

«8D05301 – Химия» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертацияның

АННОТАЦИЯСЫ

Болатбай Абылайхан Нұрланұлы

Полиэтиленгликольфумарат және акрил қышқылы сополимерлерінің термиялық деструкция үрдісін зерттеу

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс полиэтиленгликольфумаратпен акрил қышқылы сополимерлерінің термиялық деструкциясындағы термохимиялық өзгерістердің ерекшеліктерін зерттеуге арналған. Жұмыста сополимерлердің кинетикасы мен ыдырау механизмін эксперименттік зерттеу жүргізілді.

Диссертациялық жұмыс өзектілігі. Қазіргі уақытта бірегей және құнды қасиеттері бар жаңа материалдарға тұрақты сұраныс бар. Полимерлердің термиялық ыдырау процесін жан-жақты зерттеу өнімділігі жақсартылған жаңа материалдардың дамуына әкелуі мүмкін. Термиялық деструкция механизмдерін түсіну полимерлі материалдарды кәдеге жарату және қайта өңдеу процестерін оңтайландыруға көмектеседі. Зерттеу нәтижесінде алынған мәліметтер әртүрлі салалар, медицина, ауыл шаруашылығы және т. б. үшін пайдалы болуы мүмкін.

Жаңа полимерлі заттарды (полиэфирлерді) мақсатты түрде жасау және олардың қасиеттерін болжау осы заттардың термокинетикалық сипаттамаларын болжаудың жеткілікті сенімді әдістерінсіз мүмкін емес. Болжамдар кинетикалық талдаудың жеткілікті дәл әдістері қолданылған кезде ғана сенімді бола алады. Аррениус теңдеуінің параметрлері (экспоненциалды фактор және активтену энергиясы) ерекше қызығушылық тудырады. Термиялық ыдырауды активтену энергиясының шамасы полимерлердің жоғары температураға төзімділігін сипаттайтын және термиялық ыдырау, қартаю және полимерлі материалдарды тұрақтандыру механизмдерін зерттеуде қолданылатын маңызды көрсеткіштердің бірі болып табылады. Бұл бізді термогравиметрияны (ТГ), дифференциалды термиялық талдауды (ДТА) және динамикалық сканерлеу калориметрін (ДСК) талдау деректерін пайдалана отырып, процесс жылдамдығы, конверсия дәрежесі мен температура арасындағы математикалық қатынастарды орнатуға бағытталған жұмыстар класына әкеледі. Ең оңай жолы кинетикалық триплетті - A , E_a и $f(\alpha)$ или $g(\alpha)$ бір жиынтығын сипаттау үшін жиі қолданылатын термин, анықтау болып табылады. Қатты заттардың, соның ішінде термиялық ыдырау реакцияларының қатысуымен болатын реакциялар қатты реагент пен реакция өнімінің реакция аймағының локализациясымен сипатталатын топохимиялық процестердің ерекше класына жатады.

Академик Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды университетінде, органикалық химия және полимерлер кафедрасында көптеген жылдар бойы қанықпаған полиэфир шайырларының сополимерлерінің синтездеу және қасиеттерін зерттеу бойынша зерттеулер сәтті жүргізіліп келеді, бұл жоғары

рейтингті журналдардағы көптеген басылымдарда көрінеді. Алдыңғы жұмыстарда біз қанықпаған полиэфир шайырларын бірқатар қанықпаған карбон қышқылдарымен радикалды сополимерлеу арқылы бүйірлік тізбектерде карбоксил топтары бар және қоршаған ортаның әртүрлі өзгерістеріне сезімталдықты көрсететін сополимерлерді синтездедік.

Бұл диссертациялық жұмыс бастапқы мономерлердің әртүрлі қатынасы бар полиэтиленгликольфумарат және акрил қышқылы негізіндегі сополимерлерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге бағытталған ғылыми-зерттеу жұмысының жалғасы болып табылады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты - полиэтиленгликольфумарат және акрил қышқылы негізіндегі сополимерлердің термиялық ыдырауы кезінде жүретін процестерді зерттеу, термодеструкция процестерінің кинетикасының ерекшеліктерін және олардың математикалық модельдерін тиімді есепке алу үшін әртүрлі факторлардың әсерін зерттеу.

Зерттеу міндеттері:

- синтезделген полиэтиленгликольфумарат және акрил қышқылы сополимерлерінің құрамы мен физика-химиялық қасиеттерін зерттеу;
- кинетикалық әдістер мен дифференциалды сканерлеу калориметриясын қолдана отырып, әртүрлі сұйық ортадағы сополимерлердің әрекетін болжау;
- сканерлеуші электронды микроскоптың көмегімен полимер матрицасының құрылымын қалыптастыру механизмін анықтау;
- әр түрлі құрамдағы полиэтиленгликольфумаратпен акрил қышқылы сополимерлерінің және деструкция өнімдерінің элементтік құрамын анықтау;
- Фриман-Кэррол, Ахар, Шарп-Уэнтворт сызықтық дифференциалды әдістерін және Коутс-Редферн интегралды әдісін қолдана отырып, термиялық ыдыраудың кинетикалық параметрлерін анықтау;
- сополимерлердің термиялық ыдырау процесінің кинетикалық және термодинамикалық параметрлерін кинетикалық деректерді сызықтау, изоконверсиялық әдістермен және сызықтық емес жуықтау құралдарымен анықтау;
- п-ЭГФ:АК сополимерлерінің термиялық ыдырау механизмін деструкция өнімдерін физика-химиялық талдау арқылы зерттеу;
- регрессиялық талдау әдісін қолдана отырып, сополимерлердің термиялық ыдырау процесінің кинетикалық және термодинамикалық параметрлерін анықтау;
- термиялық деструкция процесінің математикалық моделін автоматты түрде құру үшін бағдарламалық жасақтама жасау.

Зерттеу нысандары. Зерттеу нысандары ретінде үш эквимольарлық қатынаста (7,95:92,05 мол. %, 44,05:55,95 мол. %, 89,05:10,95 мол. %) синтезделген полиэтиленгликольфумарат және акрил қышқылы сополимерлері қолданылды.

Зерттеу әдістері - термогравиметриялық талдау, дифференциалды сканерлеуші калориметрия, гель-өткізгіш хроматографиясы, ядролық магниттік резонанс, сканерлеуші электронды микроскопия, инфрақызыл спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, дифференциалды кинетикалық әдістер, Коатс-

Редферн интегралды әдісі, Фридман және Флинн-Озава-Уоллдың изоконверсиялық әдістері, параметрлік емес кинетика әдісі, регрессиялық талдау әдістері, нәтижелерді статистикалық өңдеу.

Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу:

- термогравиметриялық талдаудың изотермиялық емес деректерін пайдалана отырып, алғаш рет полиэтиленгликольфумаратпен акрил қышқылы сополимерлерінің кинетикалық және термодинамикалық параметрлері анықталды. Әр түрлі әдістерді қолдану (интегралды, дифференциалды, изоконверсиялық, регрессиялық) полимерлердің ыдырау кинетикасы мен термодинамикасы туралы дәлірек және толық мәліметтер алуға мүмкіндік берді. Бұл өз кезегінде материалдардың тұрақтылығы мен беріктігін түсінуде шешуші рөл атқарады және оларды практикалық қолдану үшін маңызды.

- әртүрлі физика-химиялық талдау әдістерін қолдана отырып, полиэтиленгликольфумаратпен акрил қышқылы сополимерлерінің ыдырау механизмі алғаш рет зерттелді. Полимерлердің ыдырау механизмі ыдырау жолдары мен өнімдері туралы ақпарат береді, бұл әртүрлі салаларда экологиялық таза және функционалды материалдарды жасауға мүмкіндік береді. Жаңа биодеградацияланатын материалдарды әзірлеу және олардың қасиеттерін оңтайландыру үшін де маңызды болуы мүмкін.

- зерттеу нәтижелерін полимерлердің термиялық деструкциясының математикалық модельдерін құру алгоритмін құру үшін пайдалануға болады. Осының негізінде термогравиметриялық мәліметтерді өңдеуді жеңілдететін және тездететін кинетикалық параметрлерді есептеу процесін автоматтандыратын бағдарламалық қамтамасыз ету жасалды. Бағдарламалық қамтамасыз ету сонымен қатар зерттеулердің дәлдігі мен қайталану мүмкіндігін жақсартып алады және іргелі зерттеулер үшін де, полимер және композиттік материалдар саласындағы қолданбалы мәселелер үшін де пайдалы болуы мүмкін.

Ғылыми даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі. Жұмыс «Құрылыс және қорғаныс өнеркәсібінің қажеттіліктері үшін қанықпаған полиэфирлі шайырлар негізіндегі жаңа герметиктер мен желімдерді жасау» тақырыбы бойынша бағдарламалық-нысаналы қаржыландыру шеңберінде жүргізілді (2021-2023 гг., BR10965249-OT-23).

Теориялық және практикалық маңыздылығы. Біздің республика аумағында да, бүкіл әлемде де бар термиялық талдау әдістерін айтарлықтай оңтайландыру мүмкіндігі. Практикалық зерттеулердің оң нәтижелері әдістемеде де, полимерлі шайырлардың практикалық өндірісінде де көптеген мәселелерді шеше алады.

Термиялық талдау зерттеулері жоғары молекулалық материалдарды зерттеуде маңызды факторға айналуға айналуда. Осыған байланысты кинетикалық есептеулер үшін термиялық талдау деректерін жинау бойынша ұсыныстарды әзірлеу қажеттілігі туындайды, бұл термоанализаторлардың жақсаруына және дәл жұмыс істеуіне ықпал етеді. Бұл термограммаларды тіркеу параметрлерін және оларды кейінгі өңдеуді оңтайландыруға мүмкіндік береді. Бүгінгі таңда термиялық жабдықты өндірумен айналысатын мамандар, әдетте, жоғары

мамандандырылған әдістер мен бағдарламаларды қолданады, бұл әрқашан барлық мәселелерді шешуге мүмкіндік бермейді.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:

1. Полиэтиленгликольфумаратпен акрил қышқылы сополимерлерінің ісінуі мен термиялық тұрақтылығына әртүрлі факторлардың (температура, еріткіштердің, тұздардың болуы, әсер ету уақыты) әсері зерттелді. П-ЭГФ:АҚ 7,95: 92,05 мол. % сополимері үшін максималды ісіну дәрежесі $\alpha_{max}=305,81\%$. П-ЭГФ:АҚ 89,05:10,95 мол. % сополимері ісінгенде тұзды және тұщы суда инвариантты кинетикалық параметрлері төмен мәндерге ие болады және сополимер құрамындағы қанықпаған полиэфир шайырдың үлесі азайған сайын көтеріледі. Дифференциалды-сканерлеу калориметрия нәтижелері п-ЭГФ:АҚ 7,95:92,05 мол. % құрамының ісінген сополимерлері термиялық ыдырау кезінде (таза суда 1259,917 Дж/г және лас суда 795,441 Дж/г) жылу сіңіру арқылы су бөлетінін көрсетті.

2. Полиэтиленгликольфумаратпен акрил қышқылы сополимерлерінің термиялық ыдырау кинетикасы Ахар, Шарп-Уэнтворт және Фриман-Кэррол дифференциалды әдістерін қолдана отырып зерттелді. Осы әдістермен есептелген п-ЭГФ:АҚ 7,95:92,05 мол. % сополимері үшін инертті ортада активтену энергиясының мәндері 104~153 кДж/моль аралығында, ал п-ЭГФ:АҚ 89,05:10,95 мол. % қатынасы үшін мәндер 90~130 кДж / моль аралығында болады (ауа атмосферасында 15-20% төмен).

3. Сополимерлердің термиялық ыдырауы зерттелді және сызықтық жуықтау арқылы полиэтиленгликольфумаратпен акрил қышқылы сополимерлерінің термиялық ыдырауының кинетикалық параметрлері анықталды. 7,95:92,05 және 89,05:10,95 мол. % құрамдарымен п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің термиялық талдауы сополимерлердің термиялық деструкциясы 150-ден 550°C-қа дейін (азот атмосферасында) және 150-ден 700°C-қа дейін (ауа атмосферасында) болатынын көрсетті. Әртүрлі модельдерімен алынған активтену энергиясы шамалы өзгерді және іс жүзінде термиялық деструкция жүргізілген эксперименттік жүйеге тәуелді болмайтынын көрсетті.

4. Сызықтық емес жуықтау арқылы полиэтиленгликольфумаратпен акрил қышқылы сополимерлерінің термиялық ыдырауының термодинамикалық және кинетикалық параметрлері анықталды. Әр түрлі әдістермен алынған кинетикалық параметрлер жақсы сәйкестігін көрсетті. 7,95:92,05 мол. % құрамындағы п-ЭГФ:АҚ сополимері үшін термиялық ыдыраудың активтену энергиясының мәндері ($E_a = 204,10 \pm 1,16$ кДж/моль) 89,05:10,95 мол. % құрамындағы п-ЭГФ:АҚ сополимерімен салыстырғанда ($E_a = 199,21 \pm 11,06$ кДж/моль) жоғары болды. Сополимерлердің термиялық ыдырау механизмі зерттелді. Қосылыстардың бұзылуы су молекулаларын қуыстан, содан кейін акрил қышқылын шығарудан, сонында қанықпаған полиэфир шайырының термодеструкциясы орын алады. Жоғары температурада сополимерлердің ыдырауы негізінен полиэтиленгликольфумараттың эфирлік байланыстары арқылы жүреді, және аз мөлшерде CO₂ газы бөлінеді.

Автордың жеке үлесі - эксперименттік жұмыстарды жүргізу (синтездеу, сынама дайындау, физика-химиялық әдістермен талдау), әдеби деректерді іздеу және жалпылау, зерттеу нәтижелерін өңдеу, сондай-ақ ғылыми жетекші мен шетелдік консультанттардың қатысуымен алынған нәтижелерді талқылау.

Докторанттың әрбір жарияланымды дайындауға қосқан үлесі әдеби және ақылы іздеу жүргізу, алынған нәтижелерді түсіндіру, журналдардың редакциясымен және рецензенттермен хат алмасу, сондай-ақ келесі мақалаларда:

1. «The use of differential calculation methods for the destruction of copolymers of polyethylene glycol fumarate with the acrylic acid» <https://doi.org/10.31489/2020Ch3/4-10> - әр түрлі ортада сополимерлердің термогравиметриялық талдау жүргізуі, Фриман-Кэррол, Ахар және Шарп-Уэнтворт дифференциалды әдістерімен термиялық ыдыраудың активтену энергиясын есептеу;

2. «Integral Ways of Calculating the Destruction of Copolymers of Polyethylene Glycol Fumarate with Acrylic Acid» <https://doi.org/10.1134/S0036024421100034> - сополимерлердің термиялық талдауы, Коутс-Редферн және Киссинджер-Акахира-Сануз интегралды әдістерімен активтену энергиясын есептеу;

3. «Study of Thermal Decomposition of the Copolymer Based on Polyethylene Glycol Fumarate with Acrylic Acid» <https://doi.org/10.1155/2022/3514358> - сополимерлер синтезі, термогравиметриялық талдау жүргізу, Фридман және Киссинджер-Акахира-Сануз әдістерімен термиялық деструкцияның активтену энергиясын есептеу, инвариантты-кинетикалық параметрлер әдісімен кинетикалық параметрлерді анықтау;

4. «Kinetic parameters of thermal destruction of the copolymer of polyethylene glycol fumarate with acrylic acid in inert medium» <https://doi.org/10.15328/cb1260> - инертті ортада сополимерлерге термиялық талдау жүргізу, Фридман және Киссинджер-Акахира-Сануз әдістерімен термиялық ыдыраудың активтену энергиясын есептеу, инвариантты кинетикалық параметрлер әдісімен экспоненциалды көбейткіш пен реакция моделін анықтау;

5. «Study of thermal stability and determination of effective activation energy values during degradation of unsaturated polyester copolymers in the air atmosphere» <https://doi.org/10.31489/2022Ch1/86-91> - ауа атмосферасында сополимерлерге термогравиметриялық талдау жүргізу, изоконверсиялық әдістермен термиялық ыдыраудың активтену энергиясын есептеу;

6. «Effect of Heat Treatment on the Supramolecular Structure of Copolymers Based on Poly (propylene glycol fumarate phthalate) with Acrylic Acid» <https://doi.org/10.31489/2959-0663/2-24-9> - сополимерлер синтезі, сополимерлерге термогравиметриялық талдау жүргізу, үлгілердің пиролиз өнімдерін алу, талдаудың физика-химиялық әдістері негізінде сополимердің термиялық ыдырау механизмін сипаттау.

Жарияланымдар және жұмыстың апробациясы. Диссертация тақырыбы бойынша 6 жұмыс жарияланды, оның ішінде: Қазақстан республикасы ғылым және жоғары білім Министрлігінің ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету Комитеті ұсынған басылымдарда 4 мақала (Bulletin Of The Karaganda University, Chemical Bulletin of Kazakh National

University), Web Of Science және Scopus мәліметтер базасына кіретін халықаралық рецензияланған журналдарда 2 мақала (Russian Journal Of Physical Chemistry A 19%, Q4), (Journal Of Chemistry 66%, Q3).

Жұмыс нәтижелері халықаралық конференцияларда баяндалды: «Исследование термического разложения сополимеров полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой» Современные проблемы науки о полимерах: Узбекско-Казахский симпозиум (Ташкент, 2020); «Гель - проникающая хроматография в исследовании ненасыщенных полиэфирных смол», «Теоретическая и экспериментальная химия»: Материалы VII Международной научно-практической конференции (Караганда, 2023).

Зерттеу нәтижелері бойынша "ThermoGrav Activation Energy" ЭЕМ үшін бағдарламалық қамтамасыз ету құрылды және авторлық құқықпен қорғалатын объектілерге құқықтардың мемлекеттік тізіліміне мәліметтерді енгізу туралы куәлік алынды (№40925).

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс 141 бетте көрсетілген, 17 кесте мен 52 суретті қамтиды. Жұмыс кіріспеден, негізгі бөлімнен (әдеби шолу, практикалық бөлім, нәтижелер және оларды талқылау), қорытындыдан, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен (отандық және шетелдік авторлардың 213 жұмысы) және қосымшадан тұрады.