

АННОТАЦИЯ

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

Ковалева Анна Константиновна

Синтез и исследование новых сополимеров полипропиленгликольмалеинатфталата с некоторыми мономерами винилового ряда

Диссертационная работа посвящена синтезу и исследованию свойств новых «smart»-полимеров на основе полипропиленгликольмалеинатфталата с рядом виниловых мономеров, в частности, с акриловой, метакриловой кислотами, акриламидом, а также их совместной терполимеризации. С этой целью были проведены исследования по установлению закономерностей радикальной со- и терполимеризации, определено равновесное набухание полученных со- и терполимеров, изучено влияние различных факторов, в том числе варьирование температурой, уровнем кислотности и щелочности среды, присутствием органических растворителей и низкомолекулярных электролитов во внешнем растворе, на их поведение. Сканирующая электронная микроскопия поверхности сополимеров полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой и метакриловой кислотами и акриламидом позволила детально исследовать пористость структуры.

В качестве инструментальных методов исследования применялись гель-проникающая хроматография, ¹H ЯМР-спектроскопия, высокоэффективная жидкостная хроматография, ИК-спектроскопия с Фурье преобразователем, турбидиметрия, сканирующая электронная микроскопия.

Актуальность темы исследования. Развитие промышленного комплекса страны происходит в двух направлениях: внедрение новейших разработок ученых, включающих в себя применение новых технологий и материалов, обладающих уникальными свойствами, и придание им иных свойств путем их модификации.

Острая потребность современного мира в качественных и недорогих материалах, обладающих высокими эксплуатационными свойствами, в любой сфере деятельности человека провоцирует активный поиск альтернативных источников сырья для их изготовления. С этой точки зрения перспективным становится синтез ненасыщенных полиэфиров и получение на их основе полимерных материалов с заданными практически-ценными свойствами. Различные марки ненасыщенных полиэфиров, выпускаемые в отвержденном и неотвержденном состояниях в промышленном масштабе с середины прошлого века, хорошо зарекомендовали себя в качестве конструкционных материалов, стеклопластиков. Другие ненасыщенные полиэферы нашли применение в качестве пропитывающих веществ и

полимерных антикоррозионных и антипиреновых покрытиях древесины. В настоящее время сополимеры на основе ненасыщенных полиэфиров применяются повсеместно: из них изготавливают бампера машин, корпуса лодок, искусственный облицовочный камень, столешницы, цистерны, статуэтки, пуговицы, всевозможные ящики, контейнеры и резервуары. Используются полиэферы и при изготовлении брони для корпусов десантных судов, обшивки самолетов, в различных металлоконструкциях с прилагаемыми на них высокими нагрузками. Однако полифункциональность ненасыщенных полиэфиров позволяет осуществлять планомерный поиск новых областей их применения. Так, инновационным направлением становится возможность получения «интеллектуальных» полимеров на основе ненасыщенных полиэфиров, отвержденных виниловыми ионогенными мономерами. В настоящее время именно «smart»-полимеры являются наиболее востребованной разработкой ввиду их способности целенаправленно и быстро реагировать на изменения внешних факторов. Подобная «стимулчувствительность» позволяет применять сополимеры ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами в качестве полимерных гелей, что способно существенно расширить области их практического применения.

Проведенные же в диссертационной работе исследования указывают на возможность использования ненасыщенных полиэфиров в качестве сореагентов при синтезе «smart»-сополимеров, способных реагировать на малейшие изменения внешних условий путем перехода в набухшее, либо сколлапсированное состояние, что указывает на актуальность проведенных исследований.

Предметом исследования являются радикальная со- и терполимеризация п-ПГМФ с АК, МАК и АА, закономерность вероятностных структур в составе макромолекулы в зависимости от состава со- и терполимеров, восприимчивость синтезированных со- и терполимеров к изменениям внешних факторов (значением рН среды, температуры, присутствию моно- и бивалентных низкомолекулярных солей и органических растворителей различной полярности), а также радикальная сополимеризация п-ПГМФ со стиролом, исследование свойств стирольных растворов п-ПГМФ в зависимости от состава исходной смеси в присутствии наполнителя и без него.

Целью работы является синтез новых сополимеров на основе полипропиленгликольмалеинатфталатов с некоторыми виниловыми мономерами, полученных путем радикальной со- и терполимеризации, определение ряда физико-химических свойств полученных со- и терполимеров, а также возможность их использования в качестве «smart»-полимеров.

В соответствие с поставленной целью в диссертационной работе были обозначены следующие задачи:

– синтез новых ионогенных со- и терполимеров на основе полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой и метакриловой кислотами и акриламидом;

– исследование кинетических параметров радикальной со- и терполимеризации следующих двойных систем: п-ПГМФ–АК, п-ПГМФ–МАК и п-ПГМФ–АА и тройных систем п-ПГМФ–АК–АА и п-ПГМФ–МАК–АА согласно данным качественного и количественного анализа состава представленных образцов;

– исследование поведения синтезированных образцов со- и терполимеров при варьировании температурным фактором, значениями рН среды, низкомолекулярного полиэлектролита или органического растворителя во внешнем растворе;

– поиск перспективных направлений практического применения синтезированных сополимеров на основе полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой кислотой;

– исследование некоторых физико-химических свойств стирольных растворов п-ПГМФ в зависимости от состава исходной смеси в присутствии наполнителя и без него.

Научная новизна исследования. В диссертационной работе впервые:

– методом радикальной со- и терполимеризации получены новые со- и терполимеры сетчатой структуры на основе полипропиленгликольмалеинатфталата с гидрофильными виниловыми мономерами – акриловой и метакриловой кислотами и акриламидом;

– определены константы и параметры процесса радикальной со- и терполимеризации;

– исследованы зависимости набухания синтезированных со- и терполимеров от варьирования внешними условиями: рН среды, температуры, наличия низкомолекулярных электролитов в растворе и качества органических растворителей;

– установлена возможность применения сополимеров п-ПГМФ с АК в качестве влагосорбента в условиях открытого и закрытого грунтов;

– представлены данные по исследованию физико-химических свойств стирольных растворов п-ПГМФ с целью возможности использования полученных отвержденных сополимеров–ПГМФ–Ст. в качестве материалов конструкционного назначения.

Так, путем осуществления поликонденсации малеинового и фталевого ангидридов с пропиленгликолем был получен исходный ненасыщенный полиэфир – полипропиленгликольмалеинатфталат. Качественный состав полученного полиэфира установлен методами ИК- и ¹Н ЯМР-спектроскопии, а молекулярная масса определена методами турбидиметрии и гель-проникающей хроматографией.

Путем осуществления радикальной со- и терполимеризации получены сшитые полимеры сетчатой структуры, что подтверждено дальнейшими исследованиями их набухания, а также снимками сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 from TESCAN при ускоряющем

напряжении 20 кВ, позволившим также исследовать морфологию поверхности полученных со- и терполимеров. Идентификация структур исследуемых образцов осуществлялась посредством ИК-спектроскопии. Исследование влияния различных факторов (варьирование температурным фактором и значениями рН среды, помещение исследуемых образцов полимеров в раствор, содержащий низкомолекулярный электролит или термодинамически «плохой» растворитель) показали чувствительность полученных со- и терполимеров даже к незначительным изменениям внешней среды, что позволяет отнести синтезированные нами полимеры в разряд «интеллектуальных».

Совместно с сотрудниками биологического факультета Карагандинского университета им. академика Е.А. Букетова в условиях закрытого и открытого грунтов был проведен ряд испытаний полученных сополимеров полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой кислотой в качестве влагосорбентов при выращивании овощных культур. Установлено, что использование сополимера полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой кислотой в качестве сорбента, внесенного в грунт, способствует увеличению всхожести проростков и урожайности, что обусловлено удержанием поливочной воды в почве с последующим дозированным ее высвобождением и питанием корневой системы растений.

Научно-практическая значимость исследования. Проведенные в рамках диссертационного исследования работы позволяют получать «smart»-полимеры с заданными свойствами путем варьирования составом исходной полимер-мономерной смеси, что обуславливает области их практического применения. Так, к примеру, гидрогели на основе сополимеров п-ПГМФ с АК могут быть использованы в качестве влагосорбентов.

Выводы по результатам диссертационного исследования:

1. Впервые реакцией радикальной со- и терполимеризации в растворе при различных мольных соотношениях получены новые со- и терполимеры на основе полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой и метакриловой кислотами и акриламидом. В качестве растворителя использовали диоксан, а инициатора – перекись бензоила. Реакция проводилась при температуре 333 К при различных мольных соотношениях реагентов;

2. Интегральным методом Майо-Льюиса были рассчитаны константы со- и терполимеризации. Было установлено, что п-ПГМФ проявляет меньшую активность в вышеуказанных реакциях;

3. Установлено, что полученные со- и терполимеры имеют пространственно-сшитое строение, так как полученные терполимеры оказались нерастворимыми в таких органических растворителях, как бензол, этилацетат, диметилформамид, изопропиловый спирт, гексан, а также в смеси этих растворителей в различных отношениях. При этом синтезированные терполимеры показали способность абсорбировать определенное количество воды, т.е. они являются способными к набуханию;

4. Методом ВЭЖХ определены составы со- и терполимеров п-ПГМФ с АК, МАК и АА, синтезированных при различных мольных соотношениях

сореагентов. Установлено, что состав терполимеров при любых соотношениях исходной полимер-мономерной смеси обогащен звеньями виниловых мономеров – акриловой и метакриловой кислот и акриламида;

5. Степени насыщенности исходного полиэфира, а также со- и терполимеров на основе п-ПГМФ с АК, МАК и АА определены бромид-броматным методом. Установлено, что степень ненасыщенности исследуемых со- и терполимеров возрастает с увеличением содержания ненасыщенного полиэфира в исходной смеси;

6. Установлено, что возрастанию степени набухания синтезированных терполимеров п-ПГМФ–АК–АА и п-ПГМФ–МАК–АА (мол.%) способствует увеличение содержания в составе терполимера одностипных звеньев виниловых мономеров (звеньев акриловой и метакриловой кислот и акриламида), что дает право предположить о частичном протекании реакции гомополимеризации, способствующей удлинению промежуточных мостиков при образовании полимерной сетки;

7. Структура полученных со- и терполимеров подтверждена методами ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии;

8. Исследовано влияние внешних факторов (варьирования температурой и значениями рН среды, присутствия моно- и бивалентных солей и органических растворителей различной полярности во внешнем растворе) на поведение полученных гелей на основе п-ПГМФ с АК, МАК и АА. В результате исследования было установлено, что синтезированные при мольных соотношениях исходных реагентов со- и терполимеры на основе п-ПГМФ с АК, МАК и АА проявляют чувствительность к влиянию вышеобозначенных внешних факторов, что указало на перспективность синтеза со- и терполимеров на основе данных сореагентов, но взятых в массовых соотношениях;

9. Впервые реакцией радикальной со- и терполимеризации в массе при различных массовых соотношениях получены новые со- и терполимеры на основе п-ПГМФ с АК, МАК и АА. Также в качестве инициатора использовали перекись бензоила, а реакция проводилась при температуре 333 К;

10. Состав со- и терполимеров был определен методом ВЭЖХ. Установлено, что наибольшая степень набухания наблюдается у терполимера п-ПГМФ–АК–АА соотношения 3,91:75,14:20,95 мас.%, составляющая 10 189,43%;

11. Посредством сканирующей электронной микроскопии, а также ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии установлена структура полученных со- и терполимеров на основе п-ПГМФ с АК, МАК и АА;

12. Исследовано влияние внешних факторов (варьирования температурой и значениями рН среды, присутствия моно- и бивалентных солей и органических растворителей различной полярности во внешнем растворе) на поведение синтезированных гелей на основе п-ПГМФ с АК, МАК и АА, синтезированных при различных массовых соотношениях сореагентов;

13. В ходе исследования влияния изменения температуры установлен смешанный характер поведения синтезированных нами гелей на основе п-ПГМФ с АК, МАК и АА. Так, повышение температуры до 30–35°C приводит к коллапсу синтезированных со- и терполимеров. Дальнейшее же возрастание температуры до 45°C, напротив, способствует увеличению размеров полимерной сетки, т.е. образцы набухают;

14. При изучении влияния рН среды на со- и терполимеры п-ПГМФ с АК, МАК и АА было установлено, что кислотная среда вызывает подавление ионизации карбоксильной и амидной групп, что приводит к коллапсу гелей. Напротив, смещение рН в сторону увеличения (щелочная среда) приводит к увеличению размера полимерной сетки, то есть к набуханию исследуемых со- и терполимеров. Данное обстоятельство указывает на то, что синтезированные нами соединения являются полиэлектролитными гелями. Также у всех исследуемых нами образцов со- и терполимеров наблюдалось увеличение степени набухания при возрастании щелочности среды, при этом на кривых набухания был отмечен скачок в интервале значений рН 4–7;

15. Исследовано влияние присутствия низкомолекулярных полиэлектролитов (моно- и бивалентной солей) на размеры полимерной сетки синтезированных нами гелей. Так, установлено, что низкие концентрации низкомолекулярной соли оказывают незначительное влияние на размеры полимерной сетки геля, при этом наблюдается плавная контракция. Увеличение концентрации внесенного низкомолекулярного электролита до определенного предела приводит к резкому скачкообразному коллапсу, в результате чего размер образца полимерного геля значительно уменьшается. Дальнейшее увеличение содержания моно- и бивалентной соли в растворе не оказывает существенного влияния на ход кривых коллапса сополимеров. При этом в случае добавления бивалентной соли CaCl_2 коллапс со- и терполимеров на основе п-ПГМФ с АК, МАК и АА наблюдается уже при концентрации электролита 10^{-2} степени;

16. Установлено, что синтезированные со- и терполимеры на основе п-ПГМФ с АК, МАК и АА проявляют чувствительность к присутствию органических растворителей во внешнем растворе. Так было исследовано влияние органических растворителей различной полярности (ДМСО, ДМФА, этанол) на поведение синтезированных нами со- и терполимеров, в результате чего было установлено, что увеличение содержания во внешнем растворе органической компоненты приводит к коллапсу гелей. При этом зависимость степени набухания от концентрации органического растворителя носит экстремальный характер;

17. Опробировано использование сополимера п-ПГМФ с АК соотношения 13,93:86,07 мас.% в качестве влагосорбента на ряде овощных культур. Проведенные эксперименты позволили сократить кратность полива в 3 раза, уменьшить объемы поливочной воды в два раза, а также в 3 раза сократить отмирание проростков. Таким образом, синтезированный нами сополимер хорошо зарекомендовал себя в качестве влагосорбента;

18. Осуществлена сополимеризация п-ПГМФ со стиролом с целью получения материалов конструкционного назначения. В ходе исследования были установлены вязкостные характеристики растворов п-ПГМФ в стироле при различных массовых соотношениях сореагентов, а также аналогичных растворов с добавлением в них примеси – мела. Было установлено, что наиболее оптимальными параметрами обладает раствор с соотношением компонентов п-ПГМФ–Ст. ~70:30 мас. %.

Таким образом, синтезированные нами со- и терполимеры на основе полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой и метакриловой кислотами и акриламидом обладают хорошими влагосорбционными свойствами и проявляют чувствительность к влиянию внешних факторов, что дает возможность управлять их поведением путем изменения внешних условий, тем самым повышая эффективность их использования в различных отраслях производства в будущем. В то же время сополимеры п-ПГМФ со стиролом проявляют конструкционные свойства, что позволяет надеяться на их применение в стройиндустрии, автомобиле- и станкостроении.

Основные положения, выносимые на защиту:

- установление оптимальных соотношений сореагентов при синтезе со- и терполимеров полипропиленгликольмалеинатфталата с гидрофильными виниловыми мономерами – акриловой и метакриловой кислотами и акриламидом;
- определение константы и параметры процесса радикальной со- и терполимеризации;
- исследование зависимости набухания синтезированных со- и терполимеров от варьирования внешними условиями: рН среды, температуры, наличия низкомолекулярных электролитов в растворе и качества органических растворителей;
- установление возможности применения сополимеров п-ПГМФ с АК в качестве влагосорбента в условиях открытого и закрытого грунта;
- установление оптимального соотношения сореагентов стирольных растворов п-ПГМФ и исследование их физико-химических свойств с целью возможности использования полученных отвержденных сополимеров–ПГМФ–Ст. в качестве материалов конструкционного назначения.

Связь диссертационной работы с планом НИР и государственными программами. Диссертационная работа выполнена в лаборатории «Синтеза и исследования физико-химических свойств полимеров» на базе Научно-исследовательского института химических проблем Карагандинского университета им. академика Е.А. Букетова в рамках грантового финансирования МОН РК научно-исследовательской работы по теме №0713/ГФ4 (№ гос. регистрации 0115РК00932) «Создание технологии получения новых супервлагосорбентов, ионообменников и конструкционных материалов на основе полипропиленгликольмалеината, полипропиленгликольмалеинатфталата».

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы были опубликованы в рецензируемых журналах, рекомендованных

Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки МОН РК (4 статьи), и доложены и обсуждены на международных конференциях Республики Казахстан (2 тезиса), ближнего (9 тезисов) и дальнего (3 тезиса) зарубежья.

Основные итоги диссертационного исследования. Основные положения данной диссертационной работы были представлены в рецензируемых журналах, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки МОН РК, где были опубликованы 4 статьи. В качестве подтверждения актуальности проводимых исследований 2 статьи были опубликованы в международных рецензируемых журналах, входящих в БД Thomson Reuters и Scopus. Также в соавторстве по результатам выполнения задач диссертационной работы были опубликованы и обсуждены 14 тезисов на международных конференциях ближнего и дальнего зарубежья и получен 1 патент на изобретение в Казахстанском Патентном бюро.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 159 страницах машинописного текста и включает стандартные разделы: введение, три главы, в том числе 19 таблиц, 45 рисунков, заключение, список использованной литературы, состоящий из 197 наименований отечественных и зарубежных авторов, и приложений.