется в переходе от «гранулированной» к однородно-

компактной форме набухшего гидрогеля и экстремальном характере кривых набухания, имеющих две четко дифференцированные полосы набухания.

2. По полученным данным, качественно общий характер кривых набухания $V_{ф.гел} = f(\% \text{ NaOH})$ образцов практически не зависит от содержания связующего агента МБАА. Однако отмечено, что с увеличением его количества синхронно снижаются плотность (показатель преломления) сухих и объем ограниченно набухающих гидрогелей полиакрилата натрия. Различия от содержания МБАА прослеживаются и по данным микроскопирования образцов.

3. Кислотно-основные свойства поверхности сухих набухающих гидрогелей отражают pH растворов реакционных смесей, представляющих собой акрилатные буферные системы и ту среду, в которой протекают процессы сшивки и полимеризации.

Литература

1. Сарафанова Л.А. Пищевые добавки: энциклопедия. СПб.: ГИОРД, 2004. 808 с.
2. Семчинов Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов. М.: Академия, 2003. 368 с.
3. Mohammad J., Zohuriaan-Mehr, Kourosh K. Superabsorbent polymer materials: a review. *Iranian Polymer Journal*. 2008, V. 17, no. 3, pp. 451–477.
4. Будтова Т.В., Сулейменов И.Е., Френкель С.Я. Сильнонабухающие полимерные гидрогели – некоторые современные проблемы и перспективы // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70. № 4. С. 529–539.
5. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. Современные методы контролируемой радикальной полимеризации для получения новых материалов с заданными свойствами. Нижний Новгород: НГУ, 2010. 48 с.
6. Georges V., Kazmeier H. Free Radical Polymerization. *Macromolecules*. 1993, V. 26, p. 5316.
7. Нечипоренко А.П., Успенская М.В., Гредюхина И.В., Плотникова Л.В. Влияние степени нейтрализации акриловой кислоты на оптические свойства, гелеобразование и набухание продуктов полимеризации акрилата натрия // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств». 2016. № 2. С. 21–31.
8. Nechiporenko A.P., Uspenskaya M.V., Volkova K.V., Motovilov V.V., Olekhovich R.O. Cross-linked acrylic hydrogels research using ESDR. *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIX (book of abstracts)*. Portugal, 2015, p.73.
9. Успенская М.В., Сиротинкин Н.В., Горский В.А., Голощанов Ю.Г. Композиции на основе акрилатных сополимеров и фуллеренов // Журнал прикладной химии, 2006. Т. 79. № 5. С. 870–872.
10. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.: Лань, 2016. 284 с.
11. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С. Теория и практика pH-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел. Томск: Изд-во Томск. потитехн. ун-та, 2011. 85 с.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
13. Васильев В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. Кн. 2. М.: Дрофа, 2005. 384 с.
14. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. М.: Химия, 1992. 384 с.
15. Kulya M.S., Balbekin N.S., Gredyhina I.V., Uspenskaya M.V., Nechiporenko A.P., Petrov N.V. Computation terahertz imaging with dispersive objects on example of sodium polyacrylate. *J. Modern Optics*, 2016, pp. 1–7.

References

1. Sarafanova L.A. *Pishchevye dobavki* [Nutritional supplements]. St. Petersburg, GIORД, 2004, 808 p.
2. Semchinov Yu.D. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [High-molecular compounds]. Textbook. Moscow, Academy Publ., 2003, 368 p.
3. Mohammad J., Zohuriaan-Mehr., Kourosh K. Superabsorbent Polymer Materials: A Review. *Iranian Polymer Journal*, 2008, V. 17, no. 3, pp. 451–477.
4. Budtova T.V., Suleimenov I.E., Frenkel' S.Ya. *Sil'nonabukhayushchie polimernye gidrogeli – nekotorye sovremennye problemy i perspektivy* [Highly swellable polymer hydrogels – some modern problems and prospects]. *Journal of Applied chemistry*, 1997, V. 70, no. 4, pp. 529–539.
5. Grishin D.F., Grishin I.D. *Sovremennye metody kontroliruemoi radikal'noi polimerizatsii dlya polucheniya novykh materialov s zadannymi svoistvami* [Modern methods of controlled radical polymerization for receiving new materials with the set properties]. Nizhny Novgorod, NGU Publ., 2010, 48 p.
6. Georges V., Kazmeier H. Free Radical Polymerization. *Macromolecules*, 1993. V. 26. P. 5316.

7. Nechiporenko A.P., Uspenskaya M.V., Gredyukhina I.V., Plotnikova L.V. Vliyanie stepeni neutralizatsii akrilovoi kisloty na opticheskie svoystva, geleobrazovanie i nabukhanie produktov polimerizatsii akrilata natriya [The impact of the degree of neutralization of acrylic acid on the optical properties, the gelation and swelling properties of the products of polymerization of sodium acrylate]. *Scientific journal NIU ITMO. Series: Processes and Food Production Equipment*, 2016, no. 2, pp. 21–31.
8. Nechiporenko A.P., Uspenskaya M.V., Volkova K.V., Motovilov V.V., Olekhovich R.O. Cross-linked acrylic hydrogels research using ESDR. *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIX* (book of abstracts). Portugal, 2015, p.73.
9. Uspenskaya M.V., Sirotinkin N.V., Gorskii V.A., Goloshchapov Yu.G. *Kompozitsii na osnove akrilatnykh sopolimerov i fullerenov* [Compositions based on acrylate copolymers and fullerenes]. *Journal of applied chemistry*, 2006, V. 79, pp. 870–872.
10. Nechiporenko A.P. *Donorno-aktseptornye svoystva poverkhnosti tverdogfaznykh sistem. Indikatornyi metod* [Donor-acceptor properties of surfaces of solid-phase systems. Indicator method]. St. Petersburg, Lan' Publ., 2016, 284 p.
11. Ikonnikova K.V., Ikonnikova L.F., Minakova T.S., Sarkisov Yu.S. *Teoriya i praktika rN-metricheskogo opredeleniya kislotno-osnovnykh svoystv poverkhnosti tverdykh tel* [Theory and practice of pH-metric determination of acid-base properties of surface of solids]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ., 2011, 85 p.
12. Lur'e Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoi khimii* [Handbook of analytical chemistry], Moscow, Khimiya Publ., 1989. 448 p.
13. Vasil'ev V.P. *Analiticheskaya khimiya. Fiziko-khimicheskie metody analiza* [Analytical chemistry. Physico-chemical methods of analysis]. Book 2. Moscow, Drofa Publ., 2005, 384 p.
14. Budtov V.P. *Fizicheskaya khimiya rastvorov polimerov* [Physical chemistry of polymer solutions], Moscow, Khimiya Publ., 1992, 384 p.
15. M.S. Kulya, N.S. Balbekin, I.V. Gredyhina, M.V. Uspenskaya, A.P. Nechiporenko, N.V. Petrov. Computation terahertz imaging with dispersive objects on example of sodium polyacrylate. *J. Modern Optics*, 2016, July 8, pp. 1–7.

Статья поступила в редакцию 18.11.2016