

6D060600 – «Химия» мамандығы бойынша философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертациясының
АННОТАЦИЯСЫ

КОВАЛЕВА АННА КОНСТАНТИНОВНА

**Полипропиленгликольмалеинатфталат пен кейбір винил мономерлері
негізіндегі жаңа сополимерлерді синтездеу және зерттеу**

Диссертация кейбір винил мономерлері мен полипропиленгликольмалеинатфталат негізіндегі жаңа «smart»-полимерлердің, атап айтқанда акрил, метакрил қышқылдары, акриламид, сондай-ақ олардың бірлескен терполимерленуінің қасиеттерін синтездеуге және зерттеуге арналған. Осы мақсатта радикалды со- және терполимерленудің заңдылықтарын анықтау бойынша зерттеулер жүргізілді, алынған со- және терполимерлердің ісіну қасиеттері анықталды, температура, ортаның қышқылдығы мен сілтілік деңгейі, сыртқы ерітіндіде органикалық еріткіштер мен төменмолекулалық электролиттердің болуы секілді әртүрлі факторлардың әсері зерттелді. Полипропиленгликольмалеинатфталаттың акрил және метакрил қышқылдары мен акриламид пен сополимерлерінің беткі қабатын, құрылымның кеуектілігін сканерлеуші микроскопиясы егжей-тегжейлі зерттеуге мүмкіндік берді.

Құрылымдық зерттеу әдістері ретінде гель-өткізгіш хроматографиясы, ¹H ЯМР-спектроскопия, жоғары тиімді сұйықтық хроматографиясы, Фурье-түрлендіргішті ИҚ-спектроскопиясы, сканерлік электронды микроскоп қолданылды.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Елдің өнеркәсіптік кешенінің дамуы екі бағытта жүреді: ғалымдардың жаңа әзірлемелерін енгізу, оның ішінде ерекше қасиеттері бар жаңа технологиялар мен материалдарды қолдану және оларды өзгерту арқылы басқа қасиеттер беру болып табылады.

Қазіргі әлемнің жоғары өнімділік қасиеттері бар жоғары сапалы және арзан материалдарға деген өткір қажеттілігі адам қызметінің кез-келген саласында оларды өндіру үшін шикізаттың балама көздерін белсенді іздеуге мәжбүр етеді. Осы тұрғыдан алғанда, қанықпаған полиэфирлі шайырлардың синтезі және олардың негізінде берілген іс жүзінде құнды қасиеттері бар полимерлі материалдарды алу өзекті мәселе. Өткен ғасырдың ортасынан бастап өнеркәсіптік масштабта өңделмеген күйде шығарылатын қанықпаған полиэфирлердің әртүрлі түрлері құрылымдық материалдар, шыны талшықтар ретінде өзін дәлелдеді. Басқа қанықпаған полиэфирлі шайырлар сіңіргіш заттар және полимердің коррозияға қарсы және жалынға қарсы жабыны ретінде пайдаланылды. Қазіргі уақытта қанықпаған полиэфирлі шайырларға негізделген сополимерлер барлық жерде қолданылады: олардан бамперлер, қайық корпустары, жасанды тас, үстелшелер, цистерналар, мүсіншелер, түймелер, қораптардың барлық түрлері, контейнерлер мен резервуарлар жасалады. Сондай-ақ, полиэфирлер десанттық кемелердің корпустарына,

ұшақтардың қаптамаларына, оларға қоса берілетін жоғары жүктемелері бар түрлі металл конструкцияларға арналған құрыш дайындауда қолданылады. Алайда, қанықпаған полиэфирлі шайырлардың көп функционалдылығы оларды қолданудың жаңа бағыттарын жүйелі түрде іздеуге мүмкіндік береді. Сонымен, винилді ионогенді мономерлермен қатайтылған қанықпаған полиэфирлер негізінде «smart» полимерлерді алу мүмкіндігі инновациялық бағытқа айналады. Қазіргі уақытта дәл осы «smart» –полимерлер сыртқы факторлардың өзгерістеріне мақсатты және тез жауап беру қабілетіне байланысты ең танымал әзірleme болып табылады. Осындай «сезімталдылық» полипропиленгликольмалеинатфталат пен кейбір винил мономерлері негізіндегі жаңа сополимерлерді полимерлі гельдер ретінде қолдануға мүмкіндік береді.

Диссертациялық жұмыста жүргізілген зерттеулер қанықпаған полиэфирлерін синтезі кезінде ісінген немесе коллапс күйге өту арқылы сыртқы жағдайлардың өзгеруіне жауап бере алатын «smart» полимерлерді алуға қолдану мүмкіндігін көрсетеді.

Зерттеу объектілері: п-ПГМФ-дің АҚ, МАҚ және АА-мен радикалды со- және терполимеризациясы, макромолекуладағы ықтимал құрылымдардың заңдылығы, со- және терполимерлердің құрамына, синтезделген со- және терполимерлердің сыртқы факторлардың өзгеруіне (ортаның рН мәні, температура, моно және екі валентті төмен молекулалы тұздардың және әр түрлі полярлы органикалық еріткіштердің болуы), сонымен қатар п-ПГМФ-нің стиролмен радикалды сополимерленуі, толтырғыштың қатысуымен және онсыз бастапқы қоспаның құрамына байланысты п-ПГМФ стирол ерітінділерінің қасиеттерін зерттеу.

Жұмыстың мақсаты радикалды со- және терполимерлену әдістерімен алынған кейбір винилді мономерлері бар полипропиленгликольмалеинатфталаттар негізінде жаңа сополимерлерді синтездеу, алынған со- және терполимерлердің бірқатар физика - химиялық қасиеттерін айқындау, сондай-ақ оларды «smart»-полимерлер ретінде пайдалану мүмкіндігі болып табылады.

Қойылған мақсатқа сәйкес диссертациялық жұмыста келесі міндеттер белгіленді:

– акрил және метакрил қышқылдары мен акриламидпен полипропиленгликольмалеинатфталат негізінде жаңа ионогенді со - және терполимерлер синтезі;

–п-ПГМФ–АҚ, п-ПГМФ–МАҚ және п-ПГМФ–АА радикалды со–және терполимерленудің кинетикалық параметрлерін және п-ПГМФ–АҚ–АА және п-ПГМФ–МАҚ–АА үштік жүйелерін ұсынылған үлгілердің құрамын сапалық және сандық талдау деректеріне сәйкес зерттеу;

–температуралық коэффициенті, ортаның рН мәні әр түрлі со-және терполимерлердің синтезделген үлгілерінің әрекетін, сыртқы ерітіндідегі төмен молекулалық салмағы бар полиэлектролитті немесе органикалық еріткішті зерттеу;

–полипропиленгликольмалеинатфталаттың акрил қышқылы негізіндегі синтезделген сополимерлердің практикалық қолданудың перспективалық бағыттарын іздеу;

–толтырғыштың қатысуымен және қатысуынсыз бастапқы қоспаның құрамына байланысты п-ПГМФ стирол ерітінділерінің кейбір физико-химиялық қасиеттерін зерттеу

Зерттеу жұмысының жаңалығы. Диссертациялық жұмыста алғаш рет:

– радикалды со- және терполимерлену әдісімен гидрофильді винилді мономерлер -акрил және метакрил қышқылдары мен акриламиді бар полипропиленгликольмалеинатфталат негізінде торлы құрылымның жаңа со- және терполимерлері алынды;

– радикалды со- және терполимерлену процесінің тұрақтылары мен параметрлері анықталды;

– синтезделген полимерлердің изотермиялық емес әдістері және термогравиметриялық анализ деректері бойынша изоконверсиялық әдістермен есептеулер жүргізу арқылы кинетикалық сипаттамаларын анықтады;

– синтезделген со- және терполимерлердің ісінуінің сыртқы жағдайлардың өзгеруіне тәуелділігі: ортаның рН, температура, ерітіндіде төмен молекулалы электролиттердің болуы және органикалық еріткіштердің сапасы;

– п-ПГМФ сополимерлерін АҚ-мен ылғал сорбенті ретінде ашық және жабық жер жағдайында қолдану мүмкіндігі белгіленді;

– құрылымдық мақсаттағы материалдар ретінде п-ПГМФ стирол ерітінділерінің физико-химиялық қасиеттерін зерттеу бойынша алынған, алынған полиполимерлер п-ПГМФ- ты қолдану мақсатында мәліметтер ұсынады;

Осылайша, малеин және фталъ ангидридтерін пропиленгликольмен поликонденсациялау арқылы бастапқы қанықпаған полиэфир, полипропиленгликол малейнат фталат, алынды. Алынған полиэфирдің сапалық құрамы ИК және ¹Н ЯМР спектроскопиясымен, ал молекулалық массасы турбидиметрия және гель-өткізгіштік хроматография әдісімен анықталды. Со- және терполимер радикалды сополимеризация жолымен алынды, бұл олардың ісінуін әрі қарай зерттеу MIRA 3 электронды микроскоптық суреттерін 20 кВ үдеткіш кернеуде TESCAN-дан сканерлеу арқылы жалғасын тапты, бұл алынған со- және терполимерлердің беттік морфологиясын зерттеуге мүмкіндік берді. Зерттелетін үлгілердің құрылымдарын анықтау ИҚ-спектроскопия көмегімен жүзеге асырылды. Әр түрлі факторлардың әсерін зерттеу (қоршаған ортаның температуралық коэффициенті мен рН мәндерін өзгерту, зерттелген полимер сынамаларын төмен молекулалы электролит немесе термодинамикалық «нашар» еріткіш бар ерітіндіге орналастыру) алынған со- және терполимерлердің сыртқы ортадағы шамалы өзгерістерге сезімталдығын көрсетті, бұл «интеллектуалды» санатында синтезделген полимерлерді жіктеуге мүмкіндік береді.

Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университетінің биология факультетінің қызметкерлерімен бірге жабық және ашық топырақ жағдайында алынған полипропиленгликольмалеинатфталат пен акрил қышқылы негізіндегі сополимерлерін көкөніс дақылдарын өсіру кезінде ылғал сіңіргіш ретінде қолдану бойынша бірқатар сынақтар жүргізілді. Акрил қышқылымен полипропиленгликольмалеинатфталаттың сополимерін топыраққа енгізілген сорбент ретінде пайдалану көшеттердің өнгіштігі мен кірістілігінің артуына ықпал етеді, бұл өз кезегінде, топырақта суармалы судың сақталуына, содан кейін оның шығарылуына және өсімдіктердің тамыр жүйесінің қоректенуіне байланысты.

Жұмыстың ғылыми-тәжірибелік маңызы. Диссертациялық зерттеу шеңберінде жүргізілген жұмыс бастапқы полимер-мономерлі қоспаның құрамын өзгерту арқылы қажетті қасиеттері бар «ақылды» -полимерлерді алуға мүмкіндік береді, бұл олардың практикалық қолдану салаларын анықтайды. Мәселен, мысалы, п-ПГМФ/АҚ сополимерлеріне негізделген гидрогельдерді пайдалануға болады.

Диссертациялық зерттеу жұмысының нәтижелері бойынша қорытынды:

1. Алғаш рет акрил және метакрил қышқылдары мен акриламидпен полипропиленгликольмалеинатфталат негізінде жаңа со- және терполимерлер радикалды со- және әр түрлі молярлық қатынастарда терполимерлену реакциясы арқылы алынды. Еріткіш ретінде диоксан, ал бастамашы ретінде бензой пероксиді қолданылды. Реакция 333 К температурада со-реагенттердің әр түрлі молярлық қатынастарында жүргізілді;

2. Со- және терполимерлену тұрақтыларын есептеу үшін интегралды Майо-Льюис әдісі қолданылды. п-ПГМФ жоғарыда аталған реакцияларда белсенділігі аз екендігі анықталды;

3. Алынған со- және терполимерлердің кеңістіктік өзара байланысқан құрылымы бар екендігі анықталды, өйткені алынған терполимерлер бензол, этил ацетат, диметилформаид, изопропил спирті, гексан сияқты органикалық еріткіштерде, сондай-ақ осы еріткіштердің қоспасында әр түрлі деңгейде ерімейтіні анықталды. Синтезделген терполимерлер белгілі бір мөлшерде суды сіңіру қабілетін көрсетті, яғни. олар ісінеді;

4. ЖЭСХ арқылы со-реакторлардың әр түрлі молярлық қатынастарында синтезделген АҚ, МАҚ және АА бар п-ПГМФ со- және терполимерлерінің құрамдары көрсетілген болатын. Терполимерлердің құрамы винил мономер қондырғыларымен – акрил және метакрил қышқылдарымен және акриламидпен байытудың бастапқы полимер-мономер қоспасының кез-келген қатынасында болатындығы анықталды;

5. Бастапқы полиэфирдің, сондай-ақ п-ПГМФ пен АҚ, МАҚ және АҚ негізіндегі со-және терполимерлердің қанығу дәрежелері бромид-бромат әдісімен анықталды. Зерттелген со- және терполимерлердің қанықпау

дәрежесі бастапқы қоспадағы қанықпаған полиэфир құрамының жоғарылауымен жоғарылайтындығы анықталды;

6. Синтезделген п-ПГМФ-АҚ-АА және п-ПГМФ-МАҚ-АА (моль %) терполимерлерінің ісіну дәрежесінің жоғарылауына терполимердегі бірдей типтегі винил мономер қондырғыларының (акрил және метакрил қышқылдары мен акриламидтің) мөлшерінің көбеюі ықпал ететіндігі анықталды. Полимерлі торды қалыптастыру кезінде аралық көпірлердің созылуына ықпал ететін гомополимерлену реакциясының ішінара пайда болуы туралы болжануда;

7. Алынған со- және терполимерлер құрылымы ИҚ және ^1H ЯМР спектроскопиясымен расталды;

8. Сыртқыфакторлардың (ортаның температурасы мен рН мәндерінің өзгеруі, моно және эквивалентті тұздардың және әртүрлі полярлық органикалық еріткіштердің сыртқы ерітіндіде болуы) п-ПГМФ негізінде алынған гельдердің АҚ, МАА және АА-мен әсері зерттелді. Зерттеу нәтижесінде п-ПГМФ негізінде бастапқы реактивтердің молярлық қатынастарында синтезделген АҚ-, МАА және АА-мен негізделгенсо- және терполимерлер жоғарыда аталған сыртқы факторлардың әсеріне сезімталдық танытатыны анықталды, бұл осы ядролар негізінде со- және терполимерлер синтезінің болашағы зор екендігінкөрсетті, бірақ массалық қатынаста алынады;

9. Алғаш рет п-ПГМФ негізінде АҚ, МАҚ және АА бар жаңа со- және терполимерлер радикалды со- және терполимеризацияның реакциясы арқылы массалық қатынаста әртүрлі болды. Бензоил асқын тотығы инициатор ретінде де қолданылды, реакция 333 К температурада жүргізілді;

10. Со- және терполимерлердің құрамын ЖЭСХ анықтады. Ісінудің ең жоғары дәрежесі п-ПГМФ–АҚ–АА терполимерінде 3,91:75,14:20,95 мас.% қатынасында байқалатыны анықталды, бұл 10 189,43% құрайды;

11. Электронды микроскопия, сондай-ақ ИҚ және ^1H ЯМР спектроскопиясы арқылы алынған со- және терполимерлердің құрылымы п-ПГМФ негізінде АҚ, МАҚ және АА құрылды;

12. Сыртқы факторлардың (температураның өзгеруі және ортаның рН мәндерінің ауытқуы, моно және екі валентті тұздардың жәнеәр түрлі полярлық органикалық еріткіштердің сыртқы ерітіндіде болуы) п-ПГМФ негізіндегі синтезделген гельдердің АҚ, МАҚ және АА синтезделген, әртүрлі массалар коэффициенттерінде синтезделген гельдердің күйіне әсері зерттелді;

13. Температураның өзгеруінің әсерін зерттеу барысында п-ПГМФ негізінде синтезделген гельдердің АҚ, МАҚ және АА аралас әрекеті қалыптасты. Осылайша, температураның 30–35°C дейін жоғарылауы синтезделген со- және терполимерлердің ыдырауына әкеледі. Температураның оданәрі 45°C дейін жоғарылауы, керісінше, полимерлі тордың көлемінің ұлғаюына ықпал етеді, яғни, үлгілер ісінеді;

14. Ортаның рН-ң п-ПГМФ-дің АҚ, МАҚ және АА-мен со-және терполимерлеріне әсерін зерттегенде, қышқыл орта гельдердің ыдырауына әкелетін карбоксил және мидтоптарының иондануын басатыны анықталды. Керісінше, рН-нің жоғарылауға (сілтілік ортаға) қарайығы суы полимерлі тордың көлемінің ұлғаюына, яғни зерттелген со- және терполимерлердің ісінуіне әкеледі. Бұл жағдай синтезделген қосылыстардың полиэлектролиттікгельдер екенін көрсетеді. Сондай-ақ, біз зерттеген со- және терполимерлердің барлық үлгілерінде ортаның сілтілігінің жоғарылауы мен ісіну дәрежесінің жоғарылауы байқалды, ал ісіну қисықтары рН 4–7 аралығында өзгерісті көрсетті;

15. Төмен молекулалы полиэлектролиттердің (моно- және екі валентті тұздар) қатысуының біз синтездеген гельдердің полимерлік желісінің көлеміне әсері зерттелді. Осылайша, төмен молекулалық салмағы аз тұздың концентрациясы гелдің полимерлі торының көлеміне шамалы әсер ететіндігі анықталды, ал тегіс жиырылу байқалады. Енгізілген төмен молекулалы электролит концентрациясының белгілі бір шегіне дейін жоғарылауы кенеттен күрт коллапсқа әкеледі, нәтижесінде полимерлі гель сынамасының мөлшері айтарлықтай азаяды. Ерітіндідегі моно- және екі валентті тұздардың одан әрі өсуі сополимерлердің ыдырау қисық сызығына айтарлықтай әсер етпейді. Бұл жағдайда екі валентті CaCl_2 тұзын қосқанда, 10^{-2} дәрежесінде электролит концентрациясында да п-ПГМФ пен АҚ, МАҚ және АА негізіндегі со- және терполимерлердің ыдырауы байқалады;

16. п-ПГМФ АҚ, МАҚ және АА бар негізіндегі синтезделген со-және терполимерлер сыртқы ерітіндіде органикалық еріткіштердің болуына сезімталдық танытатыны анықталды. Осылайша әртүрлі полярлықтағы органикалық еріткіштердің (ДМСО, ДМФА, этанол) біз синтездеген со- және терполимерлердің әрекетіне әсері зерттелді, нәтижесінде органикалық компоненттің сыртқы ерітіндісіндегі құрамның жоғарылауы гельдердің ыдырауына әкелетіні анықталды. Бұл жағдайда ісіну дәрежесінің органикалық еріткіштің концентрациясына тәуелділігі өте жоғары;

17. 13,93:86,07 мас. % қатынасында п-ПГМФ пен АҚ сополимерін қолдану көкөніс дақылдарының бірқатарында ылғал сіңіргіш ретінде сыналды. Жүргізілген тәжірибелер суару жиілігін 3 есе азайтуға, суармалы су көлемін екі есе азайтуға, сондай-ақ көшеттердің өлуін 3 есе азайтуға мүмкіндік берді. Осылайша, біз синтездеген сополимер ылғал сіңіргіш ретінде өзінің қасиеттерін дәлелдеді;

18. Зерттеуді жалғастыру үшін құрылымдық мақсаттағы материалдарды алу үшін п-ПГМФ стиролмен сополимерлеу жүзеге асырылды. Зерттеу барысында стиролдағы п-ПГМФ ерітінділерінің тұтқырлық сипаттамалары әр түрлі массалық коэффициенттерде, сондай – ақ оларға бор қоспасы қосылған ұқсас ерітінділерде анықталды. п-ПГМФ–Ст. компоненттерінің қатынасы бар шешім ең оңтайлы параметрлерге ие екендігі анықталды. ~70:30 мас. %.

Осылайша, полипропиленгликольмалеинатфталат акрил және метакрил қышқылдары мен акриламиді бар негізіндегі бізбен синтезделген со- және терполимерлер жақсы ылғал сіңіру қасиеттеріне ие және сыртқы факторлардың әсеріне сезімталдықты көрсетеді, бұл сыртқы жағдайларды өзгерту арқылы олардың мінез-құлқын басқаруға мүмкіндік береді, осылайша болашақта оларды өндірістің түрлі салаларында пайдалану тиімділігін арттырады. Сонымен қатар, стиролы бар п-ПГМФ сополимерлері құрылымдық қасиеттерді көрсетеді, бұл оларды құрылыс индустриясында, автомобиль және станок жасауда қолдануға үміттенуге мүмкіндік береді.

Қорғауға ұсынылатын негізгі бағыттар.

- Гидрофильді винил мономерлері - акрил және метакрил қышқылдары мен акриламидтермен полипропиленгликоль малеинатфталаттың негізіндегі сополимерлер мен терполимерлер синтезінде реагенттердің оңтайлы арақатынасын белгілеу;

- радикалды сополимеризация процесінің тұрақты және параметрлерін анықтау;

- синтезделген со және терполимерлердің ісінуінің әр түрлі сыртқы жағдайларға тәуелділігін зерттеу: ортаның рН, температура, ерітіндіде төмен молекулалы электролиттердің болуы және органикалық еріткіштердің әсері;

- п-ПГМФ сополимерлерін АА-мен ылғал сорбенті ретінде ашық және жабық жерде қолдану мүмкіндігін белгілеу;

- п-ПГМФ реагенттерінің стирол ерітінділерінің оңтайлы арақатынасын анықтау және физико-химиялық қасиеттерін құрылымдық мақсаттағы материалдар ретінде алынған полимерлерді - п-ПГМФ-Ст қолдану арқылы зерттеу.

Диссертациялық жұмыстың ҒЗЖ жоспарымен және мемлекеттік бағдарламалармен байланысы. Диссертациялық жұмыс «Полимерлердің физикалық-химиялық қасиеттерін синтездеу және зерттеу» зертханасында Академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды университетінің химиялық мәселелер ғылыми-зерттеу институтының базасында жүргізілді. Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің гранттық қаржыландыру шеңберінде № 0713/GF4 тақырыбында ғылыми-зерттеу жұмыстарын жүргізу үшін (мемлекеттік тіркеу №0115RK00932) «Жаңа ылғал сорбенттер, ион алмастырғыштар және полипропиленгликольмалеинат, полипропиленгликольмалеинатфталататы негізінде құрылыс материалдарын алу технологиясын құру».

Жұмыстың апробациясы. Диссертациялық жұмыстың негізгі ережелері Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Білім және ғылым саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған рецензияланған журналдарда (4 мақала) жарияланды және Қазақстан Республикасының халықаралық конференцияларында (2 тезис), жақын (9 тезис) және алыс шетелдерде (3 тезис) баяндалды және талқыланды.

Алынған нәтижелер мен диссертациялық жұмыстың ғылыми ережелерінің сенімділігі жоғары молекулалық қосылыстарды, соның ішінде ИК және ¹H ЯМР спектроскопиясын, жоғары өнімді сұйық хроматографияны,

турбидиметрияны, гельді өткізгіш хроматографияны, потенциометрияны, сканерлейтін электронды микроскопияны, гравиметрияны, сонымен қатар зерттеудің инструменталды әдістерін қолдануға негізделген. нәтижелерді математикалық және статистикалық өңдеуді жүзеге асыру арқылы.

Жарияланымдар. Осы диссертациялық жұмыстың негізгі ережелері Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Білім және ғылым саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған рецензияланған журналдарда ұсынылды, онда 4 мақала жарияланған. Зерттеудің өзектілігін растау үшін Thomson Reuters және Scopus мәліметтер базасына енгізілген халықаралық рецензияланған журналдарда 2 мақала жарияланды. Диссертациялық жұмыстың нәтижелері бойынша бірлескен авторлықта 14 тезис жарияланып, жақын және алыс шетелдердің халықаралық конференцияларында талқыланды және Қазақстан патенттік бюросында 1 өнертабысқа патент алынды.

Диссертация құрылымы. Диссертация жұмысы 159 бетінде ұсынылған және стандартты бөлімдерден тұрады: кіріспе, үш тарау, оның ішінде 19 кесте, 45 сурет, қорытынды, пайдаланылған әдебиеттер тізімі, 197 отандық және шетелдік авторлар және қосымша.