

На правах рукописи



САВИНОВА Мария Владимировна

**СИНТЕЗ, ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ И ЗАГУЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА
ГИДРОФОБНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ
(МЕТ)АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород - 2019

Работа выполнена на кафедре «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института (филиала) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

Научный руководитель: **Казанцев Олег Анатольевич**
доктор химических наук,
Дзержинский политехнический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», профессор, заведующий кафедрой «Химические и пищевые технологии»

Официальные оппоненты: **Гришин Иван Дмитриевич**
доктор химических наук,
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», доцент кафедры «Органическая химия»

Шулевич Юлия Владимировна
доктор химических наук,
ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», профессор кафедры «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров»

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Защита диссертации состоится «20» декабря 2019 года в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 999.130.02 на базе Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: г. Нижний Новгород, 603950, ГСП-20, пр. Гагарина 23, корп.5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <http://diss.unn.ru/976> и в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «___» _____ 2019 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук

А.В. Гуцин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Амфифильные водорастворимые (мет)акриловые полимеры играют заметную роль в химии высокомолекулярных соединений. Одним из способов получения таких продуктов является модификация гидрофильных (мет)акриловых полимеров путем введения в их состав ограниченного количества гидрофобных звеньев. В частности, это позволяет получать на основе ионогенной полиакриловой кислоты широко применяемые в лакокрасочной промышленности загустители, а на основе неионогенного полиакриламида – эффективные реагенты для повышения нефтеотдачи при нефтедобыче. Однако потенциал гидрофобной модификации полимеров раскрыт еще далеко не полностью, поскольку она позволяет осуществлять множество разнообразных вариантов создания новых материалов с интересными свойствами. К ним относятся, например, стимулчувствительные («умные») полимеры, способные к обратимым фазовым переходам при небольшом изменении температуры или других внешних воздействий. Амфифильные (мет)акриловые полимеры могут быть получены не только радикальной сополимеризацией гидрофобных и гидрофильных мономеров или введением в гидрофильные полимеры гидрофобных звеньев с помощью полимераналогичных превращений, но и полимеризацией амфифильных мономеров (содержащих и гидрофильные, и гидрофобные фрагменты). В последние десятилетия популярными амфифильными мономерами стали метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты (МОЭГМ). Их сополимеры с (мет)акриловой кислотой нашли широкое применение в качестве суперпластифицирующих добавок в цементные смеси. Многие (со)полимеры МОЭГМ проявляют термочувствительные свойства и часто рассматриваются как перспективные наноконтейнеры для направленной доставки лекарственных веществ к больным органам. Гораздо менее изученными являются алкоксиолиго(этиленгликоль)(мет)акрилаты (АОЭГ(М)А, метакриловый вариант – АОЭГМ), содержащие концевые высшие алкильные группы. По сравнению с МОЭГМ, эти макромономеры имеют более ярко выраженную амфифильность, на которую можно влиять варьированием количества оксиэтильных звеньев в гидрофильном фрагменте и длины концевого углеводородного радикала. Фактически водорастворимые полимеры, содержащие звенья высших АОЭГ(М)А, являются гидрофобно-модифицированными, но гидрофобные группы соединены в них с основной цепью макромолекулы гидрофильными спейсерами. Это влияет на свойства макромолекул и открывает дополнительные возможности в создании новых эффективных полимерных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания №10.2326.2017/ПЧ Минобрнауки России и Программы развития ФГБОУ ВО НГТУ им. Р.Е. Алексеева как Опорного университета Нижегородского региона.

Цель и задачи работы. Целью данной работы было исследование синтеза гидрофобно-модифицированных сополимеров с использованием АОЭГМ или высших алкил(мет)акрилатов, термочувствительных и загущающих свойств этих полимеров в воде и ее смесях с пропиленгликолем или глицерином.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- разработка рецептур синтеза высших АОЭГ(М)А различного строения с высокими выходами методом кислотно-катализируемой этерификации (мет)акриловой кислоты высшими алкоксиолигоэтиленгликолями;

- исследование влияния строения высших АОЭГМ и МОЭГМ на их относительные активности в радикальной сополимеризации в толуоле;

- сравнение амфифильных свойств высших АОЭГМ и МОЭГМ, их сополимеров разного состава и определение связи этих свойств со строением макрономеров;

- определение влияния строения полимеров (мет)акриловой кислоты, гидрофобно-модифицированных звеньями высших АОЭГМ или алкил(мет)акрилатов, на их загущающую способность в водных и водно-пропиленгликолевых растворах.

Объекты исследования. В работе исследовались синтез и свойства мономеров общей формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}^2$ со следующими обозначениями (в скобках указаны R^1 , n , R^2): $\text{C}_1\text{E}_7\text{M}$ (CH_3 , 7, CH_3), $\text{C}_1\text{E}_{12}\text{M}$ (CH_3 , 12, CH_3), $\text{C}_1\text{E}_{22}\text{M}$ (CH_3 , 22, CH_3), $\text{C}_{12-14}\text{E}_3\text{M}$ (CH_3 , 3, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$), $\text{C}_{12-14}\text{E}_7\text{M}$ (CH_3 , 7, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$), $\text{C}_{12-14}\text{E}_9\text{M}$ (CH_3 , 9, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$), $\text{C}_{12-14}\text{E}_9\text{A}$ (H , 9, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$), $\text{C}_{16-18}\text{E}_{12}\text{M}$ (CH_3 , 12, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$). В качестве сомономеров при проведении сополимеризации применялись также акриловая кислота (АК), метакриловая кислота (МАК), *n*-бутилакрилат (БА), *n*-додецилметакрилат (ДМА). В качестве основных растворителей использовались вода, толуол, этилацетат, циклогексан, гексан, глицерин, пропиленгликоль.

Методы исследования. В работе использовались газовая, жидкостная и геле-проникающая хроматография, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопия, вискозиметрия, турбидиметрия, химические методы анализа.

Научная новизна:

- впервые показано отсутствие заметного влияния строения МОЭГМ (содержащих 7 или 12 оксиэтильных звеньев) и алкокси- $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -олиго(этиленгликоль)метакрилатов (содержащих концевые алкильные группы $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ или $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ и 7, 9 или 12 оксиэтильных

звеньев) на константы их сополимеризации в толуоле, которые составили соответственно 1,193-1,269 и 0,762-0,813;

- проведено сравнение количественных характеристик амфифильности АОЭГМ и МОЭГМ и установлена корреляция этих характеристик со строением макрономеров;

- синтезированы новые сополимеры МОЭГМ, гидрофобно-модифицированные звеньями алкокси-C12-C18-олиго(этиленгликоль)метакрилатов, определены значения низших критических температур растворения (НКТР) этих сополимеров в водных растворах и установлена корреляция этих значений с параметрами амфифильности исходных макрономеров;

- определены зависимости загущающей способности сополимеров (мет)акриловой кислоты, гидрофобно-модифицированных звеньями алкокси-C12-C14-олиго(этиленгликоль)-метакрилатов или высших алкил(мет)акрилатов, в водных, водно-пропиленгликолевых и водно-глицериновых растворах от строения и содержания модифицирующих звеньев, температуры и других факторов.

Практическая значимость:

- определены условия синтеза с выходами 97,9-98,7 % высших алкоксиолиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов, содержащих 3-12 оксиэтильных звеньев и концевые алкильные группы C12-C18, методом этерификации (мет)акриловой кислоты соответствующими алкоксиолигоэтиленгликолями;

- разработаны сополимеры МОЭГМ и АОЭГМ, которые имеют перспективы в качестве термочувствительных средств доставки лекарственных веществ;

- определены составы гидрофобно-модифицированных полимеров (мет)акриловой кислоты и композиций на их основе, которые являются эффективными загустителями для противообледенительных жидкостей на основе смесей вода-пропиленгликоль.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Обоснованность и достоверность описанных в диссертации результатов обеспечена применением современных методов исследования, неоднократным воспроизведением основных экспериментальных данных, использованием методов их математической обработки, анализом полученных результатов и их сравнением с закономерностями, описанными в литературе для объектов исследования, близких к изученным в данной работе.

Апробация работы и публикации. По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 7 статей в рецензируемых журналах и 4 тезиса докладов на конференциях различного уровня. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XIX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 17-19 мая, 2016), Всероссийской научно-практической конференции «Инновационные технологии в

промышленности: образование, наука и производство» (Стерлитамак, 16 декабря, 2016), XX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков с международным участием (Нижний Новгород, 18-20 апреля 2017), XXI Всероссийской конференции молодых ученых-химиков с международным участием (Нижний Новгород, 15-17 мая, 2018).

Личный вклад автора состоит в постановке задачи (совместно с научным руководителем Казанцевым О.А.), проведении литературного поиска, планировании и проведении экспериментов, анализе и описании результатов. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы из 202 наименований, изложена на 148 страницах машинописного текста, включает 59 рисунков и 18 таблиц.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует пп. 1, 2, 7, 9 паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре (глава 1) рассмотрены способы получения, свойства и области применения водорастворимых (мет)акриловых полимеров, гидрофобно-модифицированных звеньями высших эфиров и амидов (М)АК; описаны синтез, свойства и основные направления использования полимеров на основе низших и высших АОЭГ(М)А.

В экспериментальной части (глава 2) приведены использованные в работе методики этерификации (М)АК, синтеза сополимеров МОЭГМ и высших АОЭГМ, синтеза гидрофобно-модифицированных полимеров АК и МАК, методы анализа реакционных смесей и полученных продуктов, методы исследования термочувствительных и реологических свойств полимеров.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Синтез высших алкоксиолиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов методом этерификации (мет)акриловой кислоты

В данном разделе представлены результаты изучения закономерностей получения высших АОЭГ(М)А методом этерификации (мет)акриловой кислоты алкоксиолигоэтиленгликолями (АОЭГ), имеющими $n = 3-12$ и $R^2 = C_{12}H_{25}-C_{14}H_{29}$ или $C_{16}H_{33}-C_{18}H_{37}$ (уравнение 1):



Исследование кинетики реакции проводилось при катализе *n*-толуолсульфокислотой (*n*-ТСК), при температуре 60-120 °С и 4-кратном начальном избытке кислоты в отсутствие растворителя.

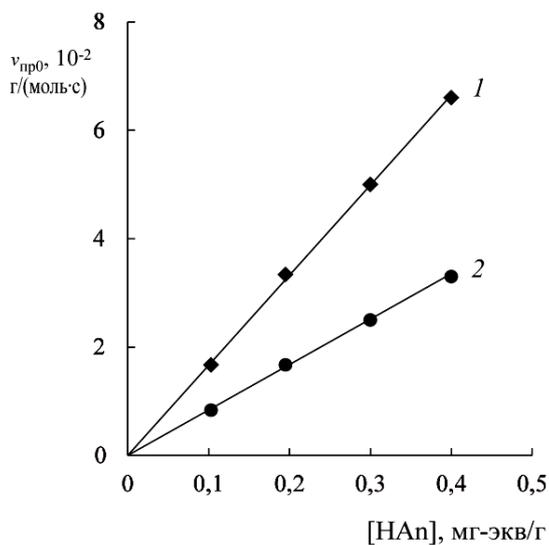


Рис. 1. Зависимость приведенной начальной скорости этерификации АК (1) и МАК (2) спиртом $C_{12-14}E_9$ от концентрации *n*-ТСК.
 $[(M)AK]_0 : [C_{12-14}E_9]_0 = 4$, $T = 80$ °С.

Зависимости приведенной начальной скорости реакции ($v_{пр0} = v_0 / (C_{0,АОЭГ} \cdot C_{0,(M)AK})$) от концентрации катализатора для этерификации МАК и АК являются линейными, вычисленный порядок реакции по катализатору в обоих случаях составил 1,01 (рис. 1). При одинаковых условиях реакция (1) для акриловой кислоты протекает значительно быстрее, чем для метакриловой, равновесные конверсии при этерификации МАК составили от 78,8 % (60 °С) до 85,2 % (120 °С), при использовании АК они были заметно выше – соответственно от 89,1 % до 92,9 %.

На основании полученных данных определены температурные зависимости эффективных констант скорости реакции и константы равновесия (K_p) (рис. 2) и рассчитаны термодинамические параметры реакции (E_a , ΔH , ΔS).

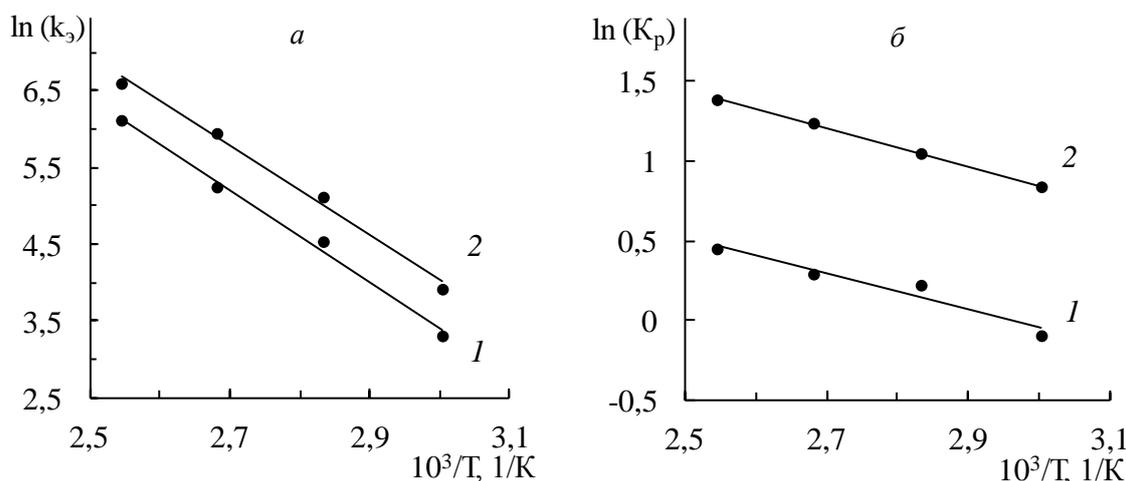


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости (а) и константы равновесия (б) от температуры при этерификации МАК (1) и АК (2) спиртом $C_{12-14}E_9$. $[n\text{-ТСК}] = 0,4$ мг-экв/г.

Из полученных данных и их сравнения с ранее опубликованными результатами по синтезу МОЭГМ следует, что строение концевых алкильных радикалов и варьирование количества оксиэтильных звеньев в молекулах АОЭГ не оказывает заметного влияния на кинетические и термодинамические параметры этерификации (M)AK указанными

оксиэтилированными спиртами. Были определены условия синтеза высших АОЭГ(М)А разного строения с выходами 98-99 % (при удалении образующейся по реакции воды в виде азеотропа с толуолом). Оптимальная температура реакции составляет 130 °С при использовании МАК и 120 °С при этерификации АК, при этих температурах при правильно подобранных соотношениях реагентов за 4 ч успевают достигаться высокие конверсии взятого в недостатке АОЭГ, а при более высокой температуре или увеличении продолжительности процесса начинается заметное протекание побочных реакций. Оптимальный начальный мольный избыток кислоты, необходимый для достижения высокой конверсии, возрастает при увеличении молекулярной массы АОЭГ и составляет: 1,5 для C₁₂₋₁₄E₃M; 2,0 для C₁₂₋₁₄E₇M; 2,5 для C₁₂₋₁₄E₉M; 3,0 для C₁₆₋₁₈E₁₂M.

2. Влияние строения алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов на их радикальную сополимеризацию

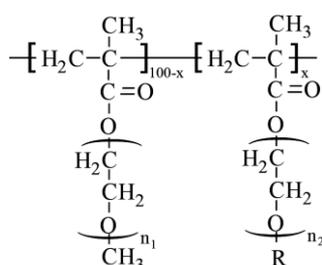


Рис. 3. Структура синтезированных сополимеров МОЭГМ-АОЭГМ.

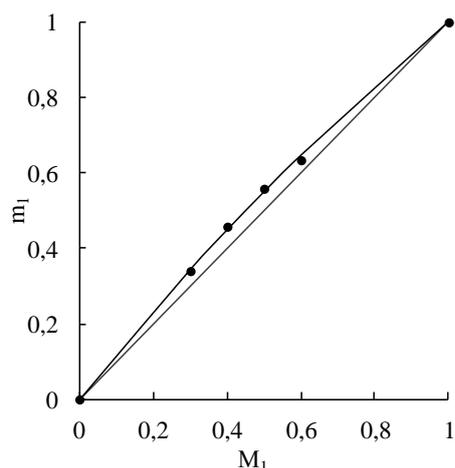


Рис. 4. Зависимость мгновенного начального содержания звеньев C₁E₁₂M (m_1) в сополимере с C₁₆₋₁₈E₁₂M от состава мономерной смеси. $[\Sigma M]_0 = 40\%$ мас., 80 °С. Точки – результаты экспериментов, кривая – расчет по константам сополимеризации.

Исследование синтеза сополимеров МОЭГМ и высших АОЭГМ (рис. 3) гомогенной радикальной сополимеризацией в толуоле при температуре 80 °С, проведенное для четырех пар сомономеров (табл. 1), показало, что во всех случаях МОЭГМ является более активным сомономером (пример диаграммы состава показан на рис. 4). При этом строение высших АОЭГМ практически не влияет на их активность – константы сополимеризации мало отличаются для разных систем, причем произведения $r_1 \cdot r_2$ имеют значение менее 1, однако весьма близки к нему. Следовательно, преимущественно образуются сополимеры, которые можно отнести к статистическим, но характер распределения звеньев в которых достаточно близок к случайному. Очевидно, что наблюдаемые устойчивые различия в активности МОЭГМ и высших АОЭГМ не могут быть связаны с «истинной» реакционной способностью макромономеров, поскольку отличия в их строении (разные алкильные группы) очень

удалены от реакционных центров. Поэтому основной причиной должны быть отличия в амфифильности макромономеров, влияющей на их предпочтительные конформации и подвижность в толуольных растворах.

Таблица 1. Константы сополимеризации МОЭГМ (M1) и АОЭГМ (M2) в толуоле.

МОЭГМ	АОЭГМ	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
C ₁ E ₇ M	C ₁₂₋₁₄ E ₇ M	1,193±0,140	0,763±0,052	0,9103
C ₁ E ₇ M	C ₁₂₋₁₄ E ₉ M	1,269±0,113	0,782±0,059	0,9924
C ₁ E ₇ M	C ₁₆₋₁₈ E ₁₂ M	1,200±0,007	0,762±0,006	0,9144
C ₁ E ₁₂ M	C ₁₆₋₁₈ E ₁₂ M	1,216±0,149	0,813±0,081	0,9886

3. Амфифильные свойства алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов и их сополимеров

Амфифильные свойства высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов.

Амфифильные полимеры АОЭГМ, в зависимости от длины олигоэтиленгликолевых фрагментов (количества оксиэтильных звеньев n) и величины концевого алкильного радикала R , могут быть растворимы или нерастворимы в воде или в органических растворителях, а также проявлять в водных растворах термочувствительные свойства. Их поведение в растворах во многом определяется гидрофильно-гидрофобными свойствами исходных макромономеров. Для количественной оценки этих свойств были использованы предложенная ранее двухпараметрическая диаграмма (Okhapkin I. et al. Colloid Polym Sci, 205, 284, 117), а также стандартный параметр гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ).

Вычисленные по методу Девиса значения ГЛБ для МОЭГМ составляют 9,81-14,76, их амфифильный баланс сдвинут в сторону гидрофильности.

Таблица 2. Расчетные значения ГЛБ МОЭГМ и высших АОЭГМ и параметры, характеризующие их поведение в смесях вода-гексан.

Мономер	ГЛБ _p	P	Δf_{part}	Δf_{ads}
C ₁₂₋₁₄ E ₃ M	2,79	0,063	-2,76	13,21
C ₁₂₋₁₄ E ₇ M	4,11	0,109	-2,22	14,84
C ₁₂₋₁₄ E ₉ M	5,10	0,135	-2,00	15,12
C ₁₆₋₁₈ E ₁₂ M	3,86	0,103	-2,27	15,05

Для высших АОЭГМ расчетные ГЛБ составляют 2,79-5,10 (табл. 2), т.е. их баланс сдвинут в сторону гидрофобных свойств. Это соответствует найденным экспериментальным значениям коэффициента распределения низших и высших АОЭГМ в системе вода-гексан (P). Если метоксипроизводные (МОЭГМ)

преимущественно находятся в водной фазе, причем коэффициент P возрастает по мере увеличения длины оксиэтильной цепочки, то высшие АОЭГМ в основном располагаются в

органической фазе. Макромономеры $C_{12-14}E_7M$ и $C_{16-18}E_{12}M$ имеют близкие расчетные значения ГЛБ и коэффициента распределения P , т.е. увеличение длины гидрофильного фрагмента во втором случае уравнивается увеличением алкильного фрагмента. Данные рис. 5 показывают, что наблюдается близкая к линейной общая корреляция между экспериментальными значениями $\ln P$ и расчетными значениями $ГЛБ_p$ низших и высших АОЭГМ:

$$ГЛБ_p = 1,18 \ln P + 6,95. \quad (2)$$

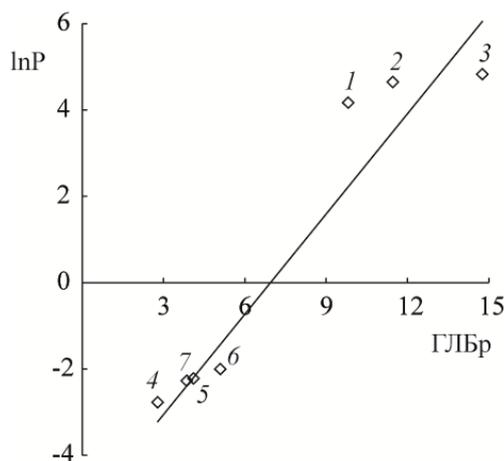


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения макромономеров в смеси вода-гексан (25 °С) от расчетных значений их ГЛБ: 1 - C_1E_7M , 2 - $C_1E_{12}M$, 3 - $C_1E_{22}M$, 4 - $C_{12-14}E_3M$, 5 - $C_{12-14}E_7M$, 6 - $C_{12-14}E_9M$, 7 - $C_{16-18}E_{12}M$.

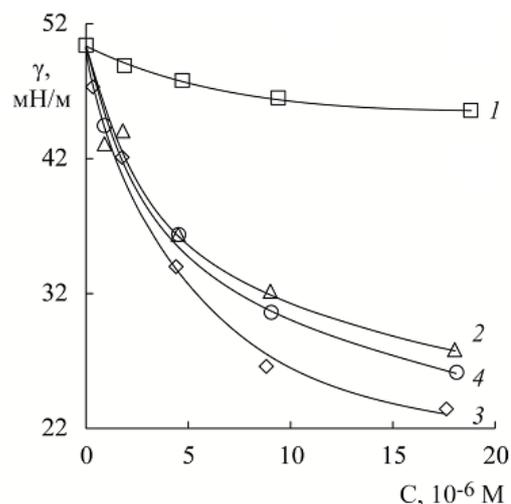


Рис. 6. Зависимости межфазного натяжения в системе вода-гексан-мономер от концентрации мономера в гексане (25 °С): 1 - $C_{12-14}E_3M$, 2 - $C_{12-14}E_7M$, 3 - $C_{12-14}E_9M$, 4 - $C_{16-18}E_{12}M$.

Для использования двухмерной диаграммы амфифильности были вычислены (см. табл. 2) стандартные свободные энергии распределения мономеров между водной и органической фазами (Δf_{part}) и стандартные свободные энергии адсорбции мономеров на границе фаз (Δf_{ads}), определенные на основе изотерм межфазного натяжения. Эти изотермы имеют вид, характерный для поверхностно-активных веществ (рис. 6). Межфазная активность и низших, и высших АОЭГМ определяется числом оксиэтильных звеньев – чем их больше, тем сильнее макромономер снижает межфазное натяжение. На рис. 7 представлена диаграмма, в которой все МОЭГМ располагаются в секторе I (гидрофильные межфазно активные соединения), все высшие АОЭГМ – в секторе III (гидрофобные межфазно активные соединения). Все АОЭГМ имеют высокие значения Δf_{ads} , поэтому в двухфазных водно-органических системах такие мономеры должны иметь высокую концентрацию в области границы раздела фаз. Амфифильность макромономеров создает предпосылки для получения термочувствительных полимеров на их основе.

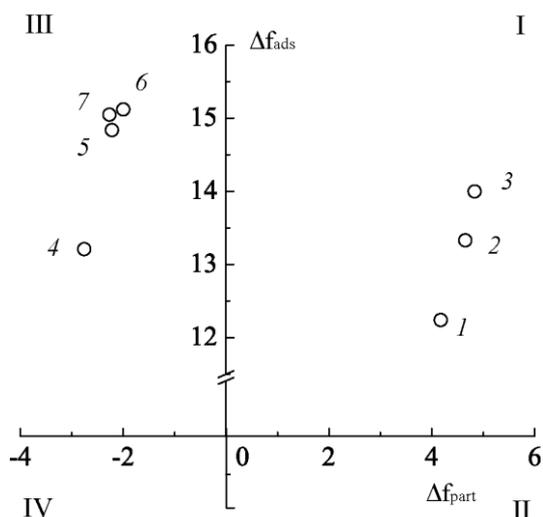


Рис. 7. Расположение АОЭГМА на двухмерной диаграмме межфазной активности и распределения вещества в смеси вода-гексан для мономеров: 1 - C_1E_7M , 2 - $C_1E_{12}M$, 3 - $C_1E_{22}M$, 4 - $C_{12-14}E_3M$, 5 - $C_{12-14}E_7M$, 6 - $C_{12-14}E_9M$, 7 - $C_{16-18}E_{12}M$. Для точек 1-3 данные взяты из (Орехов Д.В. Дисс. к.х.н., 2017).

Взаимосвязь амфифильных свойств алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов

и термочувствительных свойств их сополимеров. Сополимеры МОЭГМ с высшими АОЭГМ можно рассматривать как новый тип неионогенных гидрофобно-модифицированных водорастворимых полимеров, в которых гидрофобная алкильная группа соединена с основной цепью через гидрофильный спейсер. В табл. 3 представлены данные по составу (определенные методом 1H ЯМР) и молекулярно-массовым характеристикам синтезированных радикальной полимеризацией сополимеров МОЭГМ и АОЭГМ и их термочувствительным свойствам. Следует отметить характерную особенность синтезированных полимеров – они имеют очень низкие коэффициенты полидисперсности, хотя синтезированы в условиях неконтролируемой полимеризации. Возможной причиной этого является структуризация реакционных смесей, связанная с ПАВ-свойствами АОЭГМ.

Таблица 3. Характеристики сополимеров МОЭГМ и высших АОЭГМ

№	M_1	M_2	m_2 , % мол.	M_n	M_w/M_n	$T_{фл}$, °C	
						при нагреве	при охлаждении
1	C_1E_7M	$C_{12-14}E_7M$	32,7	10000	1,57	64,3	67,0
2	C_1E_7M	$C_{12-14}E_7M$	37,9	13500	1,72	60,6	61,5
3	C_1E_7M	$C_{12-14}E_7M$	53,9	17900	1,26	42,6	43,2
4	C_1E_7M	$C_{12-14}E_7M$	63,1	19600	1,49	30,7	30,8
5	$C_1E_{12}M$	$C_{16-18}E_{12}M$	49,8	5300	1,22	72,0	72,7
6	$C_1E_{12}M$	$C_{16-18}E_{12}M$	60,6	6300	1,19	61,5	62,3
7	$C_1E_{12}M$	$C_{16-18}E_{12}M$	70,0	8100	1,19	46,2	47,1
8	$C_1E_{12}M$	$C_{16-18}E_{12}M$	74,4	8300	1,28	27,2	23,4
9	C_1E_7M	-	100/0	12600	1,45	88,3	-

Температуры фазовых переходов ($T_{\text{фп}}$), или значения низшей критической температуры растворения (НКТР), были определены методом турбидиметрии (рис. 8). Термочувствительные свойства проявляют сополимеры $C_1E_7M/C_{12-14}E_7M$, содержащие 37-100 % мол. звеньев МОЭГМ, и сополимеры $C_1E_{12}M/C_{16-18}E_{12}M$, содержащие 25-50 % мол. звеньев МОЭГМ. По мере увеличения доли звеньев высших АОЭГМ значения НКТР снижаются (рис. 9). Для установления взаимосвязи амфифильных свойств АОЭГМ и термочувствительных свойств их сополимеров были использованы параметры амфифильности мономеров Δf_{ads} и Δf_{part} . Вклад звеньев каждого из макромономеров учитывал также их мольное содержание в сополимерах:

$$T_{\text{фп}} = A + B (\Delta f_{\text{ads1}} \cdot x + \Delta f_{\text{ads2}} \cdot y) + C (\Delta f_{\text{part1}} \cdot x + \Delta f_{\text{part2}} \cdot y), \quad (3)$$

где x, y – мольная доля соответствующего мономера в полимере.

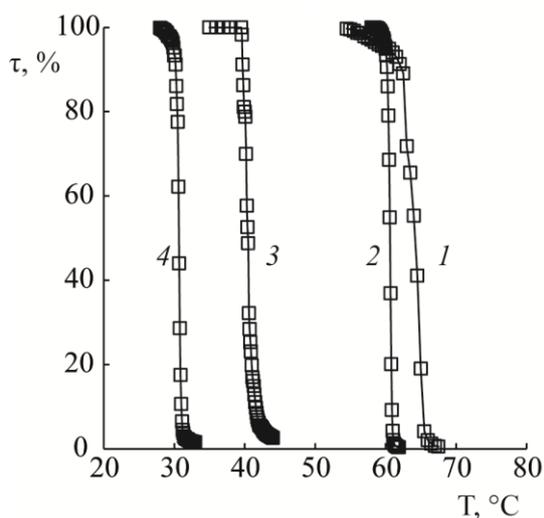


Рис. 8. Зависимости светопропускания (τ) 1%-ных водных растворов сополимеров МОЭГМ-АОЭГМ от температуры при нагреве (нумерация образцов соответствует табл. 3).

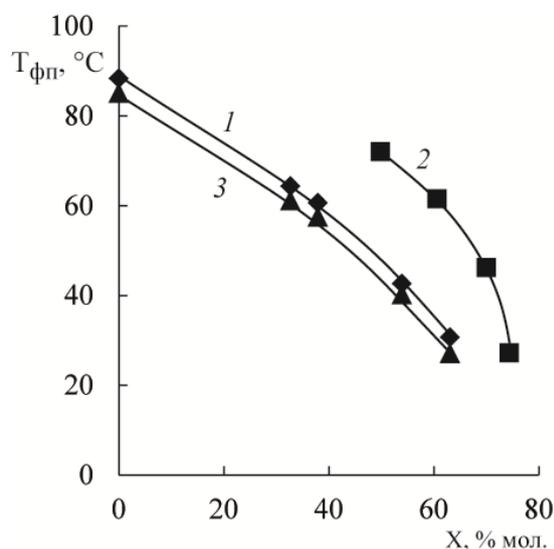


Рис. 9. Зависимости температуры фазового перехода 1%-ных растворов сополимеров $C_1E_7M/C_{12-14}E_7M$ (1,3) и $C_1E_{12}M/C_{16-18}E_{12}M$ (2) от мольной доли АОЭГМ (X , % мол.): 1, 2 - водные растворы, 3 - 0,9 %-ный раствор NaCl.

С помощью регрессионного анализа были получены следующие значения коэффициентов уравнения (3): $A = -147,55$; $B = 13,42$; $C = 22,89$, коэффициент корреляции $R = 0,952$. Таким образом, в данной работе впервые удалось установить количественную взаимосвязь между термочувствительными свойствами сополимеров, их составом и параметрами амфифильности исходных сомономеров.

4. Загущающие свойства сополимеров (мет)акриловой кислоты и высших АОЭГМ в воде, смесях вода-пропиленгликоль и вода-глицерин

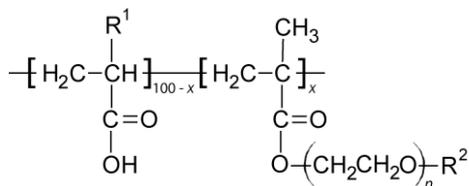


Рис. 10. Структурная формула сополимеров (М)АК-АОЭГМ.

Гидрофобно-модифицированная (ГМ) поли-(мет)акриловая кислота широко применяется в качестве загустителей водных и водно-органических систем. Методом осадительной радикальной полимеризации в среде этилацетата были синтезированы образцы полимеров (М)АК, модифицированных звеньями высших АОЭГМ

($\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$, $n=3, 7, 9$) (см. рис. 10) или *n*-додецилметакрилата (ДМА, $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $n=0$) – далее сополимеры обозначены (М)АК/*R*-*E_n*М-*x*, где *x* – содержание гидрофобного сомономера (% мол.). Значения M_n синтезированных образцов ГМ-ПАК (определенные методом ГПХ после этерификации карбоксильных групп полимера) составляли $(33-60) \cdot 10^3$. Исследования загущающей способности полимеров проводились для водных растворов при концентрациях, заметно превышающих концентрации перекрытия макромолекулярных клубков (например, для образца АК/ $\text{C}_{12-14}\text{E}_3\text{M}-1,0$ данное значение составляет 0,14-0,15 % мас. в интервале температур 10-30 °С, см. рис. 11) при значении $\text{pH}=7$. Для сополимеров АК такому pH соответствовало введение нейтрализующего агента (гидроксида натрия) в мольном количестве 62-65 % мол. от содержания карбоксильных групп в полимерах. Значения pH в интервале 7,0-7,6 соответствовали наибольшим достигаемым вязкостям растворов сополимеров (М)АК-АОЭГМ разного состава.

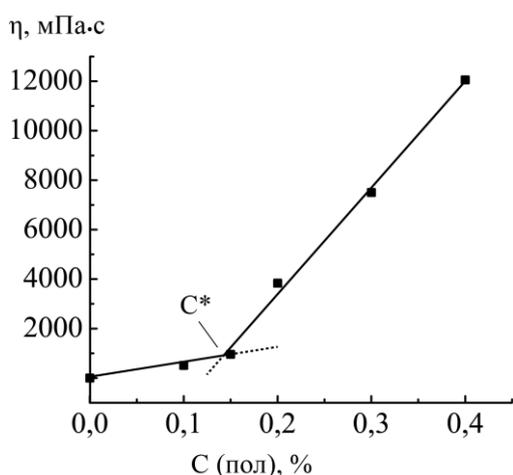


Рис. 11. Зависимость динамической вязкости (η) водных растворов сополимера АК/ $\text{C}_{12-14}\text{E}_3\text{M}-1,0$ от его концентрации при скорости сдвига $\gamma = 0,168 \text{ c}^{-1}$, $\text{pH}=7$, 30 °С.

На рис. 12 представлены значения динамической вязкости водных растворов гидрофобно-модифицированных полимеров АК (*a*) или МАК (*b*) в зависимости от числа

оксиэтильных звеньев (n) в спейсерах. Интересно, что в первом случае зависимость проходит через максимум, а во втором – напротив, через минимум.

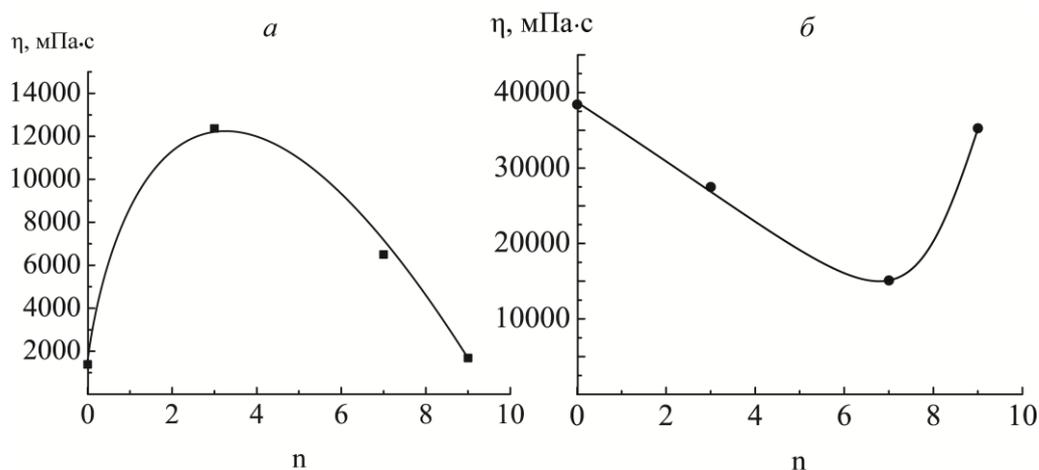


Рис. 12. Зависимость динамической вязкости (η) 0,3%-х водных растворов сополимеров АК/R- E_n M-1,0 (а) и МАК/R- E_n M-2,0 (б) от числаоксиэтильных звеньев (n) в спейсерах при температуре 20 °С. Скорость сдвига $\gamma = 0,084 \text{ c}^{-1}$, рН = 7. R = C₁₂ (для $n = 0$), C₁₂₋₁₄ (в остальных случаях).

Для ГМ-ПАК наибольшую загущающую способность проявляют полимеры, содержащие звенья АОЭГМ с гидрофильными спейсерами из 3-7 оксиэтильных звеньев. Небольшие отличия в молекулярной массе полимеров не могут быть причиной резких различий в их вязкостных характеристиках – например, вязкости водных растворов образцов АК/C₁₂E₀M-1,0 и АК/C₁₂₋₁₄E₃M-1,0, имеющих практически одинаковые значения M_w , отличаются в 9 раз при температуре 20 °С и скорости сдвига 0,084 c⁻¹.

В случае ГМ-полимеров метакриловой кислоты степень оксиэтилирования макромономера $n=7$ соответствует минимуму изотермы вязкости. Вязкость растворов ГМ полимеров определяется конкуренцией внутримолекулярных и межмолекулярных ассоциативных взаимодействий с участием гидрофобных n -алкильных групп. Внутримолекулярная ассоциация приводит к более компактным конформациям макромолекул и, как следствие, к более низким вязкостям растворов. Различие в характере зависимости загущающей способности сополимеров АК и МАК от длины этиленоксидного фрагмента должно быть связано со снижением во втором случае степени свернутости макромолекул (из-за наличия дополнительного метильного заместителя при основной цепочке), что влияет на возможность ассоциации длинных алкильных групп. В целом, в случае использования для гидрофобной модификации поли(мет)акриловой кислоты звеньев высших АОЭГМ, по сравнению с традиционной модификацией высшими алкил(мет)акрилатами, резко усиливается возможность влияния на вязкость путем изменения длины гидрофильных спейсеров в мономерных звеньях.

Как и для традиционных ГМ полимеров, на вязкость сильно влияет содержание гидрофобных звеньев. При увеличении доли АОЭГМ в полимерах от 0,3 до 2 % (мол.) при температурах 10-30 °С наблюдается постепенный рост динамической вязкости водных растворов образцов АК/С₁₂₋₁₄Е₃М-х с достижением максимума, что объясняется ростом числа межмолекулярных гидрофобных взаимодействий. Дальнейшее повышение мольного содержания АОЭГМ до 5,9 % приводит к снижению загущающей способности сополимера – когда в макромолекуле становится много таких звеньев, то возрастает вероятность их внутримолекулярных ассоциаций, вследствие чего происходит сворачивание макромолекулы, и вязкость водного раствора снижается.

Для растворов всех исследуемых образцов ГМ поли(мет)акриловой кислоты в воде и в смесях вода-пропиленгликоль (ПГ) наблюдается неньютоновский характер течения – псевдопластичность, проявляющаяся в резком снижении динамической вязкости растворов при увеличении скорости сдвига. Для водных растворов сополимеров состава АК/С₁₂₋₁₄Е₃М-х наиболее выраженная псевдопластичность, определенная как отношение динамической вязкости растворов при скоростях сдвига 0,084 и 8,4 с⁻¹, достигается при $x = 1$ % мол. (рис. 13).

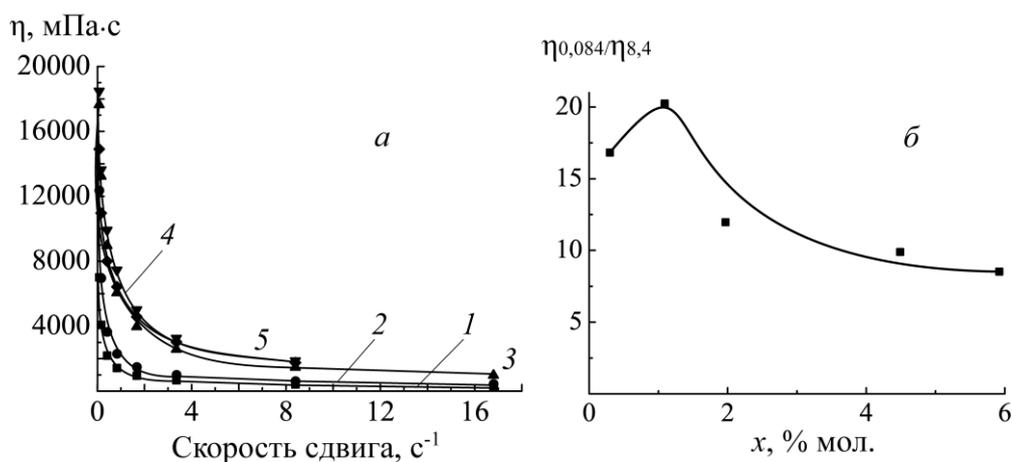


Рис. 13. Зависимости (а) динамической вязкости 0,3%-х водных растворов полимеров АК/С₁₂₋₁₄Е₃М-х от скорости сдвига при содержании макромономера (x), % мол.: 0,3 (1), 1,0 (2), 2,0 (3), 4,5 (4), 5,9 (5); (б) показателя $\eta_{0,084}/\eta_{8,4}$ от x при температуре 20 °С, рН=7.

В смесях вода-ПГ влияние длины гидрофильного спейсера на вязкость ГМ-ПАК является аналогичным полученному для водных растворов (рис. 14), однако в случае модификации полиметакриловой кислоты, в отличие от водных растворов, введение гидрофильного спейсера со значением $n=3$ приводит к резкому росту вязкости, который пропадает при дальнейшем увеличении значений n, см. табл. 4.

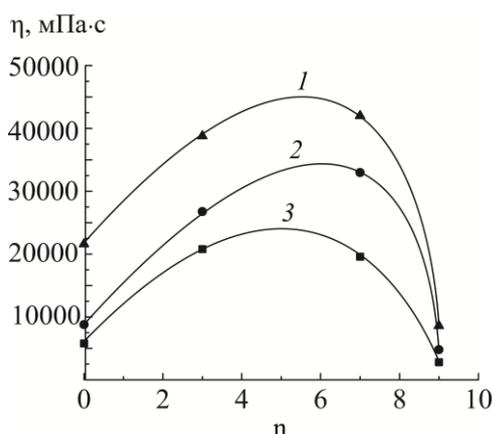


Рис. 14. Зависимости динамической вязкости (η) растворов АК/R-E_nM-1,0 (0,3 % мас.) в смеси вода-ПГ (1:1 мас.) от числа оксиэтильных звеньев (n) в спейсерах. Температура: минус 20 (1), 0 (2), плюс 20 (3) °С; скорость сдвига $\gamma = 0,084 \text{ с}^{-1}$, степень нейтрализации 63 %.

Таблица 4. Динамическая вязкость 0,3 %-ных водных растворов редкосшитых сополимеров МАК/R-E_nM-2,0 (скорость сдвига $0,084 \text{ с}^{-1}$, степень нейтрализации 50 %)

Обозначение сополимера	Динамическая вязкость, мПа·с		
	20 °С	0 °С	-20 °С
ПМАК	3990	7350	17850
МАК/C ₁₂ E ₀ M-2,0	1188	1785	3656
МАК/C ₁₂₋₁₄ E ₃ M-2,0	16680	19890	27930
МАК/C ₁₂₋₁₄ E ₉ M-2,0	1287	2550	6300

5. Сравнение загущающих свойств сополимеров (мет)акриловой кислоты, содержащих различные гидрофобные звенья, в водных растворах, смесях вода-пропиленгликоль и вода-глицерин

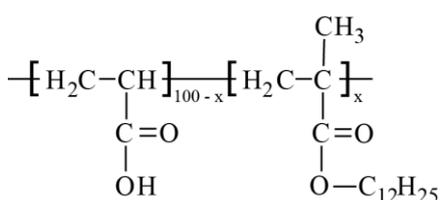


Рис. 15. Структурная формула сополимеров АК-ДМА.

Низкозастывающие смеси вода-ПГ (1:1 мас.) и вода-глицерин (2:3 мас.) были выбраны в качестве объектов для проведения сравнительных исследований загущающих свойств ПАК с гидрофобной модификацией звеньями n-додецилметакрилата (ДМА) (см. рис. 15), n-бутилакрилата (БА) или АОЭГМА.

На рис. 16 представлены зависимости вязкости растворов сополимеров АК/ДМА от содержания гидрофобных звеньев. Для исследуемых растворов, содержащих глицерин или ПГ, резкий рост вязкости происходит при содержании ДМА 1,5 % мол. Такой вид зависимости близок к описанному выше поведению сополимера АК и высшего АОЭГМ (АК/C₁₂₋₁₄E₃M) в воде и в смесях вода-ПГ. При этом сополимеры АК-ДМА и АК-БА в системе вода-ПГ проявляют значительно меньшую загущающую способность по сравнению с ПАК, модифицированной звеньями АОЭГМ. Все сравниваемые

типы ГМ полимеров проявляют неньютоновские (псевдопластичные) свойства в исследуемых водно-органических смесях (рис. 17). Однако степень псевдопластичности (отношение динамической вязкости растворов при скоростях сдвига 0,1 и 1,02 с⁻¹) выше у сополимера АК и высшего АОЭГМА.

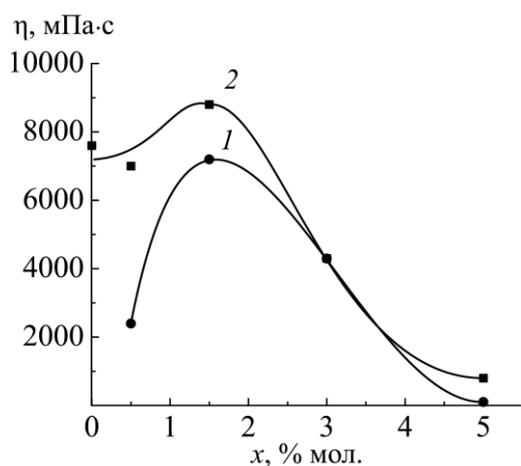


Рис. 16. Зависимость динамической вязкости (η) растворов сополимеров АК/ДМА в смесях вода-ПГ (1) и вода-глицерин (2) от мольного содержания гидрофобного мономера (x). Скорость сдвига $\gamma = 0,1 \text{ с}^{-1}$, степень нейтрализации 63 %, 20 °С.

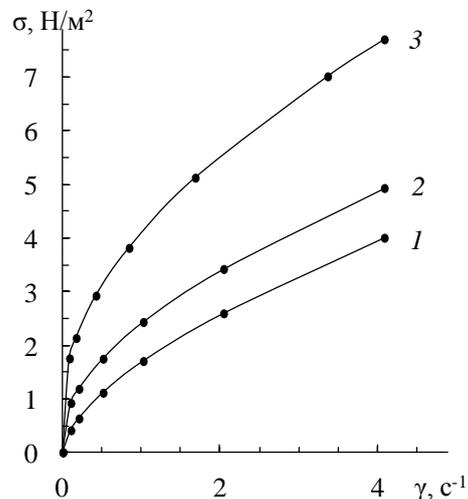


Рис. 17. Зависимость напряжения сдвига (σ) от скорости сдвига (γ) для растворов синтезированных ГМ-ПАК в смеси ПГ-вода при температуре 20 °С. Загуститель ($C_{\text{пол.}}$, % мас.): 1 - АК/БА-5,0 (0,9); 2 - АК/ДМА-1,5 (0,45), 3 - АК/ $C_{12-14}E_3M$ -1,0 (0,3).

Исследовано также влияние добавок ПАВ на вязкость исследуемых растворов ГМ полимеров. Добавки оксиэтилированных высших жирных спиртов общей формулы $RO(CH_2CH_2O)_nH$, где $R = C_{12}H_{25}-C_{14}H_{29}$, $n=2$ (синтанол АЛМ-2) или 10 (синтанол АЛМ-10) повышают вязкость полимерных растворов. Наибольший эффект дополнительного загущения получен при использовании АЛМ-2, причем его введение может в сильно отличающейся степени повышать вязкость при положительных и отрицательных температурах (соотношение динамической вязкости при таких условиях является ключевой характеристикой для загущенных полимерами низкозастывающих противообледенительных жидкостей – ПОЖ, применяемых для предполетной обработки самолетов в зимних условиях). Например, добавление ПАВ к раствору сополимера АК, содержащего 5 % (мол.) звеньев БА (АК/БА-5,0), приводит к значительному снижению вязкости при отрицательных температурах (рис. 18), а для сополимеров АК/ДМА (рис. 19) и АК/АОЭГМ (рис. 20), наоборот, наблюдается резкий рост вязкости в области низких температур. Этот рост можно связать с созданием все более благоприятных условий для формирования мицелл

смешанного типа с участием низкомолекулярного ПАВ и длинных алкильных фрагментов сополимера при понижении температуры.

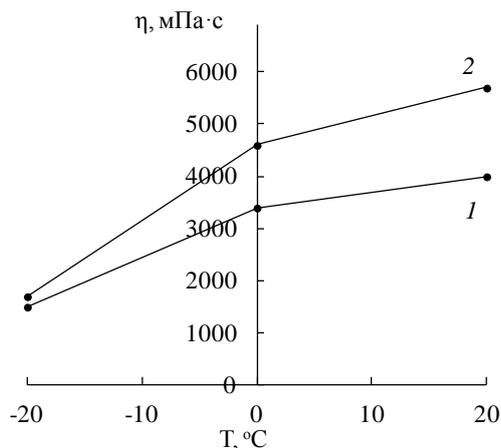


Рис. 18. Зависимость динамической вязкости (η) 0,9 %-го раствора АК/БА-5,0 от температуры в смеси вода-ПГ (1:1 мас.) без ПАВ (1) и с 0,3 % АЛМ-2 (2). Скорость сдвига $\gamma = 0,1 \text{ с}^{-1}$, степень нейтрализации 63 %.

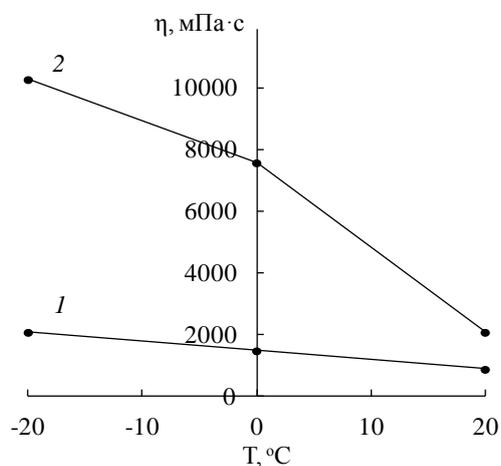


Рис. 19. Зависимость динамической вязкости (η) 0,45 %-го раствора АК/ДМА-0,5 от температуры в смеси вода-ПГ (1:1 мас.) без ПАВ (1) и с 0,5 % АЛМ-2 (2). Скорость сдвига $\gamma = 0,1 \text{ с}^{-1}$, степень нейтрализации 63 %.

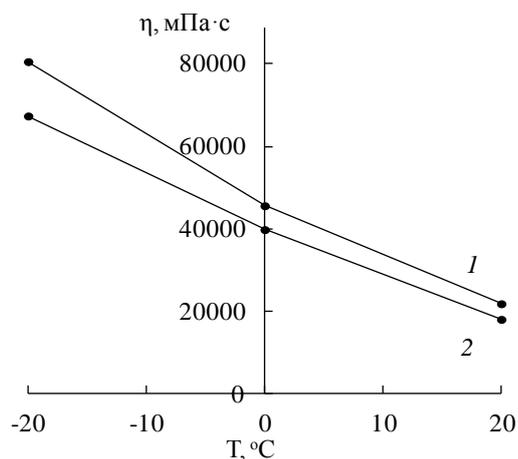


Рис. 20. Зависимость динамической вязкости (η) 0,3 %-х растворов АК/С₁₂₋₁₄Е_nМ-1,0 (1 – n=3, 2 – n=7) от температуры в смеси вода-ПГ (1:1 мас.) с 0,1 % АЛМ-2. Скорость сдвига $\gamma = 0,084 \text{ с}^{-1}$, степень нейтрализации 63 %.

Для сополимеров АК/АОЭГМ наличие и длина гидрофильных спейсеров в гидрофобных звеньях не оказывают заметного влияния на степень повышения вязкости растворов в результате добавления АЛМ-2 (рис. 21) – во всем исследуемом температурном интервале в присутствии ПАВ, как и в его отсутствие, изотермы вязкости проходят через максимум, соответствующий значениям $n=3$.

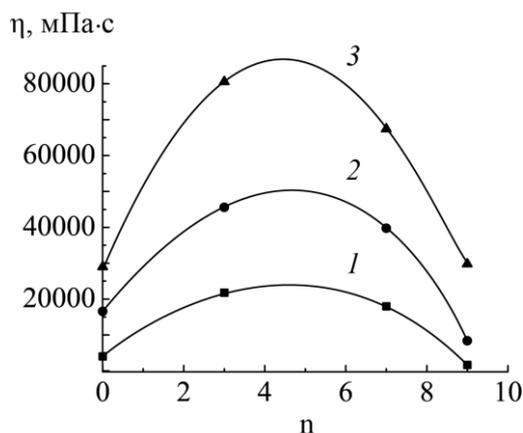


Рис. 21. Зависимость динамической вязкости растворов АК/R-Е_nМ-1,0 (0,3 % мас.) в смеси вода-ПГ (1:1 мас.) в присутствии АЛМ-2 (0,1 % мас.) от числа оксиэтильных звеньев (n) в спейсерах. Температура: плюс 20 (1), 0 (2), минус 20 (3) °С. Скорость сдвига $\gamma = 0,084 \text{ с}^{-1}$, степень нейтрализации 63 %.

Получены также другие данные, которые могут быть использованы при разработке загустителей для исследуемых систем. В частности, показано, что введение применяемых на практике ингибиторов коррозии (которые обязательно входят в состав ПОЖ) – ионогенного гидрофосфата натрия, гидрофобных бензотриазола или толилтриазола – приводит к значительному снижению вязкости растворов ГМ-ПАК. В меньшей степени этот эффект характерен для гидрофобных добавок.

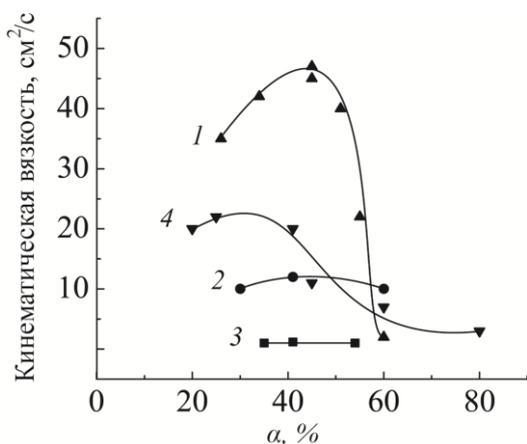


Рис. 22. Зависимость кинематической вязкости водных растворов сополимеров МАК-БА от содержания кислотных звеньев и степени их нейтрализации (α) диэтиламино (1-3), NaOH (4). Соотношение звеньев МАК и БА: 63:37 (1, 4); 80:20 (2); 90:10 (3).

На примере сополимеров МАК/БА показано, что загущающую способность можно повышать не только оптимизацией степени нейтрализации карбоксильных звеньев, но и выбором нейтрализующего агента (рис. 22). Для указанного сополимера (состава 63:37) наиболее высокая загущающая способность достигается при нейтрализации диэтиламино 40-45 % кислотных звеньев, а при более высокой степени нейтрализации или при нейтрализации гидроксидом натрия происходит резкое снижение вязкости. Кроме того, из рис. 22 видно, что при уменьшении длины n-алкильного радикала в гидрофобных звеньях значительно увеличивается концентрация таких звеньев, необходимая для значительного повышения вязкости растворов.

ВЫВОДЫ

– определены условия синтеза с высокими выходами высших алкокси-С12-С18-олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов, содержащих 3-12 оксиэтильных звеньев, методом этерификации (мет)акриловой кислоты соответствующими алкоксиолигоэтиленгликолями;

– определены относительные активности мономеров при сополимеризации в толуоле четырех пар метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (содержащих 7 или 12 оксиэтильных звеньев) и алкокси-С12-С18-олиго(этиленгликоль)метакрилатов (концевые алкильные группы С12-С14 или С16-С18 и 7, 9 или 12 оксиэтильных звеньев); установлено отсутствие заметных отличий в константах сополимеризации макромономеров в указанных системах при более высокой реакционной способности макромономера с концевой метоксигруппой (соответственно 1,193-1,269 против 0,762-0,813);

– на основе показателей межфазного натяжения и коэффициентов распределения в системе вода-гексан определены количественные амфифильные характеристики алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов и установлена корреляция этих характеристик со строением макромономеров;

– синтезированы новые термочувствительные сополимеры метоксиолиго-(этиленгликоль)метакрилатов, гидрофобно-модифицированные звеньями алкокси-С12-С18-олиго(этиленгликоль)метакрилатов, и определена корреляция значений НКТР этих полимеров в водных растворах с параметрами амфифильности исходных макромономеров;

– установлено влияние состава поли(мет)акриловой кислоты, гидрофобно-модифицированной звеньями алкокси-С12-С14-олиго(этиленгликоль)метакрилатов, на реологические свойства таких полимеров в водных и водно-пропиленгликолевых растворах; показано, что наибольшая загущающая способность полимеров достигается при оптимизации длины гидрофильного олигоэтиленгликолевого спейсера в гидрофобных звеньях;

– показаны хорошие перспективы сополимеров АК и алкокси-С12-С14-олиго(этиленгликоль)метакрилатов, а также композиций сополимеров АК и додецилметакрилата с неионогенным ПАВ в качестве загустителей для противообледенительных жидкостей на основе смесей вода-пропиленгликоль.

Статьи по теме диссертации

1. **Савинова, М.В.** Синтез и загущающие свойства сополимеров акриловой кислоты и алкокси(С12-С14)олигоэтиленгликольметакрилатов / **М.В. Савинова**, Д.В. Орехов, К.В. Ширшин и др. // Пластические массы. – 2019. – №7-8. – С. 16-19.

2. Орехов, Д.В. Амфифильные свойства алкоксиолигоэтиленгликольметакрилатов и сополимеров на их основе / Д.В. Орехов, К.В. Ширшин, **М.В. Савинова** и др. // Пластические массы. – 2019. – №. 7-8. – С. 38-41.
3. Rumyantsev, M. Steady-shear rheology and activation thermodynamics of the interpolymer complex between nonionic polymeric surfactant and hydrophobically modified polyacrylic acid in propylene glycol-water mixture / M. Rumyantsev, **M.V. Savinova** // Polymer Bulletin. – 2017. – Vol. 74. – P. 1-12.
4. Румянцев, М.С. Влияние поверхностно-активных веществ разного типа на реологические характеристики водно-гликолевых растворов полиакриловых загустителей / М.С. Румянцев, **М.В. Савинова**, О.А. Казанцев, А.И. Квашенников // Вестник ЮУрГУ. Серия Химия. – 2016. – Т. 8, № 4. – С. 11-17.
5. **Савинова, М.В.** Влияние ингибиторов коррозии на реологические свойства водно-органических растворов полиакриловых загустителей / **М.В. Савинова**, Е.А. Панина, А.И. Квашенников, Т.А. Рябова / Успехи современного естествознания. – 2016. – № 11-2. – С. 266-270.
6. Orekhov, D.V. Assembly of oligo(ethylene glycol)- and amine-containing methacrylic esters in water and water-hexane mixtures / D.V. Orekhov, D.M. Kamorin, M. Rumyantsev, O.A. Kazantsev, A.P. Sivokhin, A.V. Gushchin, **M.V. Savinova** // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2015. – Vol. 481. – P. 20-30.
7. Kazantsev, O.A. Synthesis of polyacryl thickeners by radical precipitation polymerization / O.A. Kazantsev, M.S. Rumyantsev, **M.V. Savinova** et al. // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. – 2015. – Vol. 7, N 4. – P. 52-58.

Публикации в материалах научно-технических конференций

8. **Савинова, М.В.** Влияние ПАВ различного типа на загущающую способность акриловых полимеров в водно-гликолевых растворах / **М.В. Савинова**, С.С. Румянцев, А.Ю. Садиков, К.К. Ширшин // Сборник тезисов докладов Всероссийской научно-практической конференции «Инновационные технологии в промышленности: образование, наука и производство», Стерлитамак, 2016, С.162-163.
9. **Савинова, М.В.** Синтез полиакриловых загустителей для противообледенительных жидкостей методом осадительной радикальной полимеризации / **М.В. Савинова**, О.А. Казанцев // Сборник тезисов докладов Девятнадцатой Всероссийской конференции молодых учёных-химиков, Нижний Новгород, Нижегородский государственный университет им. Лобачевского, 2016, С. 104-105.
10. **Савинова, М.В.** Влияние ингибиторов коррозии на загущающие свойства полиакриловых загустителей в водно-органических растворах / **М.В. Савинова**,

Е.А. Панина, С.С. Румянцев и др. // Тезисы докладов Двадцатой Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, Нижегородский государственный университет им. Лобачевского, 2017, С.186.

11. **Савинова, М.В.** Реологические свойства полимерных систем в смеси вода-пропиленгликоль / **М.В. Савинова**, Е.А. Большакова, А.А. Антонов // Тезисы докладов XXI Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, Нижегородский государственный университет им. Лобачевского, 2018, С. 182.