

## АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по образовательной программе «8D05301 – Химия»

**Болатбай Абылайхан Нұрланұлы**

### **Исследование процесса термодеструкции сополимеров полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой**

**Общая характеристика работы.** Диссертационная работа посвящена изучению особенностей термохимических превращений при термической деструкции сополимеров полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой. В работе осуществлено экспериментальное исследование кинетики и механизма разложения сополимеров.

**Актуальность диссертационной работы.** В настоящее время существует постоянный спрос на новые материалы с уникальными и ценными свойствами. Исчерпывающее изучение процесса термической деструкции полимеров может привести к разработке новых материалов с улучшенными характеристиками. Понимание механизмов термической деструкции поможет оптимизировать процессы утилизации и переработки полимерных материалов. Полученные в ходе исследования данные могут быть полезны для различных отраслей промышленности, медицины, сельского хозяйства и т.д.

Целенаправленное создание новых полимерных веществ (полиэфиров) и прогнозирование их свойств невозможно без надежных методов прогнозирования термокинетических характеристик этих веществ. Прогнозы надежны только тогда, когда используются точные методы кинетического анализа. Особый интерес представляют параметры уравнения Аррениуса (предэкспоненциальный фактор и энергия активации). Величина энергии активации термического разложения является одним из важнейших показателей, характеризующих устойчивость полимеров к воздействию высоких температур. Она используется при изучении механизмов термического разложения, старения и стабилизации полимерных материалов. Это подводит нас к классу работ, направленных на установление математических соотношений между скоростью процесса, степенью конверсии и температурой с использованием данных анализа термогравиметрии (ТГ), дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Самый простой способ заключается в определении кинетического триплета — термина, часто используемого для описания одного набора  $A$ ,  $E_a$  и  $f(\alpha)$  или  $g(\alpha)$ . Реакции с участием твёрдых веществ, включая реакции термического разложения, относятся к особому классу топохимических процессов, характеризующихся локализацией зоны реакции твёрдого реагента и продукта реакции.

В Карагандинском университете им. академика Е.А. Букетова на кафедре органической химии и полимеров на протяжении многих лет успешно проводятся исследования по синтезу и изучению свойств сополимеров

ненасыщенных полиэфирных смол, что отражено в многочисленных публикациях в высокорейтинговых журналах. Ранее мы, путем радикальной сополимеризации ненасыщенных полиэфирных смол с рядом ненасыщенных карбоновых кислот, синтезировали сополимеры, имеющие карбоксильные группы в боковых цепях и проявляющие чувствительность к различным изменениям окружающей среды.

Данная диссертационная работа является продолжением научно-исследовательской работы, направленной на изучение физико-химических свойств сополимеров на основе полиэтиленгликольфумарата и акриловой кислоты с различными соотношениями исходных мономеров.

**Цель диссертационной работы** заключается в исследовании процессов, протекающих при термическом разложении сополимеров на основе полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой, изучение влияния различных факторов для эффективного учета особенностей кинетики процессов термодеструкции и их математических моделей.

**Задачи исследования:**

- изучить состав и физико-химические свойства синтезированных сополимеров полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой;
- осуществить прогнозирование поведения сополимеров в различных жидких средах с использованием кинетических методов и дифференциально-сканирующей калориметрии;
- выявить механизм формирования структуры полимерной матрицы с помощью сканирующего электронного микроскопа;
- определить элементный состав сополимеров полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой различных составов и продуктов деструкции;
- определить кинетические параметры термического разложения с использованием линейных дифференциальных методов Фримена-Кэррола, Ахара, Шарп-Уэнтворта и интегрального метода Коутса-Редферна;
- определить кинетические и термодинамические параметры процесса термического разложения сополимеров с помощью линеаризации кинетических данных, изоконверсионными методами и средствами нелинейной аппроксимации;
- изучить механизм термического разложения сополимеров п-ЭГФ:АК путем физико-химического анализа продуктов деструкции;
- определить кинетические и термодинамические параметры процесса термического разложения сополимеров с помощью метода регрессионного анализа;
- разработать программное обеспечение для автоматического построения математической модели процесса термической деструкции.

**Объекты исследования.** В качестве объектов исследования были использованы синтезированные нами сополимеры полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой в трех эквимольных соотношениях (7,95:92,05 мол. %, 44,05:55,95 мол. %, 89,05:10,95 мол. %).

**Методы исследования** - термогравиметрический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, гель-проникающая хроматография, ядерно-магнитный резонанс, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, дифференциальные кинетические методы, интегральный метод Коатса-Редферна, изоконверсионные методы Фридмана и Флинн-Озавы-Уолла, метод непараметрической кинетики, методы регрессионного анализа, статистическая обработка результатов.

**Обоснование новизны и важности полученных результатов:**

- впервые с использованием неизотермических данных термогравиметрического анализа были определены кинетические характеристики и термодинамические параметры сополимеров полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой. Применение различных методов (интегральные, дифференциальные, изоконверсионные, регрессионные) позволили получить более точные и полные данные о кинетике и термодинамике разложения полимеров. Это, в свою очередь, играет ключевую роль в понимании стабильности и долговечности материалов, что важно для их практического применения.

- используя различные методы физико-химического анализа впервые изучен механизм распада сополимеров полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой. Механизм распада полимеров предоставляет информацию о путях и продуктах разложения, что открывают возможности для создания экологически безопасных и функциональных материалов в различных отраслях промышленности. Так же это может быть особо значимо для разработки новых биodeградируемых материалов и оптимизации их свойств.

- результаты исследования могут быть использованы для разработки алгоритма построения математических моделей при термической деструкции полимеров. На основании чего создано программное обеспечение, которое автоматизирует процесс расчета кинетических параметров, что упрощает и ускоряет обработку термогравиметрических данных. Программное обеспечение так же может повысить точность и воспроизводимость исследований, и быть полезным как для фундаментальных исследований, так и для прикладных задач в области полимерных и композиционных материалов.

**Соответствие направлениям развития науки или государственным программам.** Работа выполнена в рамках программно-целевого финансирования по теме: «Разработка новых герметиков и клеев на основе ненасыщенных полиэфирных смол для нужд строительной и оборонных отраслей» (2021-2023 гг., BR10965249-ОТ-23).

**Теоретическая и практическая значимость.** Возможность существенно оптимизировать имеющиеся методы термического анализа как на территории нашей республики, так и в остальном мире. Положительные результаты практических исследований могут решить множество проблем, как в методологии, так и в практическом производстве полимерных смол.

Исследование термического анализа становится все более важным фактором в изучении высокомолекулярных материалов. В связи с этим

возникает необходимость разработки рекомендаций по сбору данных термического анализа для кинетических расчетов, что способствует улучшению и более точной работе термоанализаторов. Это позволит оптимизировать параметры регистрации термограмм и их последующую обработку. На сегодняшний день специалисты, занимающиеся производством термического оборудования, как правило, используют узкоспециализированные методики и программы, что не всегда позволяет решить все задачи в целом.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Изучено влияние различных факторов (температура, присутствие растворителей, солей, время воздействия) на набухаемость и термическую стабильность сополимеров полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой. Максимальная степень набухания  $\alpha_{max}=305,81\%$  для сополимера п-ЭГФ:АК 7,95:92,05 мол. %. При набухании сополимера п-ЭГФ:АК 89,05:10,95 мол. % в солёной и пресной воде инвариантные кинетические параметры имеют низкие значения, и увеличиваются с уменьшением в составе сополимера доли ненасыщенной полиэфирной смолы. Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии показали, что набухшие сополимеры состава п-ЭГФ:АК 7,95:92,05 мол. % в ходе термического разложения высвобождают воду с поглощением теплоты (1259.917 Дж/г в чистой и 795.441 Дж/г в грязной воде).

2. Исследована кинетика термического разложения сополимеров полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой с помощью дифференциальных методов Ахара, Шарп-Уэнтворта и Фримена-Кэррола, по неизотермическим данным. Расчитанные данными методами значения энергии активации в инертной среде для сополимера п-ЭГФ:АК 7,95:92,05 мол. % варьируются в пределах 104~153 кДж/моль, а для соотношения п-ЭГФ:АК 89,05:10,95 мол. % значения находятся в пределах 90~130 кДж/моль (в атмосфере воздуха на 15-20% ниже).

3. Изучено термическое разложение сополимеров и определены кинетические параметры термического разложения полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой средствами линейной аппроксимации. Термический анализ сополимеров п-ЭГФ:АК с составами 7,95:92,05 и 89,05:10,95 мол. % показал, что термическая деструкция сополимеров происходит в диапазоне от 150 до 550 °С (в атмосфере азота) и от 150 до 700 °С (в атмосфере воздуха). Полученное различными моделями энергии активации меняется незначительно и практически не зависит от экспериментальной системы, в которой проводилась термическая деструкция.

4. Определены термодинамические и кинетические параметры термического разложения сополимеров полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой с помощью нелинейной аппроксимации. Кинетические параметры, полученные различными методами, показали хорошую сходимость. Значения энергии активации термического разложения для сополимера п-ЭГФ:АК с составом 7,95:92,05 мол. % ( $E_a = 204,10 \pm 1,16$  кДж/моль) оказались выше по сравнению с сополимером п-ЭГФ:АК состава 89,05:10,95 мол. % ( $E_a = 199,21 \pm 11,06$  кДж/моль). Изучен механизм термического распада сополимеров. Разрушение соединений начинается с удаления молекул воды из полости, затем

акриловой кислоты, после этого происходит термодеструкция ненасыщенной полиэфирной смолы. Деструкция сополимеров при высоких температурах протекает преимущественно по эфирным связям полиэтиленгликольфумарата, при этом в незначительном количестве выделяется  $\text{CO}_2$ .

**Личный вклад автора** – это проведение экспериментальных работ (синтез, пробоподготовка, анализ физико-химическими методами), поиск и обобщение литературных данных, обработка результатов исследования, а также обсуждение полученных результатов с участием научного руководителя и зарубежных консультантов.

Вкладом докторанта в подготовку каждой публикации является проведение литературного и патеного поиска, интерпретация полученных результатов, переписка с редакцией журналов и рецензентами, так же в следующих статьях:

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> - проведение термогравиметрического анализа сополимеров в различных средах, расчёт энергии активации термического разложения дифференциальными методами Фримена-Кэррола, Ахара и Шарпа-Уэнтворта;

2. «Integral Ways of Calculating the Destruction of Copolymers of Polyethylene Glycol Fumarate with Acrylic Acid» <https://doi.org/10.1134/S0036024421100034> - термический анализ сополимеров, расчет энергии активации интегральными методами Коутса-Редферна и Киссинджера-Акахиры-Сануза;

3. «Study of Thermal Decomposition of the Copolymer Based on Polyethylene Glycol Fumarate with Acrylic Acid» <https://doi.org/10.1155/2022/3514358> - синтез сополимеров, проведение термогравиметрического анализа, расчёт энергии активации термической деструкции методами Фридмана и Киссинджера-Акахиры-Сануза; определение кинетических параметров методом инвариантных-кинетических параметров;

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> - проведение термического анализа сополимеров в инертной среде, расчёт энергии активации термического разложения методами Фридмана и Киссенджера-Акахиры-Сануза, определение предэкспоненциального множителя и модели реакции методом инвариантных кинетических параметров;

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> - проведение термогравиметрического анализа сополимеров в среде воздуха, расчёт энергии активации термического разложения изоконверсионными методами;

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> - синтез сополимеров, проведение термогравиметрического анализа сополимеров, получение продуктов пиролиза

образцов, описание механизма термического распада сополимера на основе физико-химических методов анализа.

**Публикации и апробация работы.** По теме диссертации опубликовано 6 работ, в том числе: 4 статьи в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерство науки и высшего образования Республики Казахстан (Bulletin of the Karaganda University, Chemical Bulletin of Kazakh National University), 2 статьи в международных рецензируемых журналах, входящий в базы данных Web of Science и Scopus (Russian Journal of Physical Chemistry A 19%, Q<sub>4</sub>), (Journal of Chemistry 66%, Q<sub>3</sub>).

Результаты работы докладывались на международных конференциях: «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).

По результатам исследования была создана программное обеспечение для ЭВМ «ThermoGrav Activation Energy» и получено свидетельство о внесении сведений в государственный реестр прав на объекты, охраняемые авторским правом (№ 40925).

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 141 страницах, включает 17 таблиц и 52 рисунка. Работа состоит из введения, основной части (литературный обзор, практическая часть, результаты и их обсуждение), заключения, списка использованных источников (213 работ отечественных и зарубежных авторов) и приложения.