

## АННОТАЦИЯ

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

**Жуманазарова Газиза Мустафаевна**

### **Контролируемая RAFT-сополимеризация полипропиленгликольфумаратфталатов с виниловыми мономерами: синтез, структура и свойства**

Диссертационная работа посвящена синтезу новых сополимеров полипропиленгликольфумаратфталата различной молекулярной массы с акриловой и метакриловой кислотами, исследованию возможности управления реакцией радикальной сополимеризации путем введения в реакционную смесь RAFT-агента с целью получения сополимеров как сетчатой, так и линейной структуры, и варьирования их процентным выходом в зависимости от концентрации RAFT-агента.

Индустриализация страны включает в себя различные подходы, в том числе интенсификацию развития промышленного комплекса внедрение Казахстана, применение новых технологий и материалов, обладающих уникальными свойствами, и придание им иных свойств путем их модификации.

Индустриальное развитие современного мира постоянно сталкивается с проблемой использования качественных и недорогих материалов, обладающих высокими эксплуатационными свойствами, что предопределяет актуальность поиска и разработки альтернативных источников сырья для их производства. С этой точки зрения перспективным направлением является синтез как исходных сореагентов – ненасыщенных полиэфиров различного состава, так и получение на их основе полимерных материалов, обладающих практически-ценными эксплуатационными свойствами. Ввиду полифункциональности ненасыщенных полиэфиров, они применяются в различных отраслях деятельности человека. В частности, в промышленных масштабах полиэферы изготавливаются для стройиндустрии, где они применяются в качестве армированных и неармированных конструкционных материалов и стеклопластиков. Ряд ненасыщенных полиэфиров применяется в качестве пропитывающих веществ, а также полимерных покрытий древесины с антикоррозионными и антипиреновыми свойствами. В настоящее время потребность и, соответственно, спрос на изделия, изготовленные из ненасыщенных полиэфиров, ежегодно возрастает. Так, на их основе изготавливают как материалы специального назначения, применяемые в строительстве, машино- и приборостроении, в том числе бампера машин, корпуса лодок, искусственный облицовочный камень, столешницы, так и общего назначения, в том числе цистерны, пуговицы, всевозможные ящики, контейнеры и резервуары, декоративные статуэтки и т.п. Также к материалам спецназначения относится изготовление на основе ненасыщенных полиэфиров брони для корпусов десантных судов, обшивки самолетов, в различных металлоконструкциях с прилагаемыми на них высокими механическими

нагрузками. При этом ввиду их полифункциональности имеется возможность к проведению планомерного поиска новых областей применения ненасыщенных полиэфиров. Так, инновационным направлением в области высокомолекулярных соединений, направленных на решение конкретных практических задач, является возможность получения

«интеллектуальных» («smart») полимеров на основе отвержденных виниловыми мономерами ненасыщенных полиэфиров. При этом ионогенная природа винилового мономера придает конечному продукту способность к сорбированию в себя воды. В настоящее время «smart»-полимерам отводится одна из ведущих ролей в современных практически значимых разработках ввиду их способности целенаправленно и быстро реагировать даже на незначительные изменения внешних факторов. Обладание же свойством

«стимулчувствительности» указывает на возможность применения сополимеров ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами в качестве полимерных гелей, что значительно расширяет 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.

В свою очередь, сополимеры линейного строения могут найти применение в качестве сорбентов, используемых при очистке сточных и промышленных вод.

**Целью работы является** синтез новых сополимеров на основе полипропиленгликольфумаратфталата различной молекулярной массы с акриловой и метакриловой кислотами, изучению физико-химических свойств полученных сополимеров, исследованию возможности управления реакцией радикальной сополимеризации путем введения в реакционную смесь RAFT-агента с целью получения сополимеров как сетчатой, так и линейной структуры, и варьирования их процентным выходом в зависимости от концентрации RAFT-агента.

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

- синтез ненасыщенного полиэфира – полипропиленгликольфумаратфталата различной молекулярной массы;
- получение новых ионогенных сополимеров на основе полипропиленгликольфумаратфталата с акриловой и метакриловой кислотами;
- исследование кинетических параметров радикальной сополимеризации двойных систем п-ПГФФ–АК и п-ПГФФ–МАК согласно данным качественного и количественного анализа состава представленных образцов;
- исследование влияния внешних факторов на поведение синтезированных образцов сополимеров;
- проведение реакции радикальной сополимеризации в присутствии RAFT- агента;
- исследование свойств полученных сополимеров сетчатого и линейного строения;

– поиск перспективных направлений практического применения синтезированных сополимеров на основе полипропиленгликольфумаратфталата с ненасыщенными карбоновыми кислотами.

**Методы исследования.** В качестве инструментальных методов исследования применялись современные приборы, находящиеся в Химико-научно-исследовательском институте Карагандинского университета имени академика Е.А. Букетова, инженерной лаборатории «Физико-химические методы исследования», Назарбаев Университета, Кокшетауского университета имени Ш. Уалиханова и Карлов университета: сканирующий электронный микроскоп РЭМ MIRA 3 TESCAN с детектором X-Act от «Oxford Instruments» (Великобритания, 2012 г.), термогравиметрический / дифференциально-тепловой / дифференциально- сканирующий калориметр LabSYSEvo (2014 г.), хроматограф Agilent 7890A с масс-селективным детектором 5975 С, ЯМР-спектрометр Jeol JNN-ECA-500 для регистрации спектров  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ , комбинированные термоанализаторы TGA DSC-IR и TGA-DSC-MS Netzsch Jupiter STA 449 F3, совмещённые с ИК- анализатором и масс-спектрометром, ИК-спектрометр Bruker FTIR alpha II, сканирующий электронный микроскоп Auriga Crossbeam 540 от Carl Zeiss и др.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

– оценить влияние молекулярной массы полипропиленгликольфумаратфталата (п-ПГФФ) на сорбционные свойства сополимеров, синтезированных с акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислотами;

– исследовать возможность управления радикальной сополимеризацией п-ПГФФ с АК и МАК в присутствии RAFT-агента путём изменения выхода сополимеров сетчатой и линейной структуры;

– изучить зависимость сорбционных свойств сетчатых сополимеров п- ПГФФ с АК и МАК от концентрации RAFT-агента;

– провести термогравиметрический анализ сетчатых сополимеров п- ПГФФ с АК и МАК с целью оценки диапазона их термической стабильности;

– оценить сорбционные свойства линейных сополимеров п-ПГФФ с АК и МАК по отношению к ионам переходных металлов с целью их применения в качестве сорбентов для очистки сточных и промышленных вод.

**Основные результаты исследования.**

Реакцией поликонденсации фумаровой кислоты, фталевого ангидрида с пропиленгликолем был синтезирован исходный ненасыщенный полиэфир – полипропиленгликольфумаратфталат различной молекулярной массы. Качественный состав полученного полиэфира установлен методами ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии, а молекулярная масса определена методами турбидиметрии и гель-проникающей хроматографией.

Радикальной сополимеризацией п-ПГФФ с АК и МАК получены сшитые полимеры сетчатой структуры, что подтверждено дальнейшими исследованиями их способности к набуханию, а также снимками сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 from TESCAN при ускоряющем напряжении 20 кВ, позволившим исследовать и морфологию поверхности полученных сополимеров. Идентификацию структур исследуемых сополимеров осуществляли с применением ИК-спектроскопии.

Проведение исследований влияния различных факторов (варьирование температурой и значениями рН среды, присутствием во внешнем растворе низкомолекулярных электролитов различной валентности или термодинамически «плохого» растворителя) показали восприимчивость исследуемых бинарных систем даже к незначительным изменениям во внешней среде, что дает возможность отнести синтезированные нами сополимеры п-ПГФФ с АК и МАК сетчатого строения к «интеллектуальным» полимерам.

Осуществление радикальной сополимеризации п-ПГФФ с АК и МАК в присутствии RAFT-агента позволило одновременно получить сополимеры сетчатой и линейной структур. Путем варьирования концентрацией вносимого RAFT-агента появляется возможность управлять соотношением выхода сополимеров различной структуры.

Проведение ряда испытаний полученных линейных сополимеров полипропиленгликольфумаратфталата с акриловой и метакриловой кислотами в качестве флокулянтов показало их высокую сорбционную способность в отношении переходных металлов и, соответственно, перспективность их применения при очистке сточных и промышленных вод.

**Обоснование новизны и важности полученных результатов.** В диссертационной работе впервые:

- методом радикальной сополимеризации в присутствии RAFT-агента получены новые сополимеры сетчатой и линейной структуры на основе полипропиленгликольфумаратфталата с гидрофильными виниловыми мономерами – акриловой и метакриловой кислотами;
- определены константы и параметры процесса радикальной сополимеризации;
- исследованы зависимости степени набухания синтезированных сополимеров от варьирования внешними факторами: значений рН среды, температуры, присутствия низкомолекулярных электролитов различной валентности в растворе и качества органических растворителей;
- изучена кинетика разложения сополимеров п-ПГФФ с АК различного мольного состава;
- показана возможность управлять соотношением выхода сополимеров п- ПГФФ с АК и МАК сетчатого и линейного строений путем варьирования концентрацией RAFT-агента;
- установлена возможность применения линейных сополимеров п-ПГФФ с АК и МАК в качестве сорбентов для очистки промышленных и сточных вод.

Основные итоги диссертационного исследования. Основные положения данной диссертационной работы были представлены в рецензируемых журналах, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Республики Казахстан, где были опубликованы 4 статьи. В качестве подтверждения актуальности проводимых исследований 3 статьи были опубликованы в международных рецензируемых журналах, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus. Также в соавторстве по результатам выполнения задач диссертационной работы были опубликованы и обсуждены 3 тезисов на международных конференциях ближнего и дальнего зарубежья.

**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) и «Жас ғалым» МОН РК по теме: «Применение расчетных методов для эффективного исследования процессов термического разложения сополимеров на основе полипропиленгликольфумаратфталата» (ИРН АР 15473241).

**Личный вклад автора** заключается в непосредственном проведении экспериментальных работ в рамках диссертационного исследования, обработке полученных результатов, их интерпретации и формулировании научных выводов, а также в подготовке научных статей и докладов для публикации результатов исследования.

**Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации.**

Докторант является первым автором или корреспондирующим автором во всех статьях, написанных в рамках диссертационного исследования.

1. Study of Mathematical Models Describing the Thermal Decomposition of Polymers Using Numerical Methods // Polymers. – 2025. Т.17. - №9. С.1197. (Q1, IF-4,7) Докторантом была инициирована тема исследования, выполнены численные расчёты, а также подготовлен и оформлен полный текст статьи.

2. Research the thermal decomposition processes of copolymers based on polypropyleneglycolfumaratephthalate with acrylic acid // Polymers. – 2023. – Т. 15. – №7. – С. 1725. (Q1, IF-4,7) Докторант обеспечил проведение термогравиметрического анализа синтезированных им сополимеров, выполнил обработку экспериментальных данных, расчёт кинетических параметров и термодинамических характеристик, а также подготовил и оформил текст статьи.

3. RAFT agent effect on graft poly (acrylic acid) to polypropylene glycol fumarate phthalate //Chemical Papers. – 2024. – Т. 78. – №. 6. – С. 3831-3843. (Q3, IF-2,1) Докторантом был выполнен полный цикл работы — от синтеза смолы и проведения RAFT-полимеризации до детального анализа структуры полученных полимеров с применением FT-IR, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-ЯМР и СЭМ, включая интерпретацию спектров, термогравиметрические исследования и самостоятельную подготовку текста статьи.

4. Research of the influence of external factors on copolymers based on unsaturated polyester resins //Вестник Карагандинского университета. Серия: Химия. – 2020. – №. 2. – С. 51-57. Докторантом был проведён синтез сополимеров, организованы эксперименты по исследованию влияния pH и органических растворителей на набухание, выполнены ИК-спектроскопия, ВЭЖХ-анализ, обработка и интерпретация результатов, а также подготовка и написание основного текста статьи.

5. Poly (propylene fumarate phthalate) and acrylic acid radical copolymerization constants and parameters //Вестник Карагандинского университета. Серия: Химия. – 2020. – №. 1. – С. 68-74. Докторантом был осуществлён синтез ненасыщенной полиэфирной смолы, проведена радикальная сополимеризация с акриловой кислотой, расчёт констант сополимеризации методом Майо–Льюиса и параметров Q-e по уравнению Альфрей–Прайса, а также проведена интерпретация данных и написание

текста статьи.

6. The Effect of Liquid Active Media on the Character of Equilibrium Swelling of Copolymers Based on Polypropylene Fumarate Phthalate with Acrylic Acid //Eurasian journal of chemistry. – 2023. – Т. 28. – №. 1 (109). Докторантом были проведены исследования равновесного набухания в присутствии низкомолекулярных солей, интерпретация влияния ионной силы на свойства полимерной сетки, а также написание и оформление текста статьи.

7. Influence of external factors on binary systems during RAFT polymerization //Chemical Journal of Kazakhstan. – 2024. – №. 2. Докторантом был выполнен синтез полимерных гелей с использованием RAFT-полимеризации на основе полипропиленгликольфумаратфталата и виниловых мономеров, проведены исследования влияния pH и температуры на равновесное набухание, выполнен анализ термочувствительности и полиионных свойств полученных сополимеров, а также подготовлен и оформлен текст статьи.

8. Тезисы в конференциях: Докторантом был выполнен синтез исследуемых полимерных образцов, рассчитаны молекулярные характеристики, проведена интерпретация полученных данных, а также выполнена подготовка, оформление и представление всех тезисов.

**Структура диссертации.** Диссертационная работа выполнена объемом 126 страниц. Структура включает стандартные разделы: введение, три главы (литературный обзор, экспериментальная часть и раздел обсуждения полученных результатов), заключение, список использованной литературы, содержащий 177 наименований отечественных и зарубежных авторов. В тексте работы представлено 12 таблиц и 33 рисунка.