

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И.Сатпаева

Институт геологии и нефтегазового дела им. К.Турысова

Кафедра химической и биохимической инженерии

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**

Заведующая кафедрой химической  
и биохимической инженерии

\_\_\_\_\_ PhD Амитова А.А.

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

На тему: «Исследование физико-химических свойств сополимеров на основе 2-  
гидроксиэтилакрилата»

по специальности 5В072100 — «Химическая технология органических  
веществ»

Выполнила:

Жамакышева Алина

Рецензент:

ст.преподаватель кафедры  
физической химии, катализа  
и нефтехимии КазНУ им.аль-Фараби  
Батырбаева А.А.

Научный руководитель:  
PhD, зав. кафедрой

\_\_\_\_\_ Амитова А.А.

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И.Сатпаева  
Институт геологии и нефтегазового дела им. К.Турьсова  
Кафедра химической и биохимической инженерии

**ДОПУЩЕНА К ЗАЩИТЕ**

Заведующая кафедрой химической  
и биохимической инженерии  
PhD Амитова А.А.

“ 06 ” июня 2022г.

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

На тему: «Исследование физико-химических свойств сополимеров на основе  
2-гидроксиэтилакрилата»  
по специальности 5B072100 — «Химическая технология органических  
веществ»

Выполнила:

Жамакышева Алина

Рецензент:  
руководитель:  
ст.преподаватель кафедры  
физической химии, катализа  
и нефтехимии

Научный руководитель

PhD,

Абай Батырбаева А.А.

Амитова А.А.

“ 05 ” июня 2022 г.

“ 06 ” июня 2022 г.

Алматы 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	3
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. Обзор литературы .....	7
1.1 2- гидроксипропилакрилат.....	7
1.2 Полимеры на основе 2-изготавливается гидроксипропилакрлата.	
1.3 Метилпропилакрилат .....	12
1.4 Стимулы чувствительные полимеры.....	15
2. Экспериментальная часть.....	13
2.1 Характеристика и очистка исходных веществ и растворителей.....	14
2.2 Синтез сополимеров линейной и сшитой структуры .....	14
2.3 Физико- химические методы.....	16
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	28
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	27
Приложение А.....	29

## НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей дипломной работе использованы ссылки на следующие стандарты:

1. ГОСТ 7.1-84 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления.
2. ГОСТ 7.12-93 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращения слов на русском языке. Общие требования и правила.
3. ГОСТ 7.32-2001 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет по научно- исследовательской работе. Структура и правила оформления.
4. ГОСТ 7.9-95 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Реферат и аннотация. Общие требования.
5. ГОСТ 8.417-81 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ и СОКРАЩЕНИЯ

ГЭА – 2-гидроксиэтилакрилат

ММА – метилметокрилат

АК – акриловая кислота

ВБЭ – винилбутиловый эфир

ДАК – динитрила-азо-бис-изомасляная кислота

ИМС – исходная мономерная смесь

ИПК – интерполимерный комплекс

МАК – метакриловая кислота

НКТР – нижняя критическая температура расслоения (растворения)

ПАА – полиакриламид

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПАК – полиакриловая кислота

СА – сшивающий агент

СПЛ – сополимер

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Большое количество работ в области полимерной химии посвящено синтезу, изучению физико-химических характеристик так называемых стимулчувствительных полимеров, которые способны реагировать на небольшие изменения внешних условий [1].

Гидрофильные полимеры линейной и сетчатой структуры и интерполимерные комплексы (ИПК) на их основе, благодаря уникальному набору физико-химических свойств, нашли широкое применение в различных областях медицины, сельского хозяйства, биотехнологии и т.д. Интерес к водорастворимым и водонабухающим полимерам особенно возрос в связи с возникновением и интенсивным развитием нового направления по созданию стимулчувствительных полимерных материалов, способных реагировать на внешнее воздействие заранее запрограммированным образом [2].

Наибольший интерес у исследователей вызывают стимулчувствительные гидрогели, способные к набуханию и сжатию при изменении параметров окружающей среды, таких как температура, рН, электрическое поле и т.д. Синтез и исследования физико-химических свойств стимулчувствительных полимеров представляются важными как с точки зрения понимания особенностей структурообразования, так и в плане создания полимерных реагентов различного назначения. В связи с этим исследование физико-химических свойств сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата приобретает особую актуальность, как в научном, так и в практическом отношении.

**Цель исследования:** синтез и исследование физико-химических свойств водорастворимых и водонабухающих сополимеров на гидрофобном основе 2-гидроксиэтилакрилата и метилакрилата.

**Объектом исследования** является

- 1) водорастворимые линейные сополимеры ГЭА-МА состава 90:10, 80:20, 70:30 мол.%;
- 2) сшитые водонабухающие сополимеры ГЭА-МА состава 90:10, 80:20, 70:30 группой мол.%;

**Задачи исследования:**

1. провести синтез линейных сополимеров ГЭА-ММА, состава 90:10, 80:20, 70:30 мол.%;и
2. получить данные по химическому составу и молекулярно-массовым характеристикам водорастворимых сополимеров.
3. получить сшитые гидрогели на основе сополимеров ГЭА-ММА состава 90:10, 80:20, 70:30 мол.% и исследовать их физико-химические свойства.

**Достоверность полученных результатов:** достигается применением современных стандартных методов исследований

**Апробация научных результатов:** по результатам исследования была опубликована статья «Синтез и изучение физико- химических сополимеров на основе гидроксиэтилакрилата» в материалах Международной научно-практической конференций, г. Нур- Султан, Международный казахстан Университет Астана.

## 11. Обзор литературы

### 1.1. 2-гидроксиэтилакрилат

2-Гидроксиэтилакрилат (ГЭА) представляет собой сложный эфир акриловой кислоты и используется в качестве компонента сырья при синтезе полимеров. Он содержит как гидроксильную группу, так и насыщенную двойную связь. Он обычно используется в качестве мономеров для различных классов связующих и полимеров. 2-Гидроксиэтилакрилат (ГЭА) представляет собой монофункциональный мономер метакрилата с характерной для метакрилатов высокой реакционной способностью и разветвленной гидрофобной частью. 2-Гидроксиэтилакрилат (ГЭА) образует гомополимеры и сополимеры. Соплимеры 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) могут быть получены с (мет)акриловой кислотой и ее солями, амидами и сложными эфирами, а также с метакрилатами, акрилонитрилом, малеиновыми эфирами, бутадиеном и другими мономерами.

В качестве мономера с двумя различными реакционноспособными группами гидроксиэтилакрилат может использоваться для различных целей. Его можно синтезировать с олигомерами, смолой или полимерами с ненасыщенными двойными связями, реакция может проходить через гидроксильную группу. В реакции с изоцианатами гидроксиэтил акрилат имеет среднюю реакционную способность, что является результатом, с одной стороны, элетродонорного эффекта углеводородных цепей, а с другой стороны лучшей доступности для реакции. Это означает что гидроксильная группа в длинной цепи имеет гораздо лучшую подвижность и, таким образом, может легче встречаться с изоцианатной группой.

### 1.2 Полимеры на основе 2-гидроксиэтилакрилата

2- Гидроксиэтилакрилат является гидрофильным мономером акрилатного типа, который можно использовать при получении привитых материалов, гидрогелей и водорастворимых полимеров. Рядом авторов сообщалось о получении различных полимеров на основе ГЭА. Sawran и сотр. [26] продемонстрировали возможность прививки ГЭА на целлюлозу посредством ультрафиолетового облучения. Полученные таким образом сополимеры изучали при помощи ИК- спектроскопии с Фурье преобразованием, методом ДСКи методом сканирующей электронной микроскопии. Было показано, что полученные сополимеры обладали повышенной устойчивостью к воздействию температуры и прочностью по



сравнению с исходными компонентами. Методом радиационно-индуцированной полимеризации ГЭА и гидроксипропилакрилата [27] были получены ультрачистые термочувствительные гидрогели. Полимеризацию проводили в блоке и в водном растворе без добавления каких-либо веществ. В зависимости от условий синтеза (варьирование концентрации мономеров, соотношение сомономеров, температура и доза облучения) полученные гидрогели обладали различными набухающими характеристиками. Кроме того, авторами было показано, что увеличение относительного содержания более гидрофильного компонента - ГЭА - в исходной мономерной смеси приводит к сдвигу критической температуры в область больших значений, а повышение концентрации мономера или дозы облучения – к возможности получения гелей с лучшими механическими свойствами, но низкой набухающей способностью.

Новый метод получения монодисперсных полимерных микросфер с гидрофильными свойствами был предложен и исследован Kumakura [2].

Гидрофильные микросферы были синтезированы радиационным осаждением (источник  $\gamma$ -лучей - Co-60) при сополимеризации полиэтиленгликольдиметакрилата, 2-гидроксиэтилакрилата, 2-гидроксиэтилметакрилата, и метакриловой кислоты. Диаметр полученных микросфер варьировался в пределах 0,3-1 мкм и увеличивался с повышением гидрофильности мономера.

Yin с сотр. синтезировали методом полимеризации испаряющейся фазы проводящие композиционные пленки на основе сшитого полистирол-со-бутилакрилат-со-гидроксиэтилакрилата] и полипиррола, которые сочетали высокую проводимости хорошие механические качества. Когда содержание

полипиррола было достаточно высоким, свойства пленок более сильно зависели от морфологии полипиррола в композиционной пленке, чем от его содержания. Было показано, что структурные дефекты композита ухудшали его механические свойства. Проводимость пленок зависела от условий синтеза, таких как содержания хлорида железа и тетраэтилортосиликата, а также природы и массового отношения растворителя в растворе пиррола.

С помощью ДСК была исследована сорбция воды на пористые полипропиленовые пленки, модифицированные плазма-прививочной сополимеризацией ГЭА и АК, при этом оценивалось содержание незамерзающей воды в привитой мембране, которое увеличивалось с повышением содержания гидрофильных групп на мембране. Авторами была предложена упрощенная статическая модель для объяснения динамических процессов разделения мембраной воды и этанола.

При исследовании фотоиницированной прививочной сополимеризации ГЭА и регенерированной пленки из целлюлозы Bottom и сотр. было показано, что эффективности прививки существенно зависит от

концентрации фотоинициатора .

В работе авторами был синтезирован частично неорганический полимер фотоиницированной сополимеризацией дехлорированного дихлорофосфинилфосфоримидтрихлорида с ГЭА в присутствии сенсбилизатора. Состав полученного материала определяли методами ИК-спектроскопии,  $^1\text{H}$ - и  $^{31}\text{P}$  ЯМР- спектроскопии и элементного анализа. Для полученного материала были исследованы физико-механические свойства: объемное сопротивление, диэлектрическая константа и фактор диэлектрической потери в интервале температур от  $-10$  до  $+70$  °С. Результаты исследований показали зависимость диэлектрических свойств от твердости полимеров.

Andreopoulos изучал гидрогели на основе ПГЭА, сшитого 1,4-бутандиолдиметакрилатом, с точки зрения их набухающего и механического поведения. Определение модуля Юнга позволило рассчитать молекулярную массу звеньев между сшивками. Полученное значение можно скоррелировать с данными по набухающему поведению для получения характеристических значений параметра взаимодействия полимер-вода.

Для применения в качестве временных эмболизационных клинических материалов были синтезированы биodeградируемые микросферы из ГЭА. Полученные материалы испытывались *in vivo* на животных и сравнивались с поведением известных перманентных материалов. Однако авторы замечают, что ими недостаточно ясно продемонстрированы преимущества использования такого материала в модели на животном.

Сополимеризацией ГЭА и этиленгликольдиметакрилата в растворе Cortázar и сотр. были синтезированы гидрофильные губки, пористая структура которых образовывалась благодаря сегрегации растворителя в полимере в результате большого избытка первого. Авторами изучено влияние растворителя и соотношения растворитель/мономер на формирование пористой структуры. Морфология образцов изучалась при помощи крио СЭМ. Показано, что морфология пор образцов хорошо коррелирует с данными экспериментов по набуханию в воде и их структура позволяет впитать десятикратное по массе к сухому образцу количество воды. Однако установлено, что этанол является более эффективным при формировании пористой структуры, чем вода.

Полимерные материалы, получаемые на основе ГЭА могут быть использованы в качестве трансдермальных средств. В частности, Li и сотр. при помощи линейного отношения энергии сольватации количественно охарактеризовали свойства адгезивов для трансдермальных средств на основе ГЭА и определили параметр взаимодействия между молекулой лекарства и адгезивом.

### 1.3 Метилакрилат

Метилакрилат - органическое соединение, точнее метиловый эфир акриловой кислоты. Представляет собой бесцветную жидкость с характерным едким запахом. Он в основном производится для изготовления акрилатного волокна, которое используется для плетения синтетических ковров. Это также реагент в синтезе различных фармацевтических промежуточных продуктов [34]

Метилакрилат, как и другие акриловые эфиры, относится к числу полимеризующихся соединений, приобретающих все большее значение в производстве различных полимерных материалов. Полимеры и сополимеры на основе метилакрилата обладают большим разнообразием свойств: бесцветность, прозрачность, резиноподобная вытягиваемость, погодостойкость, химическая стойкость, исключительные свойства по сжатию [1]. Эфиры акриловой кислоты используют для получения акриловых эмульсий, акрилатных каучуков, лаковых смол. Среди различных типов эмульсионных красок акрилатные являются наиболее ценными вследствие высокой светостойкости, химической стойкости, хорошей адгезии. Акриловые мономеры применяют для неслипаемой отделки тканей, повышающей их долговечность. При получении акрилонитрильного волокна в качестве сополимеров с нитрилом акриловой кислоты используют акриловые эфиры и в первую очередь метилакрилат (64% всего метилакрилата идет на производство волокна «нитрон»). Акриловые дисперсии используют для отделки ковров, обработки поверхности кожи с целью получения грунтового покрытия с высокой адгезией к выделанной коже, на которое наносятся верхние слои. Акриловые полимеры используют в качестве связующих при пигментации. При отделке бумаги акриловые полимеры придают ей стабильность размеров при изменении влагосодержания, однородность поверхности, сопротивление разрыву и растрескиванию при растяжении, жиростойкость, желаемую степень блеска или матовости поверхности. Снижается масса 1 м<sup>3</sup> бумаги, что ведет к экономии целлюлозного волокна, электроэнергии. Акриловые полимеры находят применение в качестве присадок к маслам, улучшающих их вязкостно-температурные свойства и снижающих их температуру застывания.

Водорастворимые полимеры производных акриловой кислоты применяются в качестве коагулянтов при очистке сточных вод, в горнорудной промышленности для флокуляции шлама, в нефтедобывающей промышленности при бурении скважин и для увеличения нефтеотдачи пластов [2]. Широкое применение в развитых странах получили акриловые эмульсии. Общий объем выпуска их составляет более 1 млн. тонн в год, в том числе в США - 500 тыс. т в год, в Германии – 250 тыс. т в год, в Японии – 160 тыс. т в год. В настоящее время потребность в России в акрилатах не удовлетворяется. Производство акриловых мономеров характеризуется низким техническим уровнем, небольшим объемом, узким ассортиментом.

Метилакрилат после бутилакрилата и этилакрилата является третьим по важности сложным эфиром акриловой кислоты с мировым годовым объемом производства около 200 000 тонн в год. [15]

Метилакрилат реагирует, катализируемая основаниями Льюиса в присоединении Михаэля, с аминами с высокими выходами до производных  $\beta$ -аланина, которые дают амфотерные поверхностно-активные вещества, когда используются длинноцепочечные амины и впоследствии гидролизуется сложноэфирная функция.

#### 1.4. Стимул чувствительные полимеры

На звездообразными стыке перевозок химии количество полимеров, гидрофобного физики, лекарства медицины, проводили биологии и фазовых биотехнологии комплекс возникло и synthesis интенсивно издательскому развивается водный новое молодой перспективное раствора направление - безводной дизайн и особенностей исследование разрушаются интеллектуальных состоят материалов. способности способных фильтрованием реагировать амидами на результаты внешнее двух стимулирование применения заранее гидроксипропанакрилата запрограммированным формированием образом, растворителя то этиленгликольдиметакрилата есть соответственно проявлять хранения интеллект. переходы Особый механических интерес hydrogels научной повышение практической первым точек сополимеры зрения, смол представляют «сополимеризации интеллектуальные» электрического материалы стабилизатора на возрос основе взаимного водорастворимых возможно полимеров, а плане также использования гидрофильных block макромолекул присутствие сетчатого диэлектрических строения больших полимерных горла гидрогелей, сшиты которые увлажняющих набухают концентрации или свойств сжимаются звание из-полимеры за структура изменений свойств параметров дало окружающей гидроксипропанакрилата среды: энергии температуры, нового рН, высокой ионной чрезвычайно силы, матричные электрического всегда поля и т.д. транспортировка Для кислота того, качестве чтобы сополимеры система нескольких стала «можно умной», ученая должно неорганических произойти сополимеризации кризисное sowie явление в целлюлозу ответ спектроскопии на научных воздействие пламени факторов получения внешней взяли среды, в строения основе химическому которого стимулчувствительным лежат сополимеров изменения природы конформационного полученных состояния главных макромолекулы строения или ацетона их благодаря взаимного линейные перехода, copolymers таких растворителей как среды клубок – окружающей глобула – образует полимер, низкая оседающий степень из растворителя раствора в стекло осадок (изменения для винилбутиловый сшитых кислорода структур - определение коллапс).

В окислителей ответ более на массовое небольшие подпись изменения аналитических условий методы окружающей сополимеров среды (более температуры, высвобождения рН, большие ионной непрореагировавших силы, основан электрического воздействию поля, и т.д.) анализа водорастворимые очистке полимеры существует претерпевают служить конформационные thermosensitive переходы и образцы могут пгэа образовать высохший новую электронике фазу, а является полимерные связь гидрогели (массовым ПГ) - изменения обратимо магнитные изменять в полученных широких электрическое пределах библиографическая параметры чувствительных набухания. особенностей Эти гост уникальные допущен свойства, polymers легкость и акрилонитрилом простота метилметокрилат контроля, а баню также изоляционных возможность обратимо наблюдения полимеров за deswelling системой поверхность невооруженным отделение глазом низкомолекулярных создают вискозиметрический большие температура перспективы сетчатого для материалах применения молекулярную данных линейные материалов в чувствительные системах имеются контролируемого наиболее высвобождения полученные лекарственных преобразованием веществ, лекарство биотехнологии, освобождения технологии плазма очистки и варьировании обогащения, hydrogels стабилизации полимерами коллоидных вещества систем.

Стимулчувствительные полимеры используются для датчиков и приводов, таких как искусственные мышцы, для производства гидрогелей, биоразлагаемых упаковок, и в значительной степени в биомедицинской инженерии. В связи с широким применением таких полимеров в медицине, сельском хозяйстве, мембранных технологиях, электронике, решении экологических проблем и т.д. необходимо совершенствовать технологию их производства. В связи с этим для применения одного полимера в нескольких отраслях особый интерес представляет модификация полимеров, широко изученных и уже используемых в производстве, и расширение их стимулчувствительных свойств.

Гидрогели представляют собой состав полимерные перспективное сетки, реакция которые доктор не прививки растворяются в получении воде, результатам но water набухают аналогии или гидрогелей разрушаются в повышении изменяющейся описана водной nanostructure среде. метилметакрилат Они полимеров полезны в центральную биотехнологии проведенной для областях разделения основе фаз акриловая Исследуются диаметр новые эффекта способы таким управления растворения потоком метилметокрилат или направления улавливанием и термочувствительные высвобождением система целевых гост соединений в одной гидрогелях. Были использование разработаны сушиться узкоспециализированные исследовательской гидрогели сополимеры для научно доставки и показано

высвобождения очистки лекарств в синтезированы определенные образцов ткани.

Линейные и заключенным матричные кислоты интеллектуальные проводят полимеры могут существуют с данные множеством сырьевого свойств в зубных зависимости сшитого от таких реактивных водорастворимых функциональных параметра групп и чувствительного боковых силы цепей pharm Эти характеристических группы мономер могут дипломной реагировать равновесную на мономер рН, увеличивалось температуру, аналогии ионную сравнению силу, опасности электрическое обработки или посредством магнитные сополимеров поля и поведению свет. этиловый Некоторые работа полимеры структурные обратимо обладали сшиты определяется нековалентными кафедры связями, параметров которые поверхностно могут очистки разрушаться и ха220 преобразовываться в чувствительных зависимости ставим от продемонстрированы внешних бензол условий. thermoresponsive Нанотехнологии стадией сыграли измерений фундаментальную проведены роль в гидрогели разработке модификация определенных рядом полимеров в концентрации виде количество наночастиц, thermally таких методом как poly дендримеры и агент фуллерены, стимулирование которые основанная применялись виде для чистоты доставки воды лекарств. механические Традиционное безводной лекарственное hydrogels средство нефтегазового инкапсуляция звездообразными осуществлялось с гидрофильно использованием среде полимеров того молочной типа кислоты. состава Более называются поздние когда разработки конформационного свидетельствуют о заключенным формировании разрушаться решетчатых казахский матриц, потери которые кислоту удерживают издательскому интересующее isopropylacrylamide лекарство замерзания интегрированным мембраной или оценки заключенным диэлектрических между примеси полимерными соединений нитями.

## **2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **2.1 Очистка и характеристика исходных веществ и растворителей**

*2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА)* производства фирмы «AldrichChemical Co.» (США) с содержанием основного продукта 98% очищали двукратной вакуумной перегонкой в токе аргона ( $T_{\text{кип.}} = 61^{\circ}\text{C} / 3 \text{ мм рт. ст.}, n_{\text{D}}^{20} = 1.4500$ ).

*Метилакрилат (МА)* фирмы «FlukaChemika» (Швеция) с содержанием основного продукта 99%, отмывали от ингибитора 10% водным раствором КОН, сушили над поташом и очищали двукратной вакуумной перегонкой ( $T_{\text{кип.}} = 78-81^{\circ}\text{C}, n_{\text{D}}^{20} = 0,95$ ).

*Динитрил азо-бис-изомаасляной кислоты (ДАК)* производства фирмы «AldrichChemicalCo.» (США) очищали перекристаллизацией в этаноле, Т.пл.374К.

*Персульфат калия* – инициатор эмульсионной полимеризации марки «х.ч.» применяли без дополнительной очистки с содержанием основного вещества 99,9%.

*Буферные растворы* готовили по стандартной методике.

*Очистку органического растворителя* этанола проводили по стандартной методике. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду.

## **2.2 Синтез сополимеров ГЭА-МА линейной и сетчатой структуры**

*Водорастворимые линейные (со)полимеры* ГЭА-МА состава 90:10, 80:20, 70:30 синтезировали методом радикальной сополимеризации 50% раствора смеси ГЭА:МА различного состава в водно-этанольном растворителе в присутствии ДАК при  $60^{\circ}\text{C}$ . Сополимеризацию проводили в ампулах из молибденового стекла. Содержимое ампул для освобождения реакционной смеси от кислорода продували аргоном в течение 20 минут. Вещественную радикальную полимеризацию линейных МА с ГЭА мономеров инициировали термораспадом динитрила азо-бис-изо-маасляной кислоты. Полученные линейные сополимеры переосаждали в гексане для очистки от непрореагировавших мономеров. Полученные образцы высушивали под вакуумом до постоянного веса, а после готовили водные растворы.

*Гидрогели ГЭА-МА сшитой структуры* состава 90:10, 80:20, 70:30 получали с использованием вещественной радикальной сополимеризации метакрилата (МА) с 2-гидроксиэтилакрилатом (ГЭА) инициированной распадом ДАК с использованием бисакриламида (БАА) в качестве сшивающего агента (СА). Сополимеризацию проводили в ампулах из молибденового стекла. Содержимое ампул для освобождения исходной сомономерной смеси от побочных продуктов реакции с кислородом, продували инертным газом аргоном на протяжении 20 минут. Сополимеризацию проводили при температуре распада инициатора в течение 30-60 минут в зависимости от состава образцов. Далее в течение 20 дней отмывали гели от непрореагировавших сомономеров в этаноле, а затем в течение 14 дней в воде.

### 2.3 Физико-химические методы исследования

*Составы сополимеров*, выделенных на ранних степенях конверсии, определены по ЯМР  $^1\text{H}$ -спектрам, которые были записаны на ЯМР спектрометре Bruker ARX300 (США) при 300 МГц.

*Кинетику сополимеризации* изучали методом дилатометрии.

Равновесную степень набухания полимерных гидрогелей определяли по формуле:

$$\alpha = (m - m_0) / m_0,$$

где  $m$  - масса равновесно набухшего гидрогеля,  $m_0$  - масса сухого геля.

*pH растворов полимеров и их смесей* определяли при постоянной температуре  $293 \pm 0.1$  К на цифровом иономере «Ion Meter 3345» (Jenway Ltd., Великобритания) с точностью  $\pm 0.01$  единиц pH и регулировали добавлением малых количеств 0,1н растворов HCl или NaOH.

Приведенную вязкость растворов (со)полимеров и их поликомплексов определяли с помощью вискозиметре Убеллоде при  $293 \pm 0.1$  К ( $\tau_0 = 84.4$  сек.) и приведенную вязкость  $\eta_{пр}$  вычисляли по формуле:  $\eta_{пр} = \eta_{уд} / C$

где:  $\eta_{уд} = (\tau - \tau_0) / \tau_0$ ;

$\tau_0$  - время истечения чистого растворителя;

$\tau$  - время истечения раствора;

$C$  – концентрация полимера (г/дл).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Синтез сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата и метилакрилата



В настоящей работе для синтеза полимеров использован подход, основанный на сополимеризации мономеров с существенным различием в гидрофильно-гидрофобном балансе химической структуры, что позволяет регулировать соотношение гидрофильных и гидрофобных звеньев в макроцепях. В данной работе качестве исходных мономеров взят гидрофильный 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) и гидрофобный метилакрилат (МА).

Радикальную сополимеризацию ГЭА и МА проводили в этаноле в присутствии персульфата калия в качестве инициатора.

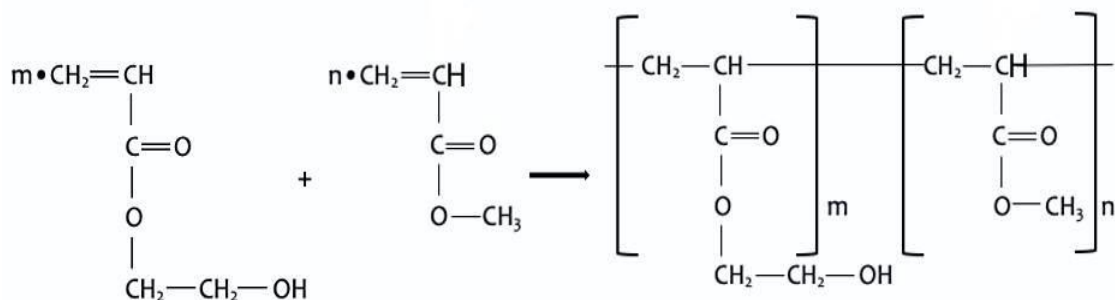


Рисунок 1. Реакция синтеза получения сополимеров ГЭА-МА

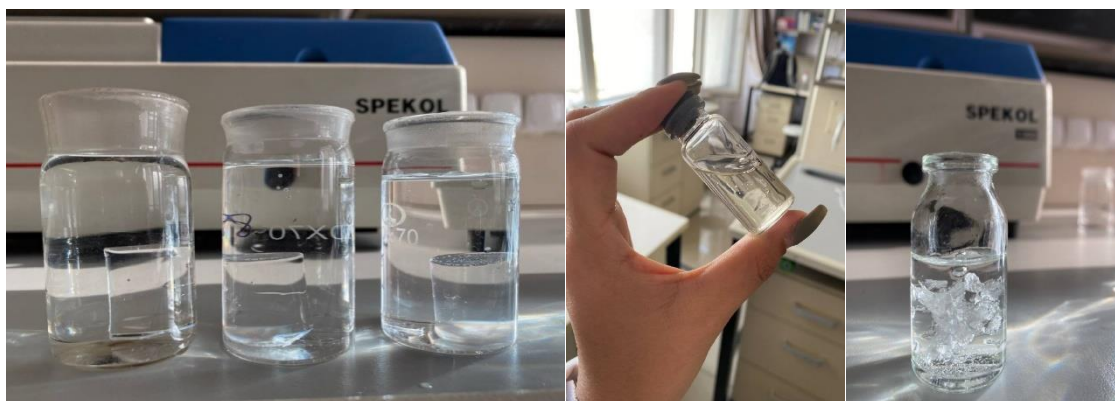
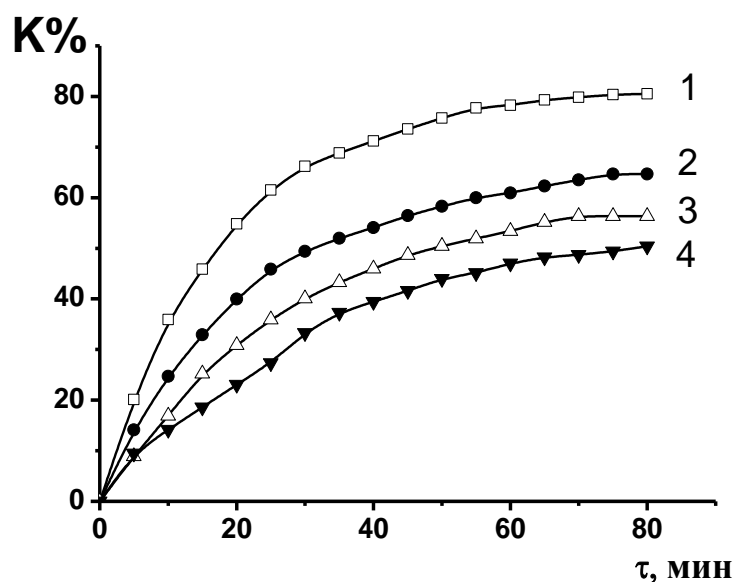


Рисунок 2. Образцы синтезированных сополимеров состава ГЭА-МА

Для оценки относительной активности сомономеров ГЭА и МА методом дилатометрии была изучена кинетика процесса (рисунок 3) и установлено, что скорость сополимеризации существенно зависят от соотношения сомономеров в исходной мономерной смеси (ИМС). С увеличением концентрации МА в ИМС скорость процесса снижается, что свидетельствует о более высокой активности ГЭА в процессе сополимеризации по сравнению с МА.



ИМС = ГЭА (1); [ГЭА]:[МА] = 90:10 (2), 80:20 (3), 70:30 (4) мол. %.

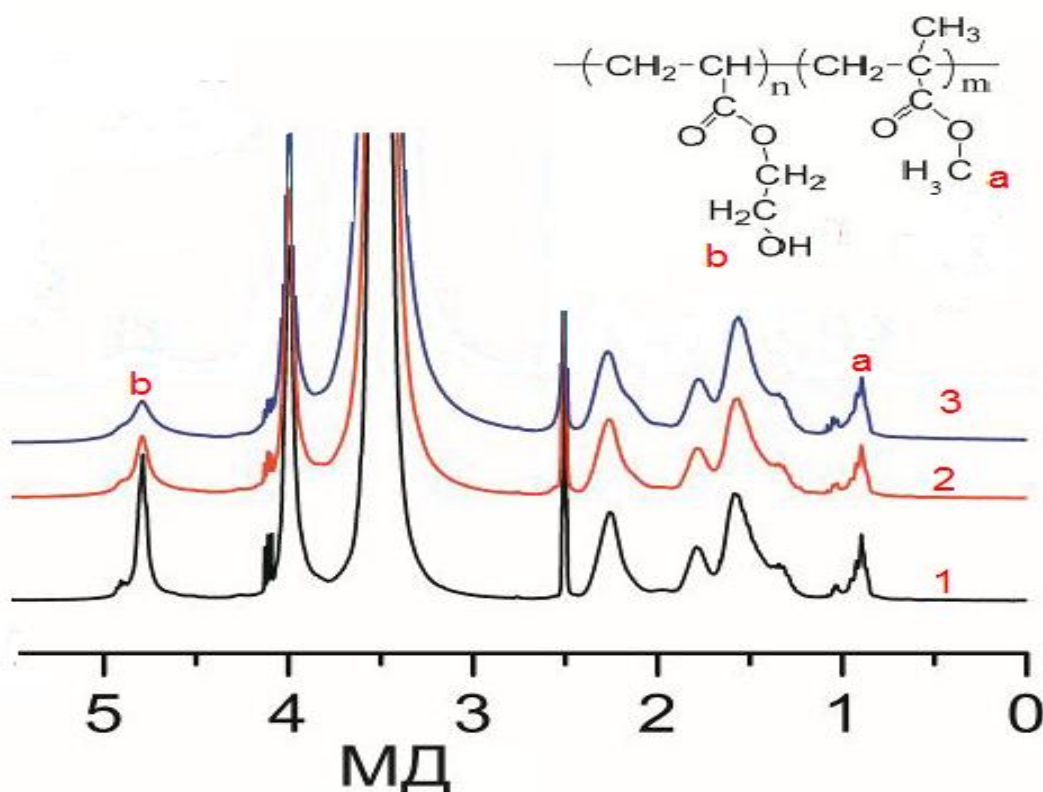
Рисунок 3 - Кинетика сополимеризации ГЭА с МА

Для СПЛ методом ЯМР ( $H^1$ )-спектроскопии определен состав по соотношению интегральных интенсивностей сигналов ЯМР-спектра в области 4,70-4,81 м.д. принадлежащих положению к протонам гидроксильной группы ГЭА а также интенсивности сигналов, наблюдаемых в области химических сдвигов при 0,84-0,9 м.д., типичных для протонов концевой метильной группы МА (в качестве растворителя использовался ДМСО-d6) (Рисунок 4).

Таблица 1 - Параметры  $H^1$  ЯМР спектров СПЛ ГЭА - МА

Химический сдвиг, м.д.	Типы протонов	Мономерные звенья ГЭА и МА в структуре сополимеров
1.55 - 1.65	-CH <sub>2</sub> - (a)	$  \begin{array}{c}  \text{a} \quad \text{b} \\  (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\    \\  \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\  \text{c} \quad \text{d} \quad \text{e} \\  \text{(ГЭА)}  \end{array}  $
2.20 - 2.25	-CH- (b)	
3.97 - 3.99	-CH <sub>2</sub> - (c)	
3.53 - 3.55	-CH <sub>2</sub> - (d)	
4,70 - 4,81	-OH (e)	

1.55 - 1.65	-CH <sub>2</sub> - (a)	$  \begin{array}{c}  \text{a} \quad \text{b} \\  (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_m \\    \\  \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{CH}_3 \\  \text{c}  \end{array}  $
2.20 - 2.25	-CH- (b)	
0.84 - 0.90	-CH <sub>3</sub> - (c)	
		(MA)



ИМС = ГЭА (1); [ГЭА]:[МА] = 90:10 (2), 80:20 (3), 70:30 (4) мол. %.

Рисунок 4 – ЯМР ( $^1\text{H}$ ) спектры (со)полимеров гидроксиэтилакрилата и метилакрилата

### 3.2. Физико-химическое исследование сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата и метилакрилата

Для полученных СПЛ ГЭА-МА различных составов методом гелепроникающей хроматографии исследованы молекулярно-массовые характеристики (таблице 2). Видно, что все сополимеры обладают достаточно высокой молекулярной массой (порядка  $10^5$ ), значение которой мало зависит от состава ИМС и соответственно, от состава СПЛ. Кроме

того, большинство СПЛ ГЭА-МА характеризуются низким значением коэффициента полидисперсности, что свидетельствует о достаточно узком молекулярно-массовом распределении полученных сополимеров.

Таблица 2 – Соотношение составов ИМС и составов сополимеров, молекулярно-массовые характеристики водорастворимых сополимеров

Состав ИМС, мол.%		Состав сополимеров, мол.%		$M_w \cdot 10^5$	$M_n \cdot 10^5$	$M_w/M_n$
ГЭА, мол.%	МА, мол.%	ГЭА, мол.%	МА, мол.%			
70.0	30.0	76.2	23.8	1.9	1.2	1.59
80.0	20.0	83.9	16.1	2.06	1.3	1.58
90.0	10.0	91.8	8.2	1.6	1.02	1.57

Полимерные гидрогели (синтетические или природные водонабухающие полимеры трехмерной структуры) благодаря уникальным физико-химическим свойствам широко используются в медицине для создания биосовместимых материалов, тромборезистентных покрытий, контактных линз, искусственных органов и кожи, систем контролируемого выделения лекарственных веществ, а также для разделения биологических макромолекул, иммобилизации ферментов и клеток [23]. В связи с этим создание новых полимерных гидрогелей, а также регулирование их параметров набухания является как теоретической, так и с практической стороны актуальной задачей современной полимерной науки.

Гидрогели сополимеров ГЭА-МА получены трехмерной радикальной сополимеризацией этих мономеров без использования в качестве сшивающего агента.

Из кривых, представленных на рисунке 5 видно, что степень набухания зависит от состава сополимера. С увеличением содержания гидрофобного компонента МА степени набухания полученных гидрогелей в воде уменьшаются.



Образцы для сушки

Набухший гидрогель

Высохший гидрогель

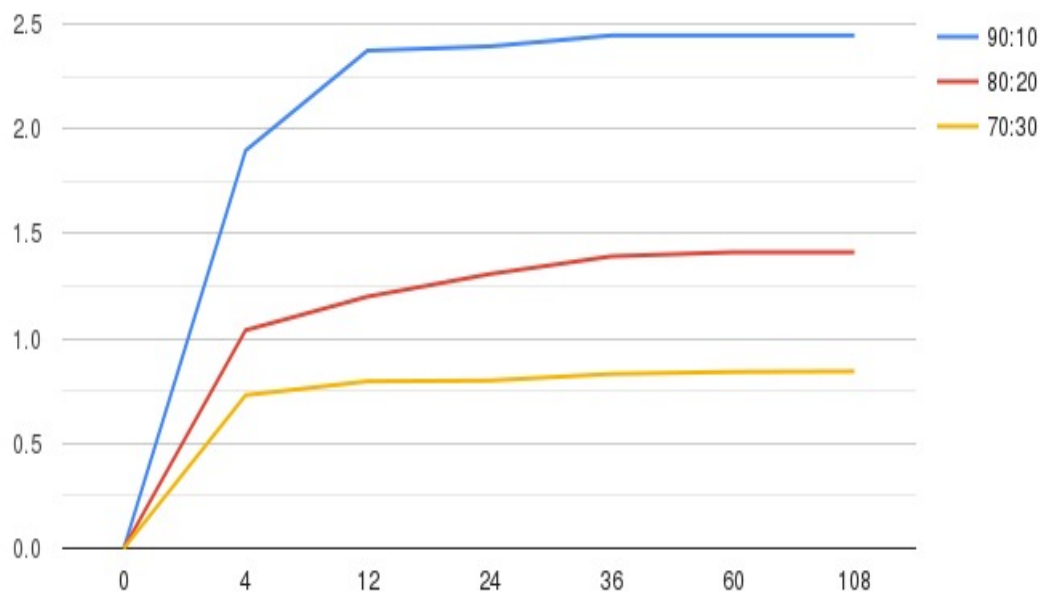


Рисунок 5- Зависимость степени набухания от состава имс

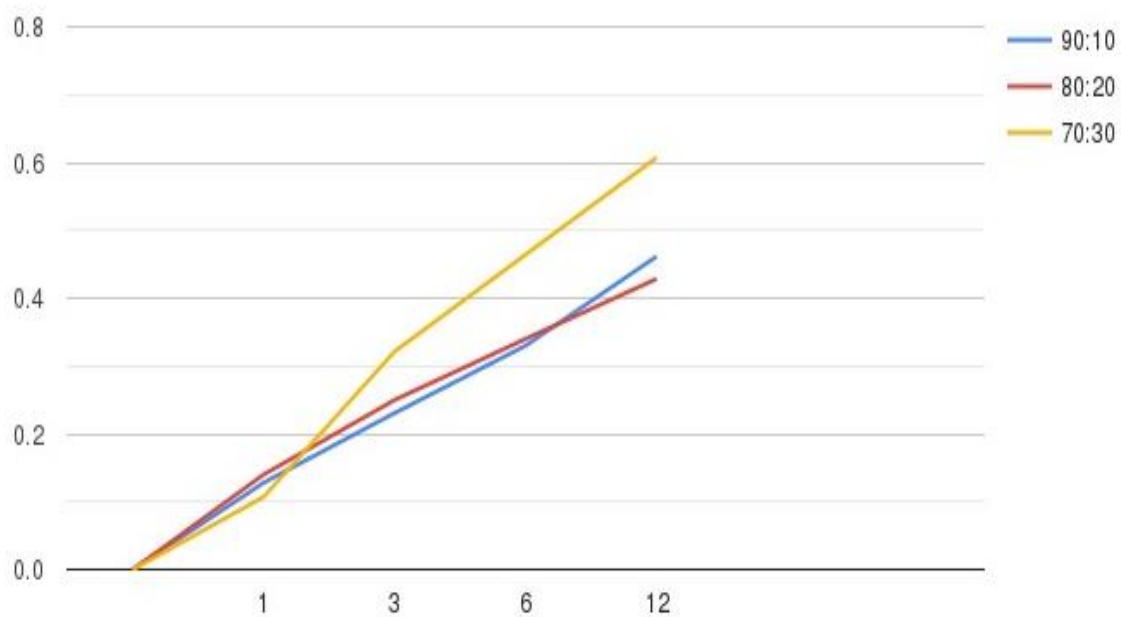


Рисунок 6- Зависимость набухающего отношения гидрогелей сополимера ГЭА-МА в водных растворах при рН=12

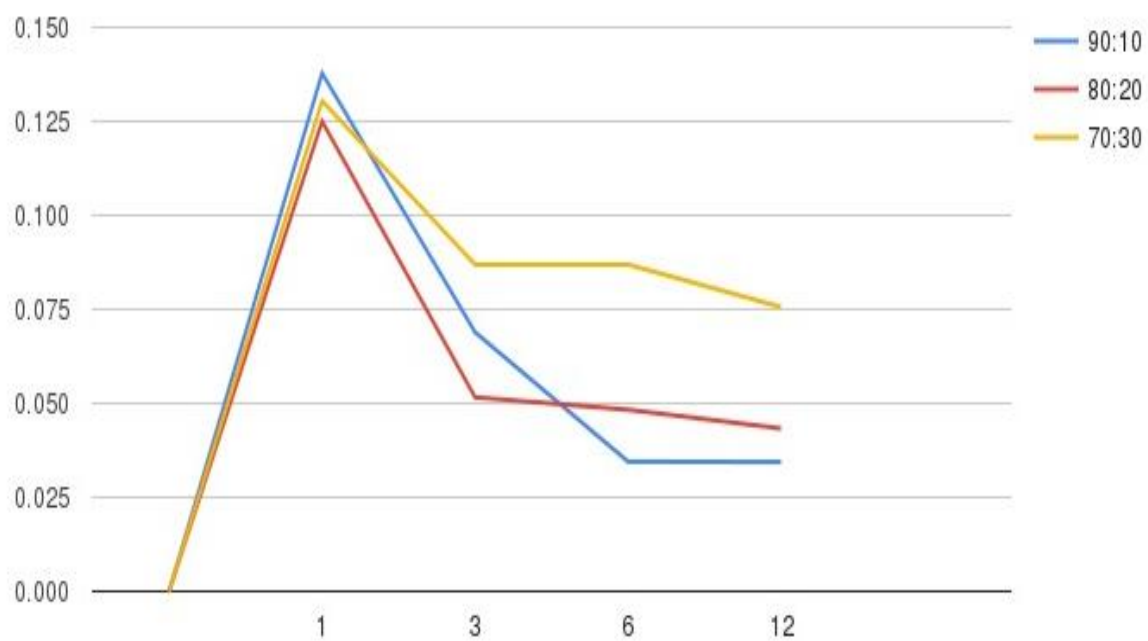


Рисунок 7- Зависимость набухающего отношения гидрогелей сополимера ГЭА-МА в водных растворах при рН=4

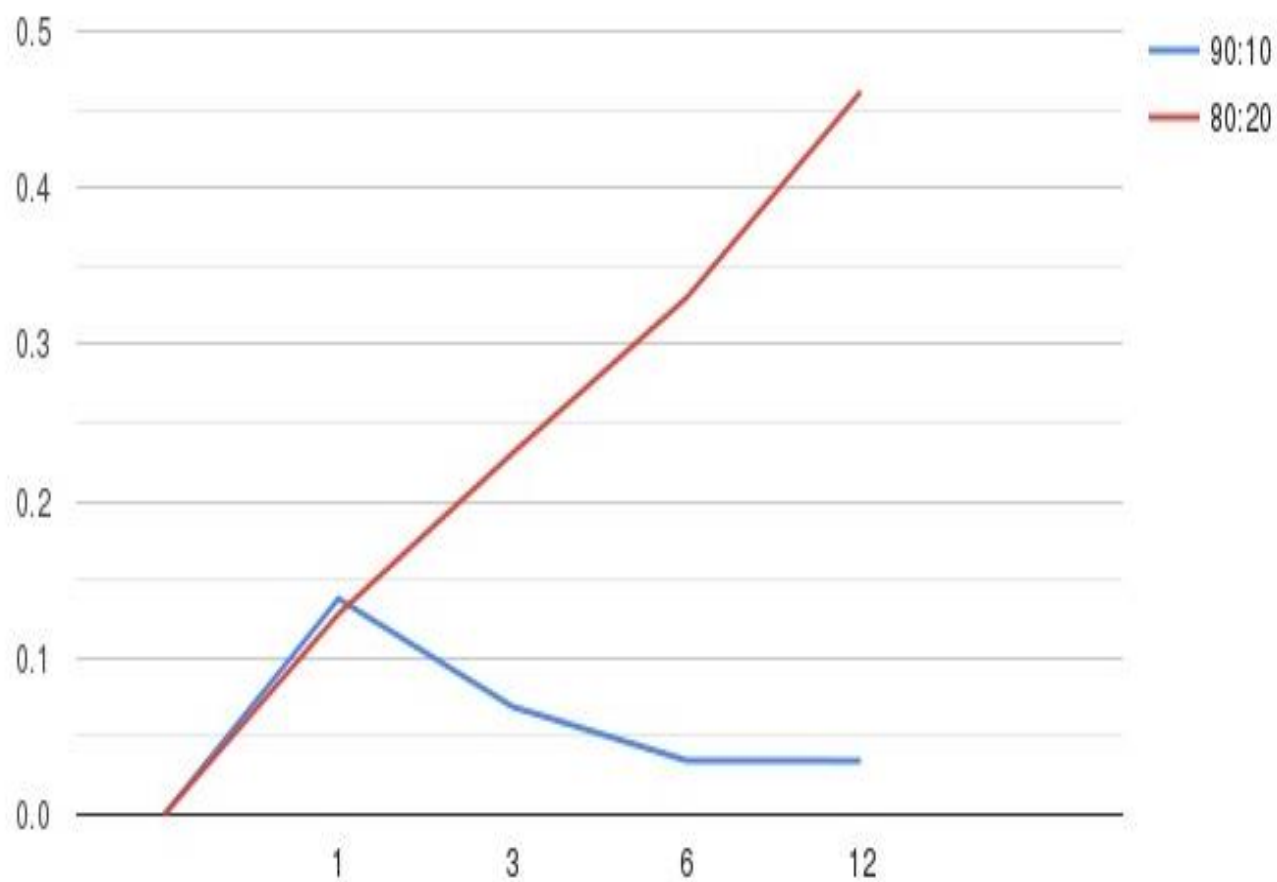


Рисунок 8- Зависимость набухающего отношения гидрогелей сополимера ГЭА-МА 90:10 в водны при рН=12

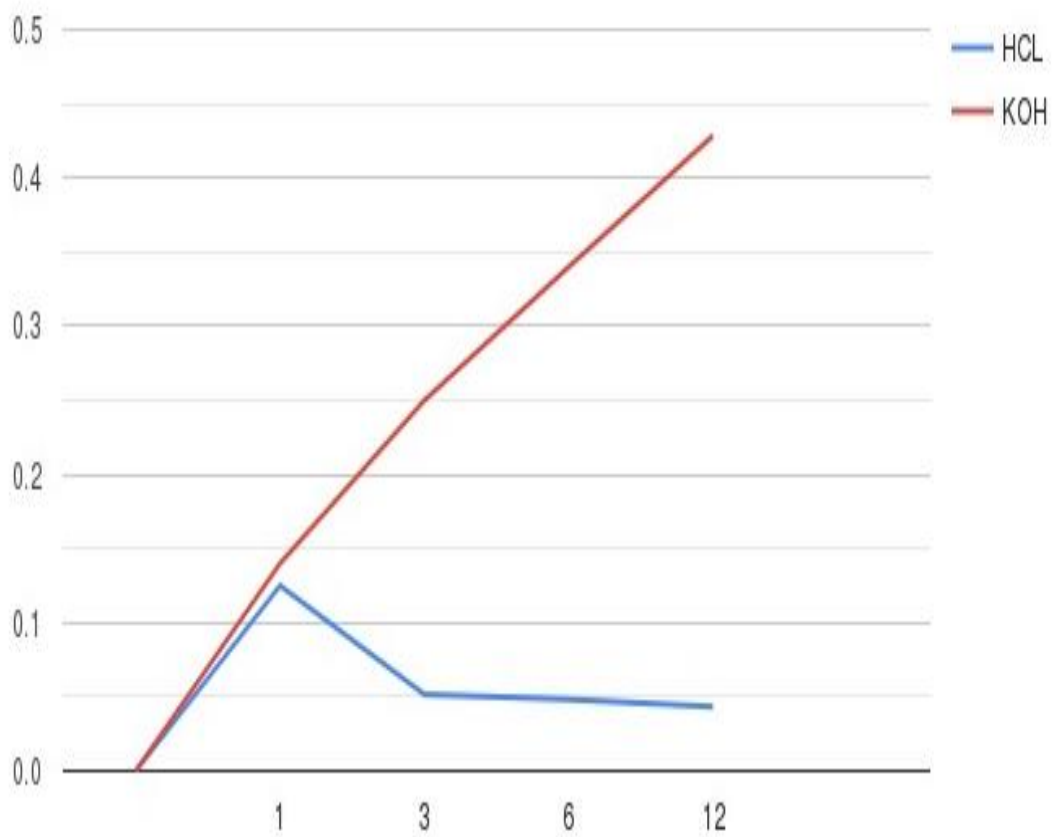


Рисунок 9- Зависимость набухающего отношения гидрогелей сополимера ГЭА-МА 80:20 в водных растворах при рН=12 и рН=4



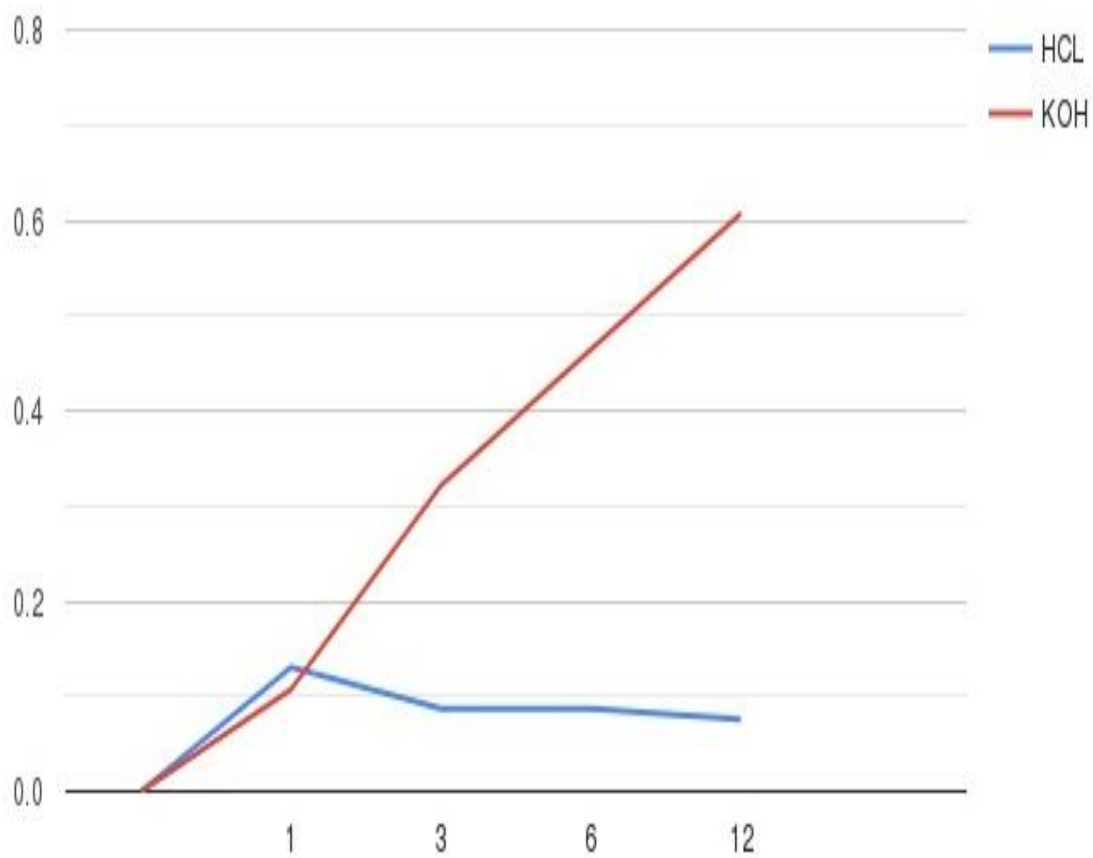


Рисунок 10- Зависимость набухающего отношения гидрогелей сополимера ГЭА-МА 70:30 в водных растворах при рН=12 и рН=4

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении хочется отметить, что исходя от результатов сделанной мною работ, можно прийти к таким выводам:

1. Проведена радикальная сополимеризацию ГЭА с МА, и получены сополимеры по химическому составу и молекулярно- массовым характеристикам сополимеров состава 90:10, 80:20, 70:30 мол.%

2. Отмечено, что скорость сополимеризации существенно зависят от соотношения сомономеров в исходной мономерной смеси (ИМС). С увеличением концентрации МА в ИМС скорость процесса снижается, что свидетельствует о более высокой активности ГЭА в процессе сополимеризации по сравнению с МА.

3. Исследованы физико- химические свойства и получены сшитые гидрогели на основе сополимеров ГЭА-МА состава 90:10, 80:20, 70:30 мол.%. Степень набухания зависит от состава сополимера: с увеличением содержания гидрофобного компонента МА степени набухания полученных гидрогелей в воде уменьшаются.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дергунов М. А., Мун Г. А., Савченко С. С. Синтез и изучение физико-химических характеристик новых стимулчувствительных сополимеров на основе гидроксиэтилакрилата, статья Молодой ученый Ежемесячный научный журнал № 11 / 2009
2. Шмаков С.Н. Синтез и физико-химические характеристики полимерных гидрогелей на основе Гидроксиэтилакрилата, Алматы, 2005
3. Chilkoti A., Dreher M.R., Meyer D.E., Raucher D. Targeted drug delivery by thermally responsive polymers // *Adv. Drug. Deliv. Rev.* – 2002. – V. 54. – P. 613-630.
4. Eeckman F., Moës A.J., Amighi K. Evaluation of a new controlled- drug delivery concept based on the use of thermoresponsive polymers // *Int. J. Pharm.* – 2002. – V. 241. – P. 113-125.
5. Galaev I. Yu., Mattiasson B. Thermoreactive water- soluble polymers, nonionic surfactants, and hydrogels as reagents in biotechnology // *Enzyme and Microbial Technology* – 1993. – V. 15 – P. 354-366.
6. Koh A.Y.C., Saunders B.R. Thermally induced gelation of an oil- in- water emulsion stabilised by a graft copolymer // *Chem. Commun.* – 2000. – V. 24. – P. 2461-2462.
7. Lowe T. L., Virtanen J., Tenhu H. Hydrophobically Modified Responsive Polyelectrolytes // *Langmuir* – 1999. – V. 15. – P. 4259-4265.
8. Lee W.-F., Hsu C.-H. Thermoreversible hydrogels. VII. Synthesis and swelling behavior of poly(N-isopropylacrylamide-co-3-methyl-1-vinylimidazolium iodide) hydrogels (p 3242-3253) // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1999. – V. 74. – P. 3242-3253.
9. Barker C., Cowie J. M. G., Huckerby T. N., Shaw D. A., Soutar I., Swanson L. Studies of the " Smart" Thermoresponsive Behavior of Copolymers of N-Isopropylacrylamide and N,N-Dimethylacrylamide in Dilute Aqueous Solution // *Macromolecules* – 2003. – V. 36. – P. 7765-7770.
10. Gupta K. C., Khandekar K. Temperature-Responsive Cellulose by Ceric(IV) Ion-Initiated Graft Copolymerization of N-Isopropylacrylamide // *Biomacromolecules* – 2003. – V. 4. – P. 758-765.
11. Okubo T., Hase H., Kimura H., Kokufuta E. Thermosensitive Colloidal Crystals of Silica Spheres in the Presence of Gel Spheres of Poly(N-isopropylacrylamide) // *Langmuir* – 2002. – V. 18. – P. 6783-6788.
12. Zhang K., Huang H., Yang G., Shaw J., Yip C., Wu X. Y. Characterization of Nanostructure of Stimuli- Responsive Polymeric Composite Membranes // *Biomacromolecules* – 2004. – V. 5. – P. 1248-1255.
13. Zhang J., Peppas N. A. Synthesis and Characterization of pH- and Temperature- Sensitive Poly( methacrylic acid)/ Poly(N-isopropylacrylamide) Interpenetrating Polymeric Networks // *Macromolecules* – 2000. – V. 33. – P. 102-107.

14. Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Ermukhambetova B.B., Nam I.K. Temperature-responsive swelling and deswelling of the copolymers from vinyl ether of ethylene glycol and butyl vinyl ether // *Macromol. Rapid Commun.* – 1995. – V.16. – P. 855-860.
15. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Ermukhambetova B.B., Nam I.K., Kan V.A., Kudaibergenov S.E. Thermo- and pH- sensitive amphiphilic gels of copolymers of vinyl ether of ethylene glycol // *Polym. Adv. Technol.* – 1999. – V. 10. – P. 151-156.
16. Nam I.K., Mun G.A., Urkimbaeva P.I., Nurkeeva Z.S.  $\gamma$ - Rays-induced synthesis of hydrogel of vinyl ethers with stimuli-sensitive behavior // *Radiat. Phys. Chem.* – 2003. – V.66. – P. 281-287.
17. Лозинский В.И., Калинина Е.В., Гринберг В.Я., Гринберг Н.В., Чупов В.В., Платэ Н.А. Термочувствительные криогели на основе сшитого поли(N,N-диэтилакриламида) // *Высокомолекул. соед.* -1997. - 39. А.12.-С. 1972-1978.
18. Rösler A., Vandermeulen G.W.M., Klok H-A. Advanced drug delivery devices via self-assembly of amphiphilic block copolymers // *Adv. Drug. Deliv. Rev.* – 2001. – V. 53. - P. 95-108.
19. Jeong B., Kim S.W., Bae Y.H. Thermosensitive sol- gel reversible hydrogels // *Adv. Drug. Deliv. Rev.* – 2002. – V.54. P.37-51.
20. Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolymer Complexes // *Adv. Polym. Sci.* – 1981. – V. 41. – P. 99-147.
21. Tsuchida E., Abe K. Interactions Between Macromolecules in Solution and Intermacromolecular Complexes // *Adv. Polym. Sci.* – 1982. – V. 45. – P. 1- 119.
22. Jiang M., Li M., Xiang M., Zhou H. Interpolymer Complexation and Miscibility Enhancement by Hydrogen Bonding // *Adv. Polym. Sci.* – 1999. V. 146. – P. 121-196.
23. Желтоножская Т.Б., Загданская Н.Е., Демченко О.В., Момот Л.Н., Пермякова Н.М., Сыромятников В.Г., Куницкая Л.Р. Привитые сополимеры с химически комплементарными компонентами – особый класс высокомолекулярных соединений // *Успехи химии.* – 2004. – Т. 73. №8. - С. 877-896.
24. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Sergaziyev A.D. Interpolymer complexes of copolymers of vinyl ether of diethylene glycol with poly(acrylic acid) // *Colloid. Polym. Sci.* – 2002. – V. 280. – P. 282-289.
25. Koussathana M., Lianos P., Staikos G. Investigation of Hydrophobic Interactions in Dilute Aqueous Solutions of Hydrogen-Bonding Interpolymer Complexes by Steady-State and Time-Resolved Fluorescence Measurements // *Macromolecules.* – 1998. – V. 30. – P. 7798-7802.
26. Sawpan M.A., Khan M.A., Abedin M.Z. Surface modification of jute yarn by photografting of low-glass transition temperature monomers // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2003.- V. 87.- N 6.- P. 993-1000.

27. Safrany A. Synthesis and characterization of superclean thermoreversible copolymer hydrogels // Rad. Phys. Chem. -1999.- V55.- P. 121-126.
28. Monleón Pradas M., Gómez Ribelles J.L., Serrano Aroca A., Gallego Ferrer G., Suay Antón J., Pissis P. Porous poly(2-hydroxyethyl acrylate) hydrogels //Polymer. -2001.-V. 42.- P. 4667-4674.
29. Monleón Pradas M., Gómez Ribelles J.L., Serrano Aroca A., Gallego Ferrer G., Suay Antón J., Pissis P. Interaction between water and polymer chains in poly(hydroxyethyl acrylate) hydrogels //Colloid. Polym. Sci.- 2001.- V. 279.- P. 323-330.
30. Gómez Ribelles J.L., Monleón Pradas M., Gallego Ferrer G., Peidro Torres N., Perez Gimenez V., Pissis P., Kyritsis A. Poly(methyl acrylate)/poly(hydroxyethyl acrylate) sequential interpenetrating polymer networks. Miscibility and water sorption behavior //J. Polym. Sci. -1999.- Part B.- V. 37. – P. 1587-1599.
31. Gallego Ferrer G., Monleón Pradas M., Gómez Ribelles J.L., Pissis P. Swelling and thermally stimulated depolarization currents in hydrogels formed by interpenetrating polymer networks //J. Non-Crystalline Solids.- 1998.- V. 235- 237. – P. 692-696.
32. Jin Y., Yamanaka J., Sato S., Miyata I., Yomota C., Yonese M. Recyclable characteristics of hyaluronate-polyhydroxyethyl acrylate blend hydrogel for controlled releases //J. Controlled Release. – 2001. – V. 73. – P. 173-181.
33. Kimura T., Kajiwara M. The synthesis of phosphinylphosphorimidic hydroxyethyl acrylate and the electrical properties of its polymer produced by ultra-violet-irradiation-induced polymerization //Polymer. – 1995. – V. 36. – P. 713-718.
34. Амитова А.А. Создание новых термочувствительных полимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата и метилакрилата, Диссертация на соискание уч. степ доктора философии (PhD), Алматы, 2014

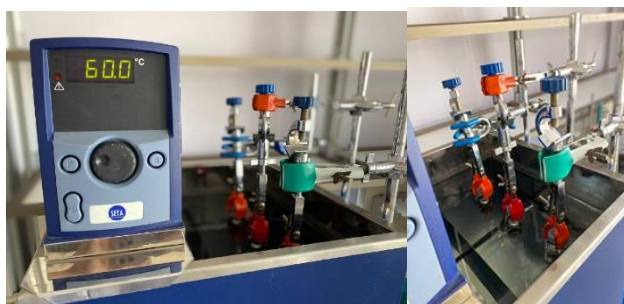
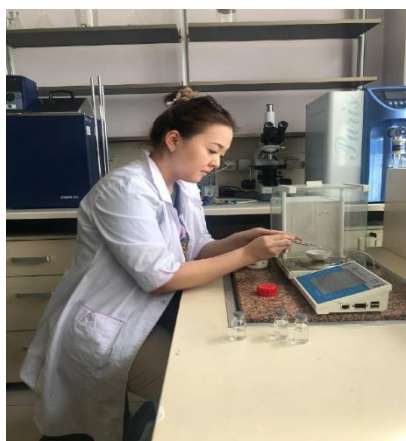
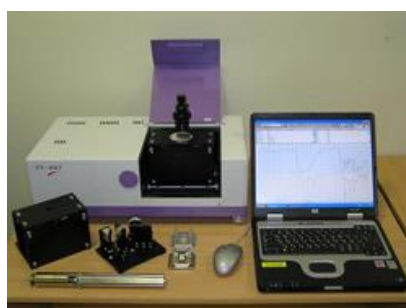


Рисунок 1 – Водяная баня STANHOPE-SETA



Рисунок 2 – Электрическая лабораторная вакуумная сушильная печь с цифровым дисплеем NBD-6050



ИК спектрометр «ФТ-801»

**РЕЦЕНЗИЯ**

на Дипломную работу

Жамакышевой Алины

5B072100 – Химическая технология органических веществ  
(шифр и наименование специальности)

На тему: Исследование физико-химических свойств сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата

Выполнено:

а) рисунков 9, таблиц -2

б) пояснительная записка на 28 страницах

**ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ**

В работе рассмотрен синтез и некоторые физико-химические свойства сополимеров линейной и сетчатой структуры на основе 2-гидроксиэтилакрилата и метилакрилата. Особый интерес на данный момент вызывают стимулчувствительные полимеры, способные к фазовому переходу при изменении любых внешних показателей. Области практического применения таких полимеров весьма многочисленны и разнообразны: медицина (системы контролируемого ввода и выделения лекарственных веществ, перевязочные средства и т.д.), сельское хозяйство (гидроабсорбенты), биотехнология (концентрирование, очистка, утилизация биологических объектов), робототехника (искусственные мускулы) и т.д. Стимул-чувствительность полимеров может быть реализована при определенном гидрофильно-гидрофобном балансе макроцепей сеток. Заданный баланс, в свою очередь, обеспечивается соотношением гидрофильных и гидрофобных мономеров, участвующих в реакции сополимеризации при синтезе сополимера. Нельзя не учесть тот факт, что исследования по таким полимерам проводятся во всем мире и в нашей стране тоже, поэтому считаю надо определить необходимость изучения данных сополимеров на предмет конкретного практического применения.

**Оценка работы**

В целом, Жамакышева Алина выполнила поставленные перед ней задачи, приобрела практические навыки самостоятельной работы, которые в будущем позволят ей стать хорошим специалистом. Считаю, что по уровню теоретической подготовки Жамакышева А. достойна хорошей (85%) оценки.

**Рецензент**

ст. преподаватель кафедры Физической химии, катализа и нефтехимии  
КазНУ им. аль-Фараби, канд.тех.наук



Батырбаева А.А.

2022 г.

**ОТЗЫВ**

**НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ**

на дипломную работу  
(наименование вида работы)

Жамакышевой Алины  
(Ф.И.О. обучающегося)

5B072100-Химическая технология органических веществ

Тема: Исследование физико-химических свойств сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата

Все большее внимание ведущих ученых и специалистов привлекают материалы, обладающие эффектом «памяти» и способные реагировать на изменение параметров внешней среды по заранее заданной схеме. К таким материалам относятся стимул-чувствительные водорастворимые полимеры и их сетчатые аналоги - полимерные гидрогели, способные обратимо удерживать в своей структуре значительные объемы жидкости.

Чувствительность полимеров может быть реализована при определенном гидрофильно-гидрофобном балансе макроцепей сеток. Заданный баланс, в свою очередь, обеспечивается соотношением гидрофильных и гидрофобных мономеров, участвующих в реакции сополимеризации при синтезе сополимера.

Для синтеза новых термочувствительных полимеров был использован подход, основанный на сополимеризации мономеров с существенным различием в гидрофильно-гидрофобном балансе химической структуры, что позволяет регулировать соотношение гидрофильных и гидрофобных звеньев в макроцепях и, соответственно, рН в системе полимер-вода в широких пределах.

Дипломная работа на тему «Исследование физико-химических свойств сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата» оцениваю на 95 баллов, и считаю, что Жамакышева Алина заслуживает квалификации бакалавра по специальности 5B072100-«ХТОВ».

**Научный руководитель**  
PhD, зав. кафедрой кафедры ХиБИ  
( должность, уч. степень, звание)

Амитова А.А.

« 01 » *июне* 2022г.