

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

УДК 541.64.001.8-036.7
рукописи

На правах

МАГЗУМОВА АРАЙЛЫМ КУАНЫШЕВНА

Синтез и исследование сополимеров полиэтиленгликольмалеината с некоторыми ионогенными мономерами

6D060600 - Химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты
доктор химических наук, профессор
Буркеев Мейрам Жунусович

профессор Эйндховенского
университета
доктор, Алекс Мария ван-Херк

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	4
	ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	6
	ВВЕДЕНИЕ.....	7
1	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1	Общие представления о ненасыщенных полиэфирах. Методы их получения, структуры и свойства.....	11
1.2	Отверждение ненасыщенных полиэфирных смол и свойства сополимеров на их основе	19
1.3	Общие представления о полимерных гидрогелях.....	28
2	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	42
2.1	Исходные вещества.....	42
2.1.1	Синтез полиэтиленгликольмалеината	42
2.1.2	Методы очистки и константы мономеров, растворителей и вспомогательных веществ	42
2.2	Методика проведения эксперимента.....	43
2.2.1	Синтез сополимеров	43
2.2.2	Синтез терполимеров	44
2.3	Физико-химические методы исследования полимеров	44
2.3.1	Определение молекулярной массы полиэтиленгликольмалеината.....	44
2.3.2	Определение состава со- и терполимеров.....	47
2.3.3	Определение степени набухания	48
2.4	ИК-спектрометрические исследования	49
2.5	Изыскание областей практического применения со- и терполимеров полиэтиленгликольмалеината	49
2.5.1	Изучение влияния сополимеров полиэтиленгликольмалеината на всхожесть, энергию прорастания и рост некоторых кустарниковых и травянистых растений	49
2.5.2	Изучение сорбционных свойств со- и терполимеров.....	50
2.5.3	Синтез полимероникелевых композиций	51
2.6	Математическая обработка полученных результатов	52
3	РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	53
3.1	Радикальная сополимеризация полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами	53
3.2	Терполимеризация полиэтиленгликольмалеината с некоторыми виниловыми мономерами	59
3.3	Влияние рН среды на поведение гелей на основе со- и терполимеров полиэтиленгликольмалеината с акриловой, метакриловой кислотами и акриламидом	61
3.4	Влияние моно- и бивалентных солей на гидрогели на основе	

	со- и терполимеров полиэтиленгликольмалеината	67
3.5	Влияние смешанных растворителей на набухание гидрогелей на основе полиэтиленгликольмалеината	72
3.6	Влияние гидрогелей на основе полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами на всхожесть и росткость некоторых растений	79
3.7	Сорбция ионов меди со- и терполимерами полиэтиленгликольмалеината	82
3.8	Применение полимер-металлических комплексов на основе полиэтиленгликольмалеината с малеиновой кислотой в качестве катализаторов	84
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	89
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	91
	ПРИЛОЖЕНИЯ	100

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии (PhD) по специальности
6D060600 – Химия

Магзумова Арайлым Куанышевна

Синтез и исследование сополимеров полиэтиленгликольмалеината с некоторыми ионогенными мономерами

В диссертации исследовано влияние внешних факторов на сополимеры полиэтиленгликольмалеината (п-ЭГМ) с такими ионогенными мономерами, как акриловая (АК), метакриловая кислота (МАК) и терполимеры полиэтиленгликольмалеината с вышеназванными кислотами и акриламидом (АА).

Актуальность темы диссертационного исследования.

Одной из основных задач стратегии индустриально-инновационного развития страны является производство конкурентных видов продукции. При поиске материалов с заданными свойствами интерес ученых не перестают привлекать ненасыщенные полиэфирные смолы, способные в сравнении с другими терморезистивными полимерами отверждаться при комнатной или сравнительно невысокой температуре практически без выделения каких-либо побочных продуктов. Благодаря описываемым характеристикам в настоящее время интенсивно развивается производство декоративных отделочных материалов и изделий конструкционного назначения, изготавливаемых на основе сополимеров полиэфиров со стиролом.

Однако проведенный литературный и патентный поиск показывает практическое отсутствие данных по синтезу и исследованию физико-химических свойств гидрогелей полиэтиленгликольмалеината с другими сомономерами. Выбор оптимальных рецептур синтеза ионогенных сополимеров на основе полиэтиленгликольмалеината позволит перейти к

более всесторонним исследованиям свойств гидрогелей и изысканиям областей их практического применения.

Слабосшитые гидрогели, способные немедленно реагировать на малейшие изменения окружающей среды, ионная сила раствора, рН среды, температуры и т.д. составляют обширный класс соединений, под привычным названием среди ученых в данной области «intelligent materials». Данные свойства сетчатых полимеров определяют их использование как функциональных материалов в самых разных областях – в сельском хозяйстве, гидрометаллургии, медицине, нефтепереработке и многих других.

Объекты исследования - новые со- и терполимеры п-ЭГМ–АК, п-ЭГМ–МАК, п-ЭГМ–АА–АК, п-ЭГМ–АА–МАК сетчатой структуры, их состав и физико-химические характеристики.

Предмет исследования - закономерности радикальной сополимеризации п-ЭГМ с АК, МАК, АА, стимулчувствительное поведение водонабухающих полимеров п-ЭГМ–АК, п-ЭГМ–МАК, п-ЭГМ–АА–АК, п-ЭГМ–АА–МАК, влияние изучаемых со- и терполимеров на урожайность некоторых сельскохозяйственных культур.

Цель и задачи исследования

Целью настоящей диссертационной работы является создание новых стимулчувствительных со- и терполимеров на основе ненасыщенной полиэфирной смолы – полиэтиленгликольмалеината (п-ЭГМ) с различными ионогенными мономерами такими, как акриловая (АК), метакриловая кислоты (МАК) и акриламид (АА), изучение влияния внешних факторов на свойства синтезированных гидрогелей. Поиск оптимальных рецептур, открывающих перспективу применения рассматриваемых гидрогелей в различных областях народного хозяйства.

В соответствии с поставленной целью предполагалось решение следующих **задач**:

- изучение закономерностей радикальной со- и терполимеризации систем: п-ЭГМ–АК, п-ЭГМ–МАК, п-ЭГМ–АА–АК, п-ЭГМ–АА–МАК, получение данных по качественному и количественному составу синтезированных полимеров;
- исследование влияния рН среды на свойства полученных гидрогелей;
- установление влияния низкомолекулярных солей на набухание гидрогелей;

– исследование поведения гидрогелей при добавлении органических растворителей;

– изыскание областей практического применения.

Методы исследования:

В работе использованы следующие физико-химические методы: ИК-, УФ-спектроскопия, потенциометрия, сканирующая электронная микроскопия, турбидиметрия, растровая электронная микроскопия, атомно-адсорбционная спектрометрия, сканирующий зондовый микроскоп.

Научная новизна исследования.

Радикальной сополимеризацией впервые получены со- и терполимеры на основе п-ЭГМ с гидрофильными (АК, МАК) и гидрофобными (АА) мономерами. Методом УФ-спектроскопии подтвержден качественный состав п-ЭГМ, методом светорассеяния определена молекулярная масса п-ЭГМ. С применением растровой сканирующей микроскопии определен элементный состав со- и терполимеров, с использованием ИК-спектроскопии идентифицирован качественный состав и структура со- и терполимеров. Определение количества никеля в составе катализатора определяли на атомно-адсорбционном спектрометре АА 140 Varian (США). С помощью микроскопа Axioscop 40 Pol и сканирующего зондового микроскопа JSPM – 5400 (США) получены снимки поверхности полимерметаллических комплексов.

Найдены оптимальные рецептуры синтеза сополимеров с высокой степенью влагосорбирующих свойств. Методом гравиметрии исследована набухающая способность исследуемых сополимеров. Рассмотрено влияние рН среды, концентрации моно- и бивалентных солей, природы органических растворителей, температуры на гидрогели. Показано, что сополимеры проявляют высокую чувствительность к изменению параметров окружающей среды. Установлено, что бинарные сополимеры п-ЭГМ с АК и МАК относятся к типичным полиэлектролитам, терполимеры п-ЭГМ–АА–АК, п-ЭГМ–АА–МАК относятся к полиамфолитам.

Показана высокая способность сополимеров на основе п-ЭГМ с МАК и терполимеров на основе п-ЭГМ–АА–МАК сорбировать ионы металлов, значение которых сопоставима с показателями стандартного катионита КУ-2.

В Костанайской области в полевых условиях проведены испытания на влияние изучаемых гидрогелей на урожайность некоторых сортов пшеницы.

Полученные данные свидетельствуют о том, что гидрогели могут применяться в качестве недорогих и перспективных добавок в выращивании сельскохозяйственных культур.

На территории Каркаралинского государственного национального парка исследовано влияние сополимеров на основе п-ЭГМ–АК и п-ЭГМ–МАК на всхожесть, энергию прорастания и рост некоторых кустарниковых и травянистых растений. Установлено, что применение гидрогелей на жизненные процессы семян является эффективным, т.к. в большинстве исследуемых вариантов наблюдалась более высокая энергия прорастания и раннее появление всходов, что в свою очередь способствует повышению урожайности.

Теоретическая значимость исследования. Настоящая работа может способствовать развитию современной теории заряженных сеток.

Полученная в работе информация по исследованиям сополимеров на сельскохозяйственных культурах в качестве влагосорбентов может быть использована для обеспечения современных моделей движения влаги и технологий почвенного конструирования.

Практическая ценность работы. Впервые синтезированные со- и терполимеры п-ЭГМ могут найти широкое применение в промышленности, фармацевтике, медицине, сельском хозяйстве, водоочистке, нефтепереработке и т.д. в качестве сорбентов. Установленные в работе закономерности набухающего поведения полимерных гидрогелей, в частности, чувствительность сорбционных свойств к внешним воздействиям делает их перспективными для применения в различных областях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности радикальной сополимеризации п-ЭГМ с АК, МАК, АА; определение относительных активностей исследуемых сомономеров;
2. Экспериментальные данные по установлению влияния мономерного состава сополимера на параметры и свойства полимерной сетки;
3. Выбор оптимальных рецептур синтеза со-, терполимеров с высокими сорбирующими свойствами;
4. Установление основных закономерностей и особенностей поведения синтезированных гидрогелей при изменении внешних условий;

5. Результаты исследований влияния сополимеров п-ЭГМ на всхожесть, росткость и прорастание некоторых кустарниковых и травянистых растений, а также на всхожесть и урожайность зерновых культур в условиях критического земледелия.

Публикации по теме исследования. По результатам исследований диссертационной работы опубликовано в соавторстве опубликовано 10 печатных работ, в т.ч. одна статья в издании с ненулевым импакт-фактором входящим в базу Thomson Reuters три статьи в журналах, входящих в список рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, 5 работ в сборниках научных трудов международных и республиканских конференций.

Структура диссертации. Диссертация изложена на 107 страницах машинописного текста и включает введение, 3 раздела, заключение, 9 таблиц, 31 рисунок и список использованных источников из 153 наименований и приложения.