«Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университеті»
коммерциялық емес акционерлік қоғамы

ӘОЖ 541.64: 542.97

Қолжазба құқығында

ЖУМАНАЗАРОВА ГАЗИЗА МУСТАФАЕВНА

Полипропиленгликольфумаратфталаттардың винил мономерлерімен бақыланатын RAFT- сополимерленуі: синтезі, құрылымы және қасиеттері

6D060600 – Химия

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілер
химия ғылымдарының докторы,
профессор
$\boxed{\text{Буркеев М.Ж.}}$

химия ғылымдарының докторы,
профессор
Тажбаев Е.М.

Чехия Карлов Университетінің
PhD, RNDr
Граничек Я.

Қазақстан Республикасы
Қарағанды, 2025

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Диссертациялық жұмыста келесідей мемлекеттік үлгі қалыптарға сілтемелер жасалды:

МС 6.38-90. Бірыңғай құжаттама жүйелері. Ұйымдастырушылық-өкімдік құжаттаманың сызбасы. Құжаттарды ресімдеуге қойылатын талаптар.

МС 7.1-84. Ақпарат, кітапхана және баспа стандарт бойынша стандарттар жүйесі. Құжаттың библиографиялық сипаттамасы. Құрастырудың жалпы талаптары мен ережелері.

МС 7.9-95 (ИСО 214-76). Ақпарат, кітапхана және баспа ісі бойынша стандарттар жүйесі. Реферат және аңдатпа. Жалпы талаптар.

МС 7.12-93. Ақпарат, кітапхана және баспа стандарт бойынша стандарттар жүйесі. Библиографиялық жазба. Орыс тіліндегі сөздерді қысқарту. Жалпы талаптар мен ережелер.

МС 7.54-88. Ақпарат, кітапхана және баспа стандарт бойынша стандарттар жүйесі. Ғылыми-техникалық құжаттардағы заттар мен материалдардың қасиеттері туралы сандық мәліметтерді ұсыну. Жалпы талаптар.

МС 12.1.007-76 – Еңбекті қорғау стандарттарының жүйесі. Зиянды заттар. Жалпы қауіпсіздік талаптары.

МС 12.4.011-89 – Жеке қорғаныс құралдары. Қолғаптар. Жалпы техникалық талаптар.

МС 8.417-81. Өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Физикалық шамалардың бірліктері.

МС 1770-74. Зертханалық өлшеуіш шыны ыдыс. Цилиндрлер, стакандар, колбалар, түтіктер. Жалпы техникалық шарттар.

МС 3885-73. Реактивтер және ерекше таза заттар. Сынама алу, буып-түю және таңбалау.

МС 17768-90 – Органикалық еріткіштер. Жалпы техникалық шарттар.

МС 4234-77. Реактивтер. Хлорлы натрий.

МС 4517-87 Реактивтер. Талдау кезінде қолданылатын қосалқы реактивтер мен ерітінділерді дайындау әдістері.

МС 4517-87. Реактивтер. Қосымша реактивтер мен ерітінділерді дайындау әдістері.

МС 6709-72. Дистильденген су.

МС 13646-68. Дәл өлшеуге арналған сынапты шыны термометрлер.

МС 17299-78. Этил спирті. Техникалық шарттар.

МС 20289-74. Реактивтер. Диметилформамид.

МС 25336-82. Ыдыс-аяқ пен жабдық, зертханалық шыны. Түрлері, негізгі параметрлері және өлшемдері.

МС 29252-91. Зертханалық шыны ыдыс. Бюреткалар. Жалпы талаптар.

МС (ТУ) 6-09-4711-81. Реактивтер. Хлорлы кальций (сусыздандырылған).

МС (ТУ) 25-11-834-80. Магнитті араластырғыша МА-5.

МС (ТУ) 25-1819.0021-90. Механикалық секундомерлер.

МС (ТУ) 25-2021-003-88. Сынапты шыны зертханалық термометрлер.
МС (ТУ) 5955-75. Реактивтер. Бензол.
МС (ТУ) 2631-0003-05807999-98. Реактивтер. Гексан.
МС (ТУ) 4170-74. Реактивтер. Бромды калий.
МС (ТУ) 4328-77. Реактивтер. Натрий гидроксиді.
МС (ТУ) 6-09-5360-88. Реактивтер. Фенолфталеин.
МС (ТУ) 2631-010-44493179-98. Реактивтер. Хлороформ.
МС 3118-77. Тұз қышқылы. Техникалық шарттар.
МС 20869-75. Көбіктердің суды сіңіруін анықтау әдісі.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

п-ПГФФ	– полипропиленгликольфумаратфталат
ҚП	– қанықпаған полиэфир
ПЭ	– полиэфир
ҚПШ	– қанықпаған полиэфирлі шайыр
АҚ	– акрил қышқылы
МАҚ	– метакрил қышқылы
БТ	– бензоил тотығы
А	– полимердің ісіну дәрежесі
ДМФА	– диметилформамид
ДМСО	– диметилсульфоксид
Et-OH	– этанол
D	– оптикалық тығыздық
τ^0	– бұлыңғырлық
λ	– толқын ұзындығы
СЭМ	– сканерлі электрондық микроскоп
ГӨХ	– гель-өткізгіш хроматография
ИҚ-спектроскопия	– инфрақызыл спектроскопия
^{1}H ЯМР-спектроскопия	– ядролы-магниттік резонанстық спектроскопия
ОПЦ	– қайтымды тізбекті беру
RAFT-агент	– бақыланатын синтезге арналған құрамында күкірті бар арнайы қоспалар
RAFT-полимерлеу	– reversible addition-fragmentation chain transfer – тізбектің қайтымды берілуімен полимерлеу
ДСК	– дифференциалды-сканерлеуші калориметрия
ТГА	– термогравиметриялық талдау
$CDCl_3$	- дейтерленген хлороформ

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс акрил және метакрил қышқылдары бар әртүрлі молекулалық салмақтағы полипропиленгликольфумаратфталаттың жаңа сополимерлерін синтездеуге, торлы және сызықтық құрылымдағы сополимерлерді алу мақсатында RAFT агентінің реакция қоспасына енгізу арқылы радикалды сополимерлеу реакциясын басқару мүмкіндігін зерттеуге және олардың пайыздық шығымдылығын RAFT агентінің концентрациясына қарай өзгертуге арналған.

Осы мақсатта радикалды сополимерлену заңдылықтарын, соның ішінде RAFT-полимерленуін анықтау бойынша зерттеулер жүргізілді, синтезделген сополимерлердің тепе-теңдік ісінуі анықталды, әртүрлі факторлардың (температура, ортаның қышқылдығы мен сілтілік деңгейі, органикалық еріткіштер мен сыртқы ерітіндідегі төмен молекулалық электролиттердің болуы) олардың конформациялық өзгерістеріне әсері зерттелді. Сканерлеуші электронды микроскопия арқылы акрил және метакрил қышқылдары бар полипропиленгликольфумаратфтатал сополимерлерінің беткі құрылымының кеуектілігі егжей-тегжейлі зерттелді.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Қазіргі таңда ғылым мен технологияның даму бағыты экологиялық қауіпсіз, бейімделгіш және функционалды материалдарды жасауды талап етеді. Қазақстан жағдайында бұл мәселе ерекше өзекті, себебі өнеркәсіптік кешендерден және тұрмыстық ағын сулардан бөлінетін ауыр металл иондары (мысалы, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}) мен басқа да ластаушы компоненттер қоршаған ортаға және халық денсаулығына айтарлықтай қауіп төндіреді. Осыған байланысты, ауыр металдардың иондарын селективті әрі тиімді түрде байланыстыра алатын жаңа буынды арзан әрі қолжетімді сорбенттерді әзірлеу – Қазақстанның экологиялық қауіпсіздігі мен «Жасыл экономика» стратегиясының талаптарына сәйкес келетін маңызды ғылыми-технологиялық міндет болып табылады.

Мұндай материалдарға қойылатын негізгі талаптар – олардың жоғары химиялық және термиялық тұрақтылығы, сыртқы факторларға (pH, температура, тұздардың концентрациясы, органикалық еріткіштердің болуы) сезімталдығы, қолдану жағдайына бейімділігі және регенерацияға икемділігі. Осы талаптарға жауап беретін перспективалық бағыттардың бірі – «стимулға сезімтал» немесе «интеллектуалды» полимерлерді синтездеу. Бұл полимерлер сыртқы ортаның әсеріне бейімделіп, ион алмасу және адсорбция процесстерінде жоғары тиімділік көрсете алады. Әсіресе гель тәріздес құрылымға ие функционалды сополимерлер ауыр металл иондарын сіңіруде практикалық тұрғыдан ерекше қолайлы.

Зерттеу барысында қолданылған қанықпаған полиэфир – полипропиленгликольфумаратфталат (п-ПГФФ) – құрылымдық тұрғыдан икемді және химиялық белсенділігі жоғары полимер болып табылады. Ол акрил қышқылы (АҚ) және метакрил қышқылы (МАҚ) сияқты винил мономерлерімен радикалды немесе RAFT-бақыланатын полимеризация арқылы сополимерленіп, нәтижесінде молекулалық архитектурасы басқарылатын (сызықтық немесе тігілген) материалдар түзе алады. Мұндай басқару механизмі алынған полимерлердің физика-химиялық қасиеттерін (гидрофильдік дәрежесі, ісіну қабілеті, ион алмасу мүмкіндігі) дәл реттеуге мүмкіндік береді.

Сополимердің құрылымына енгізілген карбоксилді функционалдық топтар (–COOH) металл иондарымен кешен түзуге қабілетті, бұл өз кезегінде олардың сорбциялық тиімділігін арттырады. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде алынған гельдердің физика-химиялық тұрақтылығы, сыртқы орта факторларына (pH, тұздар, органикалық еріткіштер) бейімделуі және ұзақ мерзімді қолданудағы тозу деңгейі бағаланды. Бұл көрсеткіштер олардың практикалық тұрғыдан тиімді әрі ұзақ мерзімді сорбент ретінде қолдануға жарамды екенін көрсетті.

Алынған материалдардың қолжетімді шикізат негізінде синтезделуі олардың өзіндік құнын төмендетіп, ауыр металдарды сіңіру процесінде арзан әрі тиімді балама ретінде қолдануға жол ашады. Мұндай функционалды полимерлердің Қазақстан жағдайында өнеркәсіптік және коммуналдық ағын суларды тазартуда, сондай-ақ экологиялық инженерия, биомедициналық технологиялар мен сенсорика салаларында кең қолданыс табу мүмкіндігі жоғары.

Осылайша, жүргізілген зерттеу жұмысы тек теориялық тұрғыда жаңа буынды интеллектуалды полимерлердің ғылыми негізін қалыптастырып қана қоймай, сонымен бірге еліміздің экологиялық тұрақтылығын қамтамасыз етуге бағытталған практикалық шешімдерді ұсынады.

Жұмыстың мақсаты - акрил және метакрил қышқылдары бар әртүрлі молекулалық салмақтағы полипропиленгликольфумаратфталат негізінде жаңа сополимерлерді синтездеу, алынған сополимерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу, торлы және сызықтық құрылымдағы сополимерлерді алу және олардың пайыздық шығымдылығына байланысты RAFT агентінің реакция қоспасына енгізу арқылы радикалды сополимерлеу реакциясын басқару мүмкіндігін RAFT агентінің концентрациясынан тәуелділігін зерттеу.

Диссертациялық жұмыстың мақсатына сәйкес келесі міндеттер анықталды:

– қанықпаған полиэфир - әртүрлі молекулалық салмақтағы полипропиленгликольфумаратфталат синтезі;

– акрил және метакрил қышқылдары бар полипропиленгликольфумаратфталат негізіндегі жаңа ионогендік сополимерлерді алу;

– ұсынылған үлгілердің құрамын сапалық және сандық талдау деректеріне сәйкес п-ПГФФ-АҚ және п-ПГФФ-МАҚ екілік жүйелерінің радикалды сополимерленуінің кинетикалық параметрлерін зерттеу;

– синтезделген сополимер үлгілерінің мінез-құлқына сыртқы факторлардың әсерін зерттеу;

– RAFT агентінің қатысуымен радикалды сополимерлеу реакциясын жүргізу;

– торлы және сызықтық құрылымның алынған сополимерлерінің қасиеттерін зерттеу;

– қанықпаған карбон қышқылдары бар полипропиленгликольфумаратфталат негізіндегі синтезделген сополимерлерді практикалық қолданудың перспективалық бағыттарын іздеу.

Зерттеу нысандары: полипропиленгликольфумаратфталат (п-ПГФФ), **п-ПГФФ–АҚ** және **п-ПГФФ–МАҚ** екілік жүйелері.

Зерттеу бағыты: п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ-мен классикалық радикалды және RAFT-агенті қатысында сополимерленуі, сополимерлердің құрамына байланысты макромолекуланың құрамындағы ықтималдық құрылымдарының заңдылығы, синтезделген сополимерлердің сыртқы факторлардың өзгеруіне сезімталдығы (ортаның pH мәндері, температура, моно, би-және үш валентті төмен молекулалық тұздардың және әртүрлі полярлықтағы органикалық еріткіштердің болуы), торлы құрылым үлгілерінің ыдырау кинетикасы, п-ПГФФ АҚ және МАҚ-мен сызықтық сополимерлерінің ерітінділерден металдардың сорбциясы және десорбциясы.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы. Диссертациялық жұмыста алғаш рет:

– радикалды сополимерлеу әдісімен RAFT агентінің қатысуымен гидрофильді винил мономерлері – акрил және метакрил қышқылдары бар полипропиленгликольфумаратфталат негізіндегі торлы және сызықтық құрылымның жаңа сополимерлері алынды;

– радикалды сополимерлеу процесінің тұрақтылары мен параметрлері анықталды;

– синтезделген сополимерлердің ісіну дәрежесінің сыртқы факторлардың өзгеруіне тәуелділігі зерттелді: ортаның pH мәндері, температура, ерітіндідегі әртүрлі валенттіліктегі төмен молекулалық электролиттердің болуы және органикалық еріткіштердің сапасы;

– әртүрлі моль құрамындағы п-ПГФФ АҚ-мен сополимерлерінің ыдырау кинетикасы зерттелді;

– RAFT-агентінің концентрациясын өзгерту арқылы п-ПГФФ АҚ және МАҚ-мен торлы және сызықтық құрылымдағы сополимерлерінің шығымдылығын басқару мүмкіндігі көрсетілген;

– өндірістік және ағынды суларды тазарту үшін сорбенттер ретінде п-ПГФФ АҚ және МАҚ-мен сызықтық сополимерлерін қолдану мүмкіндігі анықталды.

Сонымен, фумар қышқылының, фталь ангидридінің пропиленгликольмен поликонденсация реакциясы арқылы бастапқы қанықпаған полиэфир – әртүрлі молекулалық салмақтағы полипропиленгликольфумаратфталат синтезделді. Алынған полиэфирдің сапалық құрамы ИҚ- және ^{1}H ЯМР спектроскопиясы әдістерімен анықталды, ал молекулалық салмағы турбидиметрия және гель өткізгіш хроматография әдістерімен анықталды.

п-ПГФФ-ты АҚ және МАҚ-мен радикалды сополимерлеу арқылы торлы құрылымның айқаспалы полимерлері алынды, бұл олардың ісіну қабілетін одан әрі зерттеумен, сондай-ақ алынған сополимерлердің бетінің морфологиясын зерттеуге мүмкіндік беретін Auriga Crossbeam 540 сканерлеуші электронды микроскопының суреттерімен расталды. Зерттелетін сополимерлердің құрылымдарын анықтау ИҚ спектроскопиясын қолдану арқылы жүзеге асырылды. Әр түрлі факторлардың әсерін зерттеу (қоршаған ортаның температурасы мен pH мәндерінің өзгеруі, сыртқы ерітіндіде әр түрлі валенттіліктегі төмен молекулалық электролиттердің немесе термодинамикалық «нашар» еріткіштің болуы) зерттелетін екілік жүйелердің тіпті сыртқы ортадағы шамалы өзгерістерге сезімталдығын көрсетті, бұл біз синтездеген п-ПГФФ-ты АҚ және МАҚ-мен торлы құрылымның «интеллектуалды полимерлер» қатарына жатқызуға мүмкіндік береді.

RAFT агентінің қатысуымен п-ПГФФ-ты АҚ және МАҚ-мен радикалды сополимерлеуді жүзеге асыру бір уақытта торлы және сызықтық құрылымдардың сополимерлерін алуға мүмкіндік берді. Енгізілген RAFT агентінің концентрациясын өзгерту арқылы әртүрлі құрылымдағы сополимерлердің шығу қатынасын басқару мүмкіндігі пайда болады.

Алынған полипропиленгликольфумаратфталаттың акрил және метакрил қышқылы негізіндегі сызықтық сополимерлерін сорбент ретінде бірқатар сынақтар жүргізу олардың өтпелі металдарға қатысты жоғары сорбциялық қабілетін және сәйкесінше сарқынды және өнеркәсіптік суларды тазарту кезінде оларды қолдану перспективасын көрсетті.

Зерттеудің теориялық маңыздылығы. Бұл диссертация п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ-мен классикалық радикалды және RAFT-агенті қатысында сополимерленуінің, әртүрлі құрылымдағы сополимерлердің реакциясы мен шығымдылығының арақатынасын басқару мүмкіндігінің, сыртқы факторлардың әсерінен синтезделген торлы құрылым үлгілерінің қасиеттерін, сондай-ақ п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ-мен сополимерлерінің өтпелі металдарды сорбциялық қабілетін зерттеу нәтижелері болып табылады.

Диссертациялық зерттеу нәтижесінде алынған деректерді талдау полипропиленгликольфумаратфталаттың акрил және метакрил қышқылдарымен сополимерлерін олардың құрамы мен синтездеу шарттарына байланысты қолданудың жаңа бағыттарын анықтауға мүмкіндік береді.

Зерттеудің практикалық маңыздылығы. Диссертациялық зерттеу аясында жүргізілген жұмыстар радикалды сополимерлену реакциясын және RAFT-агентінің реакциялық қоспасына енгізу арқылы торлы және сызықтық құрылымның сополимерлерінің шығу арақатынасын басқаруға мүмкіндік береді. Бұл ретте п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ сополимерлері ынталандырушы сезімтал полимерлер болып табылатыны және бастапқы полимер—мономер қоспасының құрамын өзгерту арқылы берілген қасиеттері бар материалдарды алу мүмкіндігі бар екені анықталды, бұл олардың практикалық қолдану салаларын айқындайды. П-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ-дарымен сызықтық құрылымды сополимерлері өтпелі металл катиондарының жоғары сорбция көрсеткіштерін көрсетті, бұл оларды ағынды және өнеркәсіптік суларды тазарту кезінде флокулянт ретінде қолдану мүмкіндігін көрсетеді.

Автордың жеке үлесі диссертациялық зерттеу шеңберінде эксперименттік жұмыстарды тікелей жүргізу, алынған нәтижелерді талдау, жалпылау және түсіндіру және оларды теориялық мәліметтермен байланыстыру болып табылады.

Жұмысты апробациялау. Диссертациялық жұмыстың негізгі ережелері Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған рецензияланатын журналдарда, Clarivate Analytics (WoS) және Scopus мәліметтер базасына енген халықаралық рецензияланатын журналдарда жарияланды, сондай-ақ Қазақстан Республикасы аумағындағы халықаралық конференцияларда (тезис), жақын шет елдерде баяндалып, талқыланды.

Алынған нәтижелер мен диссертациялық жұмыстың ғылыми тұжырымдарының дұрыстығы жоғары молекулалық қосылыстарды зерттеудің аспаптық әдістерін қолдануға негізделеді. Атап айтқанда, ИҚ- және ^{1}H ЯМР-спектроскопиясы, жоғары тиімділікпен сұйықтық хроматографиясы, турбидиметрия, гель-өткізуші хроматография, потенциометрия, сканерлеуші электронды микроскопия, гравиметрия, дифференциалды сканерлеуші калориметрия, атом-эмиссиялық спектроскопия сияқты заманауи әдістер пайдаланылды, сондай-ақ алынған нәтижелерге математикалық және статистикалық өңдеу жүргізілді (реакцияны модельдеу үшін Тагучи әдісі қолданылды).

Жарияланымдар. Осы диссертациялық жұмыстың негізгі ережелері Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған рецензияланатын журналдарда жарияланды, бұл басылымдарда 4 мақала жарық көрді. Жүргізілген зерттеулердің өзектілігін растау ретінде 3 мақала Clarivate Analytics (WoS) және Scopus мәліметтер базасына енген халықаралық рецензияланатын журналдарда жарияланды. Сондай-ақ, диссертациялық жұмыстың міндеттерін орындау нәтижелері бойынша жақын және алыс шет елдердегі халықаралық конференцияларда 3 тезис жарияланып, талқыланды.

Диссертацияның құрылымы. Диссертациялық жұмыс көлемі 126 беттен тұрады. Құрылымы стандартты бөлімдерден: кіріспе, үш тарау (әдеби шолу, тәжірибелік бөлім және нәтижелерді талдау бөлімі), қорытынды және 177 отандық және шетелдік авторлардың еңбектерін қамтитын пайдаланылған әдебиеттер тізімі. Жұмыс мәтінінде 12 кесте мен 33 сурет берілген.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Қанықпаған полиэфирлер: негізгі түсініктер, синтез және қасиеттері

Құрылыс индустриясының, сондай-ақ жеңіл және ауыр өнеркәсіптердің қарқынды дамуына байланысты материал сыйымдылығы жоғары дәстүрлі құрылыс материалдарының (металл, ағаш, бетон) орнына қанықпаған полиэфирлер (ҚП) негізінде алынған полимерлі композициялар кеңінен қолданылып келеді. Бұл үрдіс қазіргі заманғы өндірістің басты бағыттарының бірі болып отыр, себебі ҚП негізіндегі композициялар салыстырмалы түрде жеңіл, механикалық беріктігі жоғары және коррозияға төзімді материалдарды алуға мүмкіндік береді. ҚП-ды байланыстырушы ретінде пайдалану олардың технологиялық әлеуетін едәуір арттырады: мысалы, мұндай негізді әртүрлі полимерлі герметиктер мен желімдер алынып, олар құрылыс пен машина жасау саласында ерекше маңызға ие болды. Сонымен қатар, қанықпаған полиэфирлердің пленка түзуші немесе сіңіргіш қасиеттері олардың лак-бояу өнеркәсібіндегі қолданылу аясын айтарлықтай кеңейтті. Ал құймалық материал ретінде қолданылуы жоғары беріктікке және өлшемдік тұрақтылыққа ие сапалы бұйымдарды, соның ішінде арматураланған композициялық материалдарды алуға жағдай жасайды [1].

Қазіргі уақытта ғылыми монографиялар мен өзге де басылымдарда қанықпаған полиэфирлерді полимерлік негіз ретінде қарастыратын мәліметтер кеңінен қамтылған [2–4]. Әдеби деректерде бұл материалдардың синтез жолдары, олардың физика-химиялық және механикалық қасиеттері, әртүрлі факторлардың тұрақтылық пен бұзылу процестеріне ықпалы, сондай-ақ қайта өңдеу мен кәдеге жарату әдістері жан-жақты сипатталады. Алайда соңғы жылдардағы зерттеулер көрсеткендей, қанықпаған полиэфирлерді функционалдық топтары бар мономерлермен сополимерлеу арқылы модификациялау бағытындағы жұмыстар әлі де жеткіліксіз деңгейде дамыған. Мұндай тәсіл соңғы өнімнің пайдалану сипаттамаларын, технологиялық артықшылықтарын және ұзақ мерзімді тұрақтылығын айтарлықтай жақсартуға, сонымен қатар олардың қолданылу аясын кеңейтуге және экономикалық тиімділікті арттыруға мүмкіндік беретіні күмәнсіз.

Жыл сайын ТМД елдерінде, Еуропада және АҚШ-та қанықпаған полиэфирлер өндірісінің көлемі тұрақты түрде артып келеді, бұл олардың сұранысының жоғары екендігін дәлелдейді. Мұндай үрдістің сақталуы бірнеше факторлармен түсіндіріледі. Біріншіден, ҚП өндіру үшін аса қымбат жабдық немесе сирек кездесетін шикізат түрлері талап етілмейді, бұл оларды ірі өнеркәсіптік көлемде шығаруға қолайлы етеді. Екіншіден, бұл материалдарды дайын бұйымға айналдыру немесе қайта өңдеу аса күрделі технологиялық операцияларды қажет етпейді және энергия шығыны да салыстырмалы түрде төмен болып табылады. Үшіншіден, ҚП негізінде алынатын материалдардың ассортименті өте кең, ал олардың қасиеттерін әртүрлі мақсатқа бейімдеуге болады. Мысалы, беріктігі жоғары, коррозияға төзімді құрылымдық элементтерден бастап, жеңіл және икемді полимерлі матрицаларға дейінгі өнімдер алынуда. Мұның барлығы қанықпаған полиэфирлерді қазіргі химия-технология саласында маңызды әрі болашағы зор материалдар қатарына қосады [1,5-8].

Әдеби деректер бойынша полиэфирлердің (ПЭ) тарихы XIX ғасырдың басынан басталады. Алғаш рет Ж.Л. Гей-Люссак пен Т.-Ж. Пелуз сүт қышқылын қыздыру арқылы полиэфирге ұқсас қосылыс алған. Кейіннен 1847 жылы Й.Я. Берцеллиус шарап қышқылы мен глицериннің поликонденсациясы негізінде алғашқы полиэфир шайырының синтезін сипаттады. 1850-жылдары Э.П.М. Бертло глицериннің әртүрлі қышқылдармен әрекеттесуін зерттеп, полиэфир түзу заңдылықтарын көрсетті. 1856 жылы Я.М. ван Беммелен янтарь және лимон қышқылдары негізінде алынған өнімдердің қасиеттерін сипаттап, олардың ерігіштігі мен беріктігі бастапқы реагенттердің арақатынасына байланысты екенін дәлелдеді [8]. 1863 жылы А.В. Лоренцо этиленгликоль мен янтарь қышқылынан полиэтиленсукцинат алды [9].

XIX ғасырдың екінші жартысында К. Краут пен Д. Форлендер полиэфир тізбегінің құрылымын зерттеп, жаңа синтетикалық өнімдер алды. Дегенмен, тек XX ғасырдың басында Э.Э. Блез бен Л. Марцилли полиэфир макромолекуласының тізбекті құрылымын дәлелдеді. 1910–1920 жылдары фтал ангидриді мен глицерин негізіндегі полиэфирлер өнеркәсіптік деңгейде өндіріліп, олар лак-бояу материалдары ретінде қолданыла бастады [10].

1927 жылы У.М.-Кинли модификацияланған полиэфирлерді синтездеп, «алкид» терминін енгізді. 1930-жылдардан бастап алкидті шайырлар өнеркәсіптік ауқымда өндіріле бастады. Осы кезеңде Г. Штаудингердің жоғары молекулалық қосылыстар теориясы полиэфир химиясының дамуына ғылыми негіз қалады. 1940-жылдары қанықпаған полиэфирлердің (ҚП) құрылымы [11] зерттеліп, олардың стирол, винилацетат, метилметакрилат сияқты мономерлермен сополимерлену мүмкіндігі дәлелденді. Бұл олардың электротехникалық материалдар мен шыны талшық негізіндегі пластмассалар өндірісінде қолданылуына жол ашты.

Екінші дүниежүзілік соғыстан кейін қанықпаған полиэфирлерге сұраныс артып, тұрмыстық бұйымдардан бастап медицина мен құрылысқа дейінгі салаларда кеңінен қолданылды. Құю шайырларының беріктігін арттыру үшін толтырғыштар мен пигменттер қолданылып, шыны талшықпен армирлеу әдістері енгізілді. 1940-жылдардың соңында олардың өнеркәсіптік қайта өңдеу мәселелері шешіліп [12], жабысқақ емес бет түзетін технологиялар дамыды. Суық қатайту жүйелерінің енгізілуі полиэфир негізіндегі ірі габаритті бұйымдарды алуды жеңілдетті.

Бүгінде ғалымдар зерттеулер бойынша, қанықпаған полиэфир шайырларының қасиеттерін жетілдіру, экологиялық қауіпсіздігін арттыру және биошикізат негізіндегі жаңа түрлерін синтездеу бағытында көптеген жұмыстар жүргізілуде. Паник және авторлар [13] итакон қышқылы мен 1,2-пропандиол негізінде диалкил итаконаттарын қолдана отырып толықтай биошикізатты қанықпаған полиэфир шайырларын синтездеп, олардың стиролға балама ретінде жоғары термиялық және механикалық қасиеттер көрсете алатынын дәлелдеді.

Стаматакис әріптестерімен [14] қанықпаған полиэфир шайырларынан дайындалған екі өнер инсталляциясын және төрт үлгілік шайырды (қартаюға дейін және кейін) ЯМР әдісімен талдап, нәтижесінде шайыр құрамының инсталляцияларда қолданылғанын және оның стирол мөлшерінің аздығына байланысты қартаюға ең бейім материал екендігін анықтады. [15] жұмыста қанықпаған полиэфир композиттерін изора наноцеллюлозасымен армирлегенде олардың механикалық беріктігі мен шынылану температурасының айтарлықтай артқанын көрсетті. [16] зерттеуде орто-фталь қышқылы негізінде синтезделген қанықпаған полиэфир шайыры шыны талшықпен армирленген композиттерде қолданылып, нәтижесінде олардың созылу, ию және соққы беріктіктері өнеркәсіптік шайырлардан жоғары көрсеткіштерге ие болғаны дәлелденді. [17] авторлар жүгері собығы мен джут талшығын қанықпаған полиэфир шайырына толтырғыш ретінде енгізіп, алынған композиттердің қасиеттерін салыстыра отырып, қанықпаған полиэфир үлгілерінің жоғары механикалық беріктік пен гидрофобтық сипат көрсеткенін дәлелдеді. [18] авторлар терефталь қышқылы мен тетрааллилоксисилан негізінде алынған қанықпаған полиэфир шайырының молекулалық массасы мен шынылану температурасын арттыру арқылы оның беріктігін және ағаш жабындарына қолдануға лайық жалынға төзімділігін көрсетті. [19] жұмыста Гонсалес-Лопес және әріптестері гамма-сәулелену арқылы қанықпаған полиэфир шайырларының деградациясын зерттеп, су ортасында гидроксил радикалдарының әсерінен гликозидтік тізбектердің ең жоғары үзілуі жүретінін және бұл әдістің полимер қалдықтарын қайта өңдеуге әлеуетті құрал бола алатынын көрсетті. [20] жұмыста био-негізді оксал және итакон қышқылдары негізінде алынған қанықпаған полиэфир шайырлары изосорбид метакрилатымен сұйылтылып, құрамына енгізілген фосфорлы топтар нәтижесінде материалдардың жалынға төзімділік деңгейі айтарлықтай жоғарылатылағаны анықталды. [21] авторлар қайта өңделген полиэтилентерефталат гликолизаты, пропиленгликоль және малеин ангидриді негізінде био-негізді қанықпаған полиэфир шайырын синтездеп, оны күріш қауызынан алынған модификацияланған биосилика нанобөлшектерімен армирлеу арқылы жоғары механикалық беріктік пен жалынға төзімділікке ие материал алған. [22] жұмыста қанықпаған полиэфир шайырлары үшін наноөлшемді жалын тежегіштердің тиімділігі мен олардың термиялық тұрақтылыққа, жанғыштыққа және механикалық қасиеттерге ықпалы талданған. [23] жұмыста толықтай био-негізді қанықпаған полиэфир шайырының тұтқырлығын төмендету үшін диметил итаконат пен метилметакрилат қоспасы реактивті сұйылтқыш ретінде қолданылып, нәтижесінде реологиялық қасиеттері жақсарған, ал шағын мөлшердегі метилметакрилат қосу механикалық сипаттамаларды сақтай отырып технологиялық қолдану мүмкіндігін арттырған. [24] жұмыста эпоксидті және қанықпаған полиэфир шайырларының жанғыштығын төмендетуге бағытталған зерттеулерге шолу жасалып, жалын тежегіштердің тиімділігі мен олардың механикалық қасиеттерге әсері талданып, жалынға төзімділік индексі бойынша бағалау нәтижелері ұсынылған. Пазковски және әріптестері [25] қанықпаған полиэфир шайыры негізіндегі ағаш-композиттерге күміс нанобөлшектер енгізіп, олардың бактерияға қарсы белсенділігі мен механикалық қасиеттерінің жақсарғанын көрсетті. Полиэфиримид шайыры бойынша зерттеуде [26] үш коммерциялық ҚП алынып, олардың жоғары термиялық тұрақтылығы мен тұрақты электрлік сипаттамалары арқасында электр қозғалтқыштарының оқшаулағыш материалы ретінде қолдануға жарамдылығын анықтаған. [27] жұмыста қанықпаған полиэфир шайырларына арналған полимерлі жалын тежегіштердің құрылымы мен әсер ету ерекшеліктері қарастырылған. [28] авторлар поли(3-аллилокси-1,2-пропилен сукцинаты) мен олиго(изосорбит малеинаты) негізінде алынған торланған жаңа полимерлердің кеуектілігі олардың механикалық қасиеттері мен гидролитикалық ыдырауына ықпал ететінін көрсетіп, биосәйкестік нәтижелеріне сүйене отырып, сүйек ақауларын уақытша толтырғыш ретінде қолдану мүмкіндігін ұсынған. [29] жұмыста қалдық қанықпаған полиэфир шайырларын гликолиз арқылы ыдырату нәтижесінде алынған стирол-малеин қышқылы сополимері калий тұзы негізінде поливинил спиртімен аэрогельдер дайындалып, олардың төмен тығыздық, жақсы механикалық қасиет және су мен органикалық сұйықтарды жоғары дәрежеде сіңіру қабілеті көрсетілген. Авторлар [30] қанықпаған полиэфир шайырын TiO_2 нанобөлшектерімен модификациялап, нәтижесінде алынған композиттердің күн сәулесін шағылыстыру қасиеті мен фотокаталитикалық белсенділігінің артқанын, сондай-ақ олардың ғимараттар мен көлік беттерінде энергия тұтынуды азайтуға және қоршаған ортаны қорғауға қолданылу әлеуетін көрсеткен. [31] жұмыста қайта өңделген полиэтилентерефталат негізінде қанықпаған полиэфир шайырлары синтезделіп, алынған TiO_2-нано-композиттердің механикалық қасиеттері бағаланған; нәтижесінде 1,2-пропиленгликоль бірліктерінің енгізілуі материалдың созылу беріктігі мен серпімділік модулін едәуір арттырып, қалдық ПЭТ-ті жоғары қасиетті өнімге айналдыруға мүмкіндік беретіні көрсетілген. [32] авторлар әртүрлі температура диапазонына арналған қос инициаторларды қолдану арқылы қанықпаған полиэфир шайыры негізіндегі төмен тығыздықты композиттердің торлану процесін жетілдіріп, біркелкі микроқұрылым түзілуі мен сығылу беріктігінің жоғарылағанын байқаған. [33] жұмыста қанықпаған полиэфир шайыры тақтатас өндірісінің қалдығынан алынған минералды талшықтармен армирленіп, нәтижесінде 20% талшық қосылған композиттердің созылу және ию беріктігі жасанды талшықтармен күшейтілген материалдарға тең көрсеткіштерге жететіні анықталған.

Жалпы алғанда, соңғы жылдары жүргізілген ғылыми ізденістер қанықпаған полиэфир шайырларының қасиеттерін жетілдіруге, олардың экологиялық тиімділігін арттыруға және қалдықтарды қайта өңдеуге бағытталған жаңа технологиялық шешімдер ұсынатынын айғақтайды.

Аталған қолданбалы жетістіктер ҚП-тың іргелі химиясына, яғни қанықпаған фрагменттердің винил/аллил мономерлерімен радикалды сополимерлену қабілетіне тікелей сүйенеді. Қатаю (тігілу) кезінде сомономер көбіне еріткіш әрі қатайтқыштың функциясын қатар атқарады, сондықтан оған біртектілік, төмен буланғыштық және ҚП буындарымен көпірлі байланыс түзу (гомополимерленуді шектей отырып) талаптары қойылады. Технологиялық тұрғыдан гельдену—витрификация—қатып қалу сатыларының жылу-массалмасу шектеулері, экзотермияны басқару (ингибитор/баяулатқыш), сондай-ақ балқымада/ерітіндіде жүргізу шарттары шешуші мәнге ие.

Қанықпаған полиэфирлер құрамында реакцияға қабілетті қос байланыстар болғандықтан, олар винил мономерлерімен салыстырмалы түрде оңай сополимерленіп, нәтижесінде тігілген немесе құрылымданған полимерлік материалдар түзеді. Бұл материалдар бірқатар бағалы қасиеттерге ие болып, оларды адам қызметінің әртүрлі салаларында қолдануға мүмкіндік береді. ҚП басқа мономерлермен сополимеризациясы нәтижесінде полимерлік тордың түзілу реакциясы «қатаю» немесе «тігілу» – деп аталады [34-35].

Осылайша, сополимерлеу реакциясында тең реагент болып табылатын мономер ҚП үшін еріткіштің де, сондай-ақ қатайтқыштың да рөлін атқарады, себебі ҚП жеткілікті жоғары тұтқырлыққа ие. Сондықтан мұндай мономерлерге бірқатар талаптар қойылады [1, 36]:

1. ҚП-дың мономермен қатайтылған өнімі біртекті құрылымға ие болуы керек және көп жағдайда ашық түсті болуы қажет.

2. Сополимерлеу процесінде мономер гомополимеризация реакциясына түспей, керісінше, ҚП буындарымен байланыс түзетін көпірлер түзе отырып, макромолекуланы «тігуі» керек.

3. Мономердің булану жылдамдығы жеткілікті түрде төмен болуы тиіс.

4. Сомономер ҚП үшін «жақсы» еріткіш болуы керек, сонымен қатар алынатын өнім сұйық консистенцияға ие болуы қажет.

Аталған талаптың әрдайым орындала бермейтінін атап өту маңызды. Мысалы, сополимеризация балқымада да жүруі мүмкін: бұл жағдайда реакциялық қоспа қатты агрегаттық күйде болады. Алайда, міндетті шарт – балқу температурасының пероксидтік инициатордың ыдырау температурасынан аспауы. Сополимерленуді жүргізудің тағы бір нұсқасы – ҚП мен мономерді ерітіндіде реакцияластыру, мұнда басты талап – таңдалған инертті еріткіште екі қатты тең реагенттің де ери алуы. Бұл әдіс, әдетте, алынған өнімнен еріткішті синтездеу, дайындау немесе қайта өңдеу процесінде толықтай жою мүмкін болған жағдайларда қолданылады:

1. Сополимерленуді жүргізу шарттары қарапайым және қолжетімді болуы керек. Сонымен қатар, мономерді таңдағанда, дайын өнімді қайта өңдеудің технологиялық параметрлерін анықтайтын температуралық режимді ескеру қажет.

2. ҚП мен мономерлердің сополимерленуі кезінде реакцияның экзотермиялық сипатын есепке алу маңызды. Бұл әсіресе материалдың шамадан тыс өздігінен қызуына жол беруге болмайтын жағдайларда өзекті. Мұндай мәселені шешу үшін реакция ингибиторлары мен баяулатқыштарын қолдану тиімді.

3. Мономердің тұтану және қайнау температурасы мүмкіндігінше жоғары болуы тиіс.

Қанықпаған полиэфирлердің (ҚП) винил және аллил мономерлерінде жақсы еруі, олардың арзандығы мен қолжетімділігімен ұштасып, материалды өнеркәсіптік ауқымда кең қолдануға мүмкіндік берді. Полигликольмалеинаттарға негізделген лак-жабындар (ағашты қоса) ылғалдан сенімді қорғайды; олардың салыстырмалы төмен тұтқырлығы армирленген қабаттың біркелкі түзілуіне және беріктіктің артуына ықпал етеді. ҚП құрамындағы қанықпаған фрагменттер сомономермен радикалды сополимерленіп, шынытәрізді айқаспалы тор түзеді; осы себепті сомономер көбіне еріткіш әрі қатайтқыш қызметін қатар атқарады. Сомономерге қойылатын негізгі талаптар: біртектілік, төмен буланғыштық және гомополимерленуді емес, ҚП буындарымен көпірлі байланыс түзуге бейімділік [37-43].

Модификацияланған ҚП-дың винил немесе аллил мономерлерімен, сондай-ақ толтырғыштармен, пластификаторлармен, тұрақтандырғыштармен немесе басқа да қосымша компоненттермен қатаюы дайын өнімнің қасиеттерінің өзгеруіне алып келеді [43-46].

ҚП-дың қанықпаған мономерлермен сополимерленуі кезінде бастапқы қоспаны модификациялау, сондай-ақ толтырғыштар, пластификаторлар, тұрақтандырғыштар және басқа қосылыстарды енгізу дайын өнімнің қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді [43, 45,]. Атап айтқанда, полигликольмалеинаттарды модификатор ретінде фталь немесе терефталь қышқылдарын қолдану олардың жылу төзімділігі мен қаттылығын едәуір арттыруға мүмкіндік береді [47]. Ал терефталь қышқылының хлортуындыларын реакциялық қоспаға енгізу алынған қатайтылған өнімнің жанғыштығын төмендетеді [46].

ҚП модификациясының негізгі себептерінің бірі – дайын өнімнің пайдалану қасиеттерін жақсартумен қатар, оның экономикалық тиімділігі болды. Атап айтқанда, ҚП синтезінде негізгі реагенттердің бірі болып табылатын салыстырмалы түрде қымбат қанықпаған қышқылдың бір бөлігін модификациялаушы реагентпен, мысалы, фталь ангидридімен алмастыру арқылы түпкілікті өнімнің өзіндік құнын айтарлықтай төмендетуге болады [47]. Малеин немесе фумар қышқылдарының орнын ішінара баса алатын қаныққан бір- және екі негізді қышқылдарға сірке, себацин, абиетин, бензой қышқылдары және басқалары жатады. Сонымен қатар, қанықпаған қышқылдардың орнына реакциялық қоспаға бір атомды спирттер – бутанол, циклогексанол және т.б. енгізуге болады. Айта кету керек, жоғарыда аталған модификациялаушы агенттердің арқасында ҚП тек пайдалы практикалық қасиеттерге ие болып қана қоймай, сонымен қатар әртүрлі мономерлермен үйлесімділігі артады. Қанықпағандық дәрежесін төмендету ҚП-ды берілген қасиеттерімен мақсатты түрде синтездеуге мүмкіндік береді, бұл синтездің технологиялық параметрлері мен дайын өнімнің механикалық сипаттамаларын өзгерту арқылы жүзеге асады [48].

Басқа модификациялаушы қышқылдық реагенттерге тетрагидрофталь, хлор- және эндометилентетрагидрофталь қышқылдары жатады [49]. Оларды реакциялық қоспаға енгізу ҚП бетінің жабысқақтығын жоюға ықпал етеді. Ал димерленген май қышқылдары, сондай-ақ себацин және адипин қышқылдары дайын өнімнің механикалық беріктігін арттырып, соққыға төзімділік көрсеткішін жоғарылатады.

Осылайша, сореагенттердің табиғаты дайын өнімнің физика-химиялық және механикалық қасиеттеріне айтарлықтай әсер ететінін атап өткен жөн. Құрамын өзгерту арқылы практикалық тұрғыдан құнды қасиеттер кешеніне ие мүлдем жаңа материалдар алуға болады. ҚП негізіндегі жаңа жоғары молекулалық қосылыстарды алудың бір әдісі – әртүрлі құрылымдағы материалдарды алуға мүмкіндік беретін радикалды сополимерлену. Радикалды сополимерленудің өзі инициатормен немесе басқа әдіспен белсендірілген мономер молекулаларының бір-біріне ретімен қосылуы нәтижесінде макрорадикал түзілуін білдіреді. Одан әрі белсендірілген мономер молекулаларының макрорадикалдарға қосылуы олардың айтарлықтай өсуіне әкеледі [50]. Бұл процесті сипаттайтын маңызды параметрлердің бірі – кинетика, ол түпкілікті өнімнің түзілуін сүйемелдейтін барлық реакцияларды анықтауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, кинетикалық зерттеулер белгілі бір сореагенттің мінез-құлық аномалияларын зерттеуге де мүмкіндік береді.

Сондықтан, полимер қосылысының құрылымдануына әкелетін сополимерлену процесінің кинетикасын зерттеу олардың практикалық маңыздылығына байланысты зерттеушілер үшін үлкен қызығушылық тудырады [51]. Бұл зерттеулерге ҚП-дың гель түзілу және қатаю уақыты туралы деректер кіреді, сондай-ақ тұрақты физика-химиялық және механикалық көрсеткіштердің қалыптасу процесін қамтиды. Өз кезегінде, бұл көрсеткіштер дайын өнімнің пайдалану шарттарын анықтайды.

ҚП негізіндегі полимерлердің құрылымдану процесі үш кезеңде жүреді:

Бірінші кезең сополимерленудің төмен жылдамдығымен сипатталады, ал тұтқырлық көрсеткіштері біртіндеп артады. Бұл кезеңнің ұзақтығын инициаторлық жүйелерді немесе ингибиторларды қолдану арқылы кең ауқымда реттеуге болады [52, 53].

Екінші кезеңде тұтқырлықтың күрт артуы байқалады, нәтижесінде бастапқы ҚП ерітіндісі мономерде немесе еріткіште сұйықтық қасиетін жоғалтып, үш өлшемді «тігілген» құрылым түзіп, гель тәрізді күйге өтеді. Гель түзілу нүктесіне жеткеннен кейін сополимерлену жылдамдығы күрт артады, себебі тізбекті үзу реакцияларының баяулауына байланысты радикалдардың диффузия жылдамдығы төмендейді. Жылдамдықтың артуы сонымен қатар айқын экзотермиялық эффектімен бірге жүреді [54].

Үшінші кезең салыстырмалы түрде кеуекті құрылымы бар гельден қатты, балқымайтын өнімнің түзілуін қамтиды. Бұл кезде қатайтылған өнімдердің түпкілікті физика-химиялық және механикалық көрсеткіштері қалыптасады [55].

ҚП-дың винил қатарындағы мономерлермен жеңіл сополимерлену қабілетінің арқасында, олардан ендірілген (қосалқы) және құрылымданған полимер қосылыстары түзіледі. Мұндай қосылыстар жоғары механикалық беріктікке, термиялық тұрақтылыққа, химиялық төзімділікке және адгезиялық қасиеттерге ие, сондықтан оларды құрылыс, көлік, электротехника, медицина сияқты адам қызметінің әртүрлі салаларында қолдануға мүмкіндік береді [56-57].

ҚП-ды винил мономерлерімен қатайту мүмкіндігін талдай отырып, көп жағдайда радикалды сополимерлеу әдісі арқылы полимерлі гельдер сипатындағы кеңістіктік айқаспалы құрылымдар түзіледі. Кеңістіктік айқаспалы тордың қалыптасуы материалға беріктік пен өлшемдік тұрақтылық береді, сонымен қатар оның эксплуатациялық қасиеттерін жақсартады. Радикалды сополимерлену барысында макрорадикалдардың түзілуі, олардың өсуі және айқаспалану дәрежесі процестің кинетикасына, мономер табиғатына және енгізілетін қосымша реагенттерге тәуелді [58-60].

Қазіргі таңда бұл бағытты дамыту үшін сополимерлену процесін тиімді бақылау ерекше өзекті болып отыр. Мысалы, RAFT агенттерін қолдану радикалды процесті молекулалық деңгейде басқаруға мүмкіндік береді. Мұндай реагенттер реакцияны тек белгілі бір арнада жүргізіп қана қоймай, соңғы өнімнің молекулалық массасын, құрылымдық біртектілігін және функционалдық топтарының орналасуын реттеуге жағдай жасайды. Бұл әдістің артықшылығы – алынатын материалдардың қасиеттерін алдын ала жобалау мүмкіндігі.

Демек, радикалды сополимерлену кезінде кеңістіктік айқаспалы құрылымдардың түзілуі ҚП-дың қолданылу әлеуетін едәуір арттырады. Осы бағытты әрі қарай дамыту үшін процесті нақты бақылау, яғни инициаторлардың, ингибиторлардың, реттеуші агенттердің және сыртқы факторлардың әсерін үйлестіру аса маңызды. Мұндай тәсіл ҚП негізіндегі материалдардың сапасын жаңа деңгейге көтеріп, олардың өнеркәсіптік және биомедициналық қолдану аясын кеңейтуге жол ашады.

1.2 Бақыланатын/тірі радикалды полимерлену

Қазіргі уақытта жоғары молекулалық қосылыстар ғылымының дамуындағы ең маңызды бағыт - көрсетілген практикалық құнды қасиеттері бар өнімдерді алу үшін олардың түзілу реакциясының барысын бақылау мүмкіндігі. Осы мақсатта псевдотірі радикалды полимерлеу әдістерін дамытуға бағытталған зерттеулер үнемі жүргізілуде. [61, 62]. Бұл әдістер полимер тізбегінің тоқтатылуының бақыланбайтын реакцияларын оларды белсенді емес, «ұйықтау» режиміне ауыстыратын арнайы реагенттер болған кезде қайтымды реакциялармен ауыстыру мүмкіндігіне негізделген. Дегенмен, «ұйқы» режимі макрорадикалдың полимерлеу процесінен толық «өшіруін» білдірмейтінін атап өткен жөн. Осылайша, оларға белгілі бір әсер еткенде немесе басқа жағдайларда «ұйқыдағы» тізбектер полимер тізбегінің ұзаруына қатысатын радикалдардың белгілі бір санын бөлуге қабілетті. Макромолекуланың «ұйқыға кету» (ұйқы), «ояту» (жандану) және «өсу» кезеңдерінің бірнеше рет қайталануы кезінде полимер тізбегінің дискретті (сатылы) өсуі байқалады. Бұл жағдайда полимер қосылысының түзілу процесінің псевдотірі табиғатының қалыптасуы орын алады.

Псевдотірі радикалды полимерлеуді жүргізу әдістерін зерттеу және әзірлеу нәтижесінде алынған блоктардың ұзындығын бақылай отырып, белгілі бір молекулалық массадағы гомо- және сополимерлердің, трансплантаттың (егілген) және блок-сополимерлердің мақсатты синтезін жүзеге асыруға, сондай-ақ микроқұрылымы күрделі макромолекулаларды жобалаумен жұмыс. Осыған байланысты псевдотірі радикалды сополимерленуді жүзеге асырудың ең перспективалы бағыттары бар, атап айтқанда:

– инфертерлерді пайдаланып полимерлеуді жүргізу [63-69];

– нитрооксидтердің қатысуымен қайтымды тежелу арқылы полимерленуді жүзеге асыру;

– атомның тасымалдануымен бірге жүретін полимерлену реакциясы;

– «қосылу-фрагментация» принципі бойынша сатылы жүзеге асырылатын қайтымды тізбекті тасымалдаумен полимерлеу процесі.

30 жылдан астам уақыт бойы ғалымдар кез келген химиялық реакциялардың пайда болу шарттарын жақсарту кезінде тек техникалық нәтиже мен ілеспе экономикалық әсерге ғана емес, сонымен қатар оның экологиялық тазалығына, атап айтқанда, химиялық процестердің қоршаған ортаға, яғни «жасыл» химияның оң әсеріне көп көңіл бөлінеді. Сонымен қатар, осы тұрғыдан алғанда, атомды тасымалдау полимерленуі полимер қосылыстарының бақыланатын синтезінің «ең лас» әдісі болып табылады. Осы тақырыпқа арналған алғашқы шолу мақалалар [70, 71] басқарылатын атом трансферті полимерлеу процесі арқылы алынған полимер материалдарындағы мыс тұздарын пайдаланатын катализатордың қалдық құрамын азайтуға көп көңіл бөлінгенін байқауға болады. Қарастырылып отырған тағы бір мәселе мыс тұздарына балама шешім бере алатын басқа катализаторларды іздеу болды. Атап айтқанда, темір және металл емес қосылыстар негізіндегі атом тасымалдау катализаторлары қарастырылды [72, 73]. Сондай-ақ, «жасыл» химияда қайтымды немесе бұзылған тізбекті тасымалдауға негізделген процестерге, осыған орай бақыланатын полимерлеу процесін жүргізудің ең тиімді әдісі ретінде фотополимерленуді қолдануға көп көңіл бөлінеді. Бұл энергия шығындарының айтарлықтай төмендеуін, токсикалық бақылау агенттерін улы емес қосылыстар болып табылатын аналогтармен ішінара ауыстыруды және инициаторларды немесе бастамашы жүйелерді пайдалануды жоюды анықтайды [71, 74, 75]. «Жасыл» химия принциптеріне сәйкес бақыланатын радикалды полимерлеуді жүргізу мақсатында нитроксил радикалдарын пайдалану олардың уыттылық деңгейінің төмендігімен немесе оның толық болмауымен анықталады. Нитрооксидтерді полимерлеу процесін бақылаушы агент ретінде пайдалану олардың айқын антиоксиданттық және радиопротекторлық қасиеттерімен анықталады. [76, 77]. Сондықтан нитрооксидтердің қатысуымен ингибирлеу әдісін қолдана отырып,

бақыланатын радикалды полимерлеуді жүзеге асыру медицинада дәрілік заттардың синтезінде де, әртүрлі процедураларда да, соның ішінде МРТ-да маңызды болып отыр. Төмен цитоуыттылыққа ие, нитрооксидтерді қолдану «жасыл» химия принциптеріне сәйкес келеді. Дегенмен, ең жоғары тиімділікке, соның ішінде техникалық нәтижені де, радикалды сополимерлену процесін бақылайтын қолданылатын агенттердің уыттылық деңгейін де қоса алғанда, оны инфертерлердің қатысуымен жүзеге асыру арқылы қол жеткізіледі. Радикалды полимерлену механизмі оның қатысуымен шетелдік ғылыми басылымдарда қайтымды қосылу-ыдырау тізбекті беру - RAFT деп атала бастады.

RAFT полимерленуі бойынша әдебиеттерден ол туралы алғашқы ресми деректер 1998 жылы жарияланғанын атап өткен жөн. Сонымен бірге әртүрлі континенттердегі ғалымдардың екі тобы – Австралия [78, 79] және Еуразия (Франция) [80] RAFT полимерлеуін жүргізу әдісіне бір мезгілде патент әзірленген.

Синтездің басқарылуын қамтамасыз ететін RAFT полимеризациясын жүргізу үшін әдіс авторлары реакциялық қоспаға құрамында күкірті бар арнайы қоспаларды енгізді. RAFT агенттері деп аталатын бұл қоспалар соңғы реакция өнімінің молекулалық салмақ параметрлеріне әсер ете алды.

RAFT полимерлеуінің маңызды артықшылығы оның синтездің температуралық диапазонымен (20–110°C) және реакция үшін әртүрлі негізгі агенттерді таңдау мүмкіндігімен анықталатын әмбебаптығы болып табылады.

Кейіннен RAFT полимерленуін зерттеу әртүрлі бағыттар бойынша жүргізіле бастады. Негізгі маңызды мәселелердің бірі жаңа RAFT агенттерін іздеу және дамыту болды [81, 82]. Сонымен қатар теориялық зерттеулер мен эксперименттік зерттеулердің байланысы тұрғысынан реакцияның механизмі мен кинетикасы зерттелді. Бүгінгі таңда RAFT полимерленуі кезіндегі макромолекулалардың түзілуін реакция аралық өнімдерінің түзілуі арқылы түсіндіретін тәжірибелік зерттеулермен расталған ауқымды деректер бар. Алынған радикалдар екі бағытта химиялық әрекеттесулерге қатысады: тізбекті тасымалдаумен және макромолекулалар мен өсу радикалдарының «дамылсыз» режимде түзілуімен жүретін реакцияларда, және тізбектің аяқталуымен және макромолекула ұзындығын жалғастыра алмайтын «өлі» молекулалардың пайда болуымен жүретін реакциялар [83].

Қазіргі уақытта RAFT полимерлеу механизмінің негізгі проблемасы конверсияның бастапқы кезеңдерінде пайда болатын көптеген сополимерленетін жүйелерде болатын реакцияның баяулауы болып табылады. Көптеген жағдайларда процестің белсенді фазасының басталуы байқалады. RAFT агенттерінің қатысуынсыз сополимерлену жылдамдығымен салыстырғанда реакция жылдамдығының айтарлықтай төмендеуі жиі байқалады. Осы кезеңдегі бұл мінез-құлықтың себептері мұқият анықталмаған. Бұл жөнінде бірқатар гипотезалар бар: олардың ішінде аралық өнімдердің баяу фрагментациясына [84] және осы аралық заттар тікелей қатысатын терминация реакцияларының әсеріне көбірек назар аударылады [85]. Көп жағдайда белгілі бір нақты жүйелерді зерттегенде, олар жоғарыда айтылған екі болжамның бірін басшылыққа алады, әсіресе олардың, шын мәнінде, бір-бірін жоққа шығару фактісін ескере отырып. Баяу фрагментация нәтижесінде аралық өнімдер жинақталады. Бұл жағдайда тоқтату реакциялары олардың полимерлену процесінен кетуіне әкеледі. Белгілі бір жағдайда реакцияны бәсеңдетудің белгілі бір механизмінің үстемдігі байқалған кезде мұндай болжам жасауға болады. Дегенмен, жүйеде болып жатқан барлық процестерді математикалық сипаттауға, сондай-ақ реакцияның химиясын зерттеуге мүмкіндік беретін жұмыс істейтін әмбебап модельдерді жасағанда, екі жорамалға да бір-бірін жоққа шығаруға емес, керісінше, бірін-бірі толықтырады деген тұжырым жасауға болады.

Бірінші RAFT полимерлеу моделі 2000 жылдардың басында жасалған псевдотірі радикалды полимерленудің жалпы теориясына негізделген [86-88]. Осы теорияның ережелеріне сәйкес RAFT полимерлену реакциясы келесі схема бойынша жүреді: оның ішінде кәдімгі радикалды полимерленуге тән процестер – бастама (инициирлеу), өсу және тізбектің аяқталуы сияқты, сондай-ақ RAFT реакциясын анықтайтын процестер – RAFT агентіне қайтымды тізбекті беру және аралық өнімдердің қатысуымен тізбекті кейіннен тоқтату. Айта кету керек, RAFT агенті төмен молекулалық салмақпен немесе полимерлі қосылыспен ұсынылуы мүмкін.

Инициирлеу кезеңі келесі сатылардан тұрады:

– бірінші кезең инициатор I ыдырауы кезінде түзілетін бос радикалдардың $\mathrm{R}_0^\bullet$ пайда болуымен бірге жүреді:

$$I \xrightarrow{k_i} 2\mathrm{R}_0^\bullet \tag{1}$$

– екінші кезең – түзілген бос радикалдардың мономер молекулаларымен әрекеттесуі:

$$\mathrm{R}_0^\bullet + \mathrm{M} \xrightarrow{k_p} \mathrm{R}_1^\bullet$$

Радикалдың түзілуін $\mathrm{R}_1^\bullet$ құрамында n мономер бірлігі бар радикалдардың $\mathrm{R}_n^\bullet$ мономермен өзара әрекеттесуінің ретті реакциясы нәтижесінде жүзеге асырылатын молекулалық тізбектің өсу процесінің ерекше жағдайы ретінде қарастыруға болады. Бұл жағдайда аралық өнімдер бір типті n+1 бірліктері бар өсу радикалдары $\mathrm{R}_{n+1}^\bullet$ болып табылады:

$$\mathrm{R}_n^\bullet + \mathrm{M} \xrightarrow{k_p} \mathrm{R}_{n+1}^\bullet,\ n \geq 0 \tag{2}$$

Әрі қарай Q_n және Q_m екі «өлі» тізбектердің пайда болуына әкелетін диспропорция немесе сызықтық молекуланың түзілуіне әкелетін радикалдардың рекомбинациясымен жүретін байланыс макромолекуласының Q_{n+m} өсу радикалдарының аяқталу реакцияларының пайда болуын анықтайды. Бұл жағдайда реакциялардың көпшілігі негізінен қосылу механизмімен жүреді:

$$\mathrm{R}_n^\bullet + \mathrm{R}_m^\bullet \xrightarrow{k_t} \mathrm{Q}_{n+m},\ n,m \geq 1 \tag{3}$$

Төмен молекулалы RAFT - Z агентіне $\mathrm{R}_n^\bullet$ ($n \geq 1$) радикалды қайтымды қосу реакциясы кезінде радикалды аралық өнім (аралық қосылыс) түзіледі $\overline{\mathrm{R}}_n^\bullet$, ол кейіннен кететін топтың радикалын $R_0^\bullet$ жою жағдайында полимер RAFT- P_n агентіне айналады:

$$\mathrm{R}_n^\bullet + \mathrm{Z} \underset{k_{-ad}^1}{\overset{k_{ad}^1}{\rightleftarrows}} \overline{\mathrm{R}}_n^\bullet \xrightarrow{k_\beta^1} \mathrm{P}_n + \mathrm{R}_0^\bullet,\ n \geq 1 \tag{4}$$

Радикалды түрлендірулердің бұл тізбегі «төмен молекулалы RAFT - агентіне тізбекті көшіру» деп аталады. Реактивті мономердің жоғары концентрациясы полимер тізбегінің жоғары өсу жылдамдығын да анықтайтынын ескерсек, бұл аралық қосылыстың (радикалды аралық) түзілу жылдамдығынан $\overline{\mathrm{R}}_n^\bullet$ айтарлықтай жоғары, онда (4) теңдеу үшін мынаны белгілеуге болады $n \geq 1$.

Полимер желісінің көлемін ұлғайтудың барлық кезеңдері, соның ішінде өсу, тасымалдау және одан кейінгі тізбектің аяқталуы кетуші топтың радикалдарының да $\mathrm{R}_0^\bullet$, инициатордың да $\mathrm{R}_0^\bullet$ қатысуымен өтеді. RAFT радикалдарынан да, инициатордан да түзілетін өсу радикалдарының реактивтілігі көп жағдайда ерекшеленбейді және $\mathrm{R}_n^\bullet$ ($n \geq 1$ кезінде) құрайды.

Полимер агентінің P_n 4-ші деңгейге ұқсас жүретін қайтымды тізбекті тасымалдау реакцияларына қатысуы нәтижесінде аралық өнім түзіледі, ол $n,m \geq 1$ кезінде екінші түрдегі $\overline{\overline{\mathrm{R}}}_{nm}^\bullet$ радикалды аралық өнім болып табылады. Өз кезегінде бұл аралық өнімнің фрагментациясы екі жолдың бірімен жүреді: макрорадикал $\mathrm{R}_n^\bullet$ мен полимер RAFT - агентінің P_m түзілуімен немесе макрорадикал $\mathrm{R}_m^\bullet$ мен полимер RAFT- агентінің P_n пайда болуымен:

$$\mathrm{R}_n^\bullet + \mathrm{P}_m \underset{k_{-ad}^2}{\overset{k_{ad}^2}{\rightleftarrows}} \overline{\overline{\mathrm{R}}}_{nm}^\bullet \underset{k_{ad}^2}{\overset{k_{-ad}^2}{\rightleftarrows}} \mathrm{P}_n + \mathrm{R}_m^\bullet,\ n,m \geq 1 \tag{5}$$

Реакция (5) – полимер RAFT- агентіне тізбекті тасымалдау реакциясы болып табылады. Полимерлеу процесінің псевдотірі табиғаты 4 және 5 кезеңдерімен белгіленеді: Радикалды аралық өнімдер $\mathrm{R}_n^\bullet$ және $\overline{\overline{\mathrm{R}}}{}^\bullet_{nm}$ ұшырайтын фрагментация радикалдардың регенерациясымен, содан кейін полимер тізбегінің өсуінің қайта басталуымен және төмен молекулалық немесе полимерлі сипаттағы RAFT-агентіне одан әрі қосылуымен бірге жүреді.

Нәтижесінде реакцияның «жалған тірі» сипаты 4 және 5 кезеңдерімен анықталады: атап айтқанда, радикалды аралық өнімдердің $\overline{\mathrm{R}}{}^\bullet_n$ и $\overline{\overline{\mathrm{R}}}{}^\bullet_{nm}$ қатысуымен жүріп жатқан фрагментация полимер тізбегінің өсуінің басталуымен радикалдардың регенерациясымен бірге жүреді - бұл процесс оларды RAFT-агентіне келесі рет қосқанда қайтадан аяқталады.

Аралық заттар полимерленудің белсенді қатысушылары бола отырып, сызықтық немесе «жұлдыз тәрізді» құрылымның макромолекулаларының түзілуіне әкелетін айқас немесе квадраттық полимер тізбегінің аяқталу реакцияларына түседі. Өз кезегінде, қосылу механизмі бойынша үзілу реакцияларына қатысатын бірінші типті аралық құрылымның «өлі» тізбектерінің Q_{n+m} пайда болуына ықпал етеді:

$$\mathrm{R}_n^\bullet + \overline{\mathrm{R}}{}^\bullet_m \xrightarrow{k_t^1} \mathrm{Q}_{n+m} \tag{6}$$

$$\overline{\mathrm{R}}{}^\bullet_n + \overline{\mathrm{R}}{}^\bullet_m \xrightarrow{k_t^2} \mathrm{Q}_{n+m},\ n, m, p, l \geq 1 \tag{7}$$

Қосылу механизмі бойынша жүретін үзілу реакцияларының талдауы екінші аралық заттың қатысуымен үш- (Q_{n+m+p}) немесе төрт сәулелі ($\mathrm{Q}_{n+m+p+l}$) «жұлдыз» құрылымының макромолекулаларын береді:

$$\mathrm{R}_n^\bullet + \overline{\overline{\mathrm{R}}}{}^\bullet_{mp} \xrightarrow{k_t^3} \mathrm{Q}_{n+m+p} \tag{8}$$

$$\overline{\overline{\mathrm{R}}}{}^\bullet_{nm} + \overline{\overline{\mathrm{R}}}{}^\bullet_{pl} \xrightarrow{k_t^4} \mathrm{Q}_{n+m+p+l} \tag{9}$$

Төмен температурадағы полимерлену жағдайында бұл реакциялар тұрақты макромолекулалардың түзілуімен қайтымсыз болатынын атап өткен жөн. Бұл ретте 90°С жоғары қыздырғанда жүргізілетін полимерлеу процесі тұрақсыз өнімдердің түзілуіне әкеледі, нәтижесінде реакция (6–9) қайтымды болуы мүмкін.

Винил мономерлерінің ҚШ-мен салыстырғанда жоғары реактивтілігін, сондай-ақ олардың гомополимерлену реакциясына түсу тенденциясын ескере отырып, ҚШ-винил мономер өнімдерінің бақыланатын синтезін жүзеге асырудың ең тиімді және қолжетімді тәсілі RAFT-сополимерленуі болып табылады. Атап айтқанда, RAFT-агенттерінің қатысуымен сополимерлену процесін бақылау ғана емес, сонымен қатар олардың физика-химиялық қасиеттері бойынша түбегейлі ерекшеленетін желілік және сызықтық құрылымдардың өнімдерін алуға болады [89].

1.3 Қаныкпаған полиэфирлер негізіндегі ион алмастырғыштар

Иониттер немесе ион алмастырғыш шайырлар суда ерімейтін және басқа ерітінділердің иондарының қатысуымен алмасу реакцияларына оңай түсетін заттар. Бірқатар ион алмастырғыштар тотығу және сорбция процестерін қоздыруға қабілетті. Өнеркәсіпте өндірілетін ион алмастырғыштар диаметрі 1 мм аспайтын полимерлі сфералық бөлшектер болып табылады.

Ион алмастырғыштардың негізгі мақсаты суды жұмсарту және оны кешенді тазарту болып табылады. Ион алмастырғыштар сонымен қатар тамақ, химия және ауыр өнеркәсіпте, фармакологияда, косметологияда, медицинада және күнделікті өмірде қолданыла бастады. Дегенмен, пайдаланылатын ион алмастырғыштардың басым көлемі өнеркәсіптік кәсіпорындардың шығарындыларынан сирек металдардың ілеспе бөлінуімен бірге суды тазарту жұмыстарына арналған.

Технологиялық ерітінділерден, жуу және ағынды сулардан металл иондарын сорбциялық экстракциялау қазіргі уақытта шұғыл шешімді қажет ететін маңызды мәселелердің бірі болып табылады [90]. Қазіргі уақытта ғалымдар металл иондарын сорбциялауға қабілетті арнайы құралдарды қолдануды қамтитын суды тазарту шараларының тұтас кешенін әзірледі. Өнеркәсіптік ағынды сулар әсер ететін тазарту шаралары қоршаған ортаны қорғауға және қазіргі өнеркәсіп әлеміндегі өзекті мәселені шешуге бағытталған [91]. Өнеркәсіптің әртүрлі салаларының өндірістік қуаттарының кең көлемде артуына байланысты құрамында әртүрлі кәсіпорындар қызметінің өнімдері, кейде рұқсат етілген нормадан бірнеше есе асатын мөлшердегі өндірістік ағынды суларды тазарту мәселесі айтарлықтай өсті. Әртүрлі кәсіпорындардың өндірістік қуатының жыл сайын артуын ескере отырып, ағынды суларға әртүрлі уыттылық дәрежесіндегі органикалық және бейорганикалық заттардың бөлінуі де айтарлықтай артады. Атап айтқанда, соңғы онжылдықтар табиғи су объектілерінің (су қоймалары, каналдар, көлдер және т.б.) ауыр металдар мен мұнай-химия өнімдері ғана емес, сонымен қатар синтетикалық текті беттік белсенді заттар, сондай-ақ пестицидтер мен гербицидтер деңгейінің айтарлықтай өсуімен сипатталды. Бұл жеткілікті тазартудан өтпеген өнеркәсіптік және коммуналдық кәсіпорындардың ағынды суларының шығуымен түсіндіріледі. Әсіресе қауіпті фармацевтикалық және химиялық зауыттардың ағынды суларының шығарындылары, құрамында канцерогендердің және басқа да улы заттардың көп мөлшері бар. Нөсер, жер асты және жер үсті суларымен араласып, өнеркәсіптік ағынды сулар қоршаған ортаға – флора мен фаунаға орасан зор, кейде орны толмас зиян келтіреді, сонымен қатар адам денсаулығына кері әсерін тигізеді [92].

Бұған дейін әлемнің жетекші ғылыми институттары мен зертханаларының ғалымдары өнеркәсіптік ағынды суларды тазартудың әртүрлі әдістерін жасауға бағытталған көптеген зерттеулер жүргізді, бірақ бұл мәселе шешілді деп ойлау қате болар еді [93]. Осыны ескере отырып, табиғи су объектілеріне түсетін ағынды суларды тазарту проблемасы қазіргі заманғы индустриялық мемлекеттің ең маңызды және негізгі міндеттерінің бірі болып табылады, ол қазіргі уақытта өзектілігін жоғалтпайды. Нәтижесінде өнеркәсіптік ағынды суларды тазартудың қолданыстағы технологияларын жетілдіру, атап айтқанда коагуляциялық және флокуляциялық реагенттерді пайдалануды белсендіру қажеттілігі туындады. Қазіргі уақытта коагулянттар ретінде поливалентті металдардың бейорганикалық тұздары - алюминий мен темірдің қолданылатынын ескеру қажет. Флокулянттар ретінде ең көп таралғаны акриламид негізіндегі суда еритін полимерлі қосылыстар, олардың сөзсіз артықшылығына ауыр металдар, фосфор қосылыстары, органикалық заттар және тұрақты дисперсиялық ортаны жасайтын басқа қосылыстар кіретін әртүрлі ластаушы заттарды ұстаудағы әмбебаптығы жатады. Сондай-ақ табиғи полимерлер тобына жататын хитозан, целлюлоза және крахмал туындылары, полимерлі кремний қышқылы (бейорганикалық полимер) және органикалық полимерлер – поливинил спирті, полиэтилен оксиді және поливинилпирид туындылары көбінесе флокулянт қызметін атқарады [94].

Өнеркәсіптік ағынды суларды коагулянттар мен флокулянттарды қолдану арқылы тазартудың жеткілікті жоғары дәрежесіне қарамастан, суды олармен тазартқаннан кейін, көп жағдайда ауыр металл иондарын мүмкіндігінше толық ұстау үшін қосымша «тазалаудан кейінгі» шараларды жүргізу қажет, олардың көпшілігі айнымалы валенттілікке ие, сондықтан тотығу-тотықсыздану реакцияларына түседі. Ауыр металдардың әртүрлі химиялық, физика-химиялық және биологиялық реакцияларға түсуге қабілетті және консервативті канцерогендік заттар тобына жататынын ескере отырып, суда жоғары концентрацияда адам немесе жануарлар ағзасына әрі қарай ену арқылы мутагендік және тератогендік өзгерістердің дамуы байқалады, көп жағдайда өмірмен үйлеспейді. Сондықтан сорбент бетіндегі ауыр металл иондарын сорбциялау арқылы өндірістік ағынды суларды тазарту бар мәселенің нақты шешімі болып көрінеді және сорбент ретінде бұрын қолданылған кеуекті материалдарды ғана емес, сонымен қатар торлы құрылымы бар полимерлі гидрогельдер өз көлемінде үлкен мөлшерде су жинауға қабілетті. Айта кету керек, емдеу іс-әрекетінің бұл түрі байыту процестері ретінде де әрекет ете алады [95]. Сонымен, сирек металдар атап айтқанда, галий, германий, теллур, молибден, вольфрам, т.б. сорбенттің бетіне шөгуі мүмкін.

Қазіргі уақытта селективті коагулянттар мен флокулянттар барған сайын танымал бола бастады [96]. Көп жағдайда ионалмастырғыштар таңдамалы флокулянт ретінде пайдаланылады – сыртқы ерітіндідегі қоршаған иондармен өз иондарын алмастыру арқылы әрекеттесетін, яғни сыртқы ортаның иондарымен ион алмасу реакцияларына түсетін заттар. Ион алмастырғыштарды қолданудың тиімділігі мен рентабельділігі тұрғысынан ең перспективалысы синтетикалық органикалық шайырлар және олардың негізіндегі сополимерлер болып табылады. Сонау 1935 жылы ағылшын ғалымдары Б.А. Адамс және Э.Л. Холмс [97] иондарды синтетикалық органикалық полимерлермен алмасу мүмкіндігін белгіледі, нәтижесінде белгілі және ең перспективалы ион алмастырғыштар тобы ион алмастырғыш шайырлармен толықтырылды. Жоғарыда аталған полимерлік материалдардың маңызды қасиеттерінің бірі олардың жұмыс істеу кезіндегі жоғары алмасу қабілеті мен тұрақтылығы екенін атап өткен жөн.

Қазіргі уақытта ион алмастырғыштар көбінесе дәндер түрінде шығарылады (түйіршіктелген ион алмастырғыштар), бірақ мембраналық, талшықты және мата ионалмастырғыш материалдарын алу технологиялары әзірленген. Ион алмастырғыш шайырларға келетін болсақ, олар іс жүзінде немесе толығымен ерімейтін, электролиттер мен органикалық еріткіштердің ерітінділерінде шектелген ісінуге қабілетті және электролиттің аниондарымен және катиондарымен ион алмасу реакцияларына қатысу қабілеті бар қатты полимерлі қосылыстар. Ион алмастырғыш шайырлар қышқыл, тұзды немесе сілтілі электролиттік ерітінділерден оң немесе теріс зарядталған иондарды жұтуға қабілетті, сонымен бірге басқа ұқсас зарядталған иондарды баламалы мөлшерде бөледі. Ионалмастырғыш шайырлардың молекулалық құрылымы ион алмасу реакцияларына түсетін жылжымалы қарсы иондардың қарама-қарсы зарядын өтейтін зарядты алып жүретін қозғалмайтын немесе фиксирленген иондарды қамтитын кеңістіктік көлденең байланысқан полимерлі желі немесе тор түрінде ұсынылуы мүмкін. Ион алмасу - бұл екі жанасу фазалары арасында жүретін стехиометриялық ион алмасудың қайтымды процесі, мұнда бірінші фаза электролит ерітіндісімен, ал екіншісі - ион алмастырғыштың өзі.

Жалпы алғанда, ион алмастырғыштарды зерттегенде, оларды қатты электролитпен шартты түрде қателесуге болады, мұнда оның бір бөлігі «бекітілген жақтау» болып табылады, ал қарсы иондар «қозғалатын бөлікті» құрайды. Сонымен қатар, ион алмастырғыштарды қолдану аясы көбінесе оның «тұрақты бөлігін» құрайтын материалмен анықталады. ҚШ-ды өңдеу арқылы алынған синтетикалық текті полимерлі ион алмастырғыш материалдарды негіз ретінде пайдалану оларды тіпті қатты ластанған өнеркәсіптік және ағынды суларды тазарту үшін пайдалануға мүмкіндік береді. Сорбент ретінде ионалмастырғыш шайырларды қолданудың бір артықшылығы олардың регенерациялану мүмкіндігі екенін атап өткен жөн. Атап айтқанда, ион алмастырғыштың жұмыс істеу мерзімі аяқталғанда, оны қалпына келтіруге болады. Сонымен қатар, соңғысының pH мәндерінің кең диапазонына төзімділігі қышқылдар мен сілтілердің қатысуымен регенерацияға мүмкіндік береді.

Ластаушы заттардан (соның ішінде бейорганикалық қоспалардан) суды тазарту саласында ион алмастырғыштарды қолдану кальций мен магний иондарын натрий иондарымен алмастыруды көздейтін суды жұмсарту процестерін де қамтиды. Ионалмастырғыштар суды деионизациялау үшін де қолданылады, егер бар барлық қоспа иондарын сутек иондарымен және гидроксид иондарымен ауыстыру қажет болса. Егер өнеркәсіптік ластанудан ағынды суларды тазарту мәселесіне қайта оралсақ, онда классикалық тазарту жүйесінің әрбір бөлімінде ағынды суларды тікелей фильтрациялау, соңғы суды тазарту, су объектілерін қайта өңдеу, технологиялық су ағындарын қайта өңдеуде ион алмастырғыштарды қолдану негізделген [90]. Ион алмастырғыш шайырлар технологиялық суды қайта өңдеу процестерінде, атап айтқанда өндірістік процестерге қажетті өнеркәсіптік ағынды суларда бастапқы реагенттердің айтарлықтай мөлшері болған жағдайда өте маңызды болды. Осылайша, ион алмастырғышты қолданудың технологиялық схемасы су ағындарын ион алмастырғыш шайыр арқылы өткізуден тұрады, нәтижесінде ерітінді сүзіледі - ерітінді мен ластаушы заттар бөлінеді. Кейіннен бастапқы реагенттері бар тазартылған ерітінді өндірістік циклге қайтарылады. Бұл процесс экономикалық тұрғыдан алғанда өте тиімді: біріншіден, өндірістегі ысыраптардың айтарлықтай азаюы; екіншіден, қоршаған ортаға реагенттер шығарылмайды, сәйкесінше су қоймалары мен басқа да су объектілерін ластанудан тазартуға айтарлықтай шығындар қажет емес; Сонымен қатар принципті түрде жаңа ион алмастырғыштарды іздеу және құру перспективасы ион алмасуды пайдалану мүмкіндіктерін, соның ішінде ерітінділерді бөлу үшін қолданылатын жаңа технологияларды әзірлеуді айтарлықтай кеңейтеді.

Осылайша, ионалмастырғыштардың жаңа тұжырымдарын іздестіру перспективалы міндет болып табылады, оның шешімі экономикалық және экологиялық әсер етеді. Сорбент ретінде әртүрлі құрамдағы ҚШ-ды өңдеу өнімдерін пайдалану ион алмастырғыштардың селективтілігін, ион алмасу қабілетін және басқа да сапалық параметрлерін анықтайтын дайын өнімнің қасиеттерін өзгертуге мүмкіндік береді.

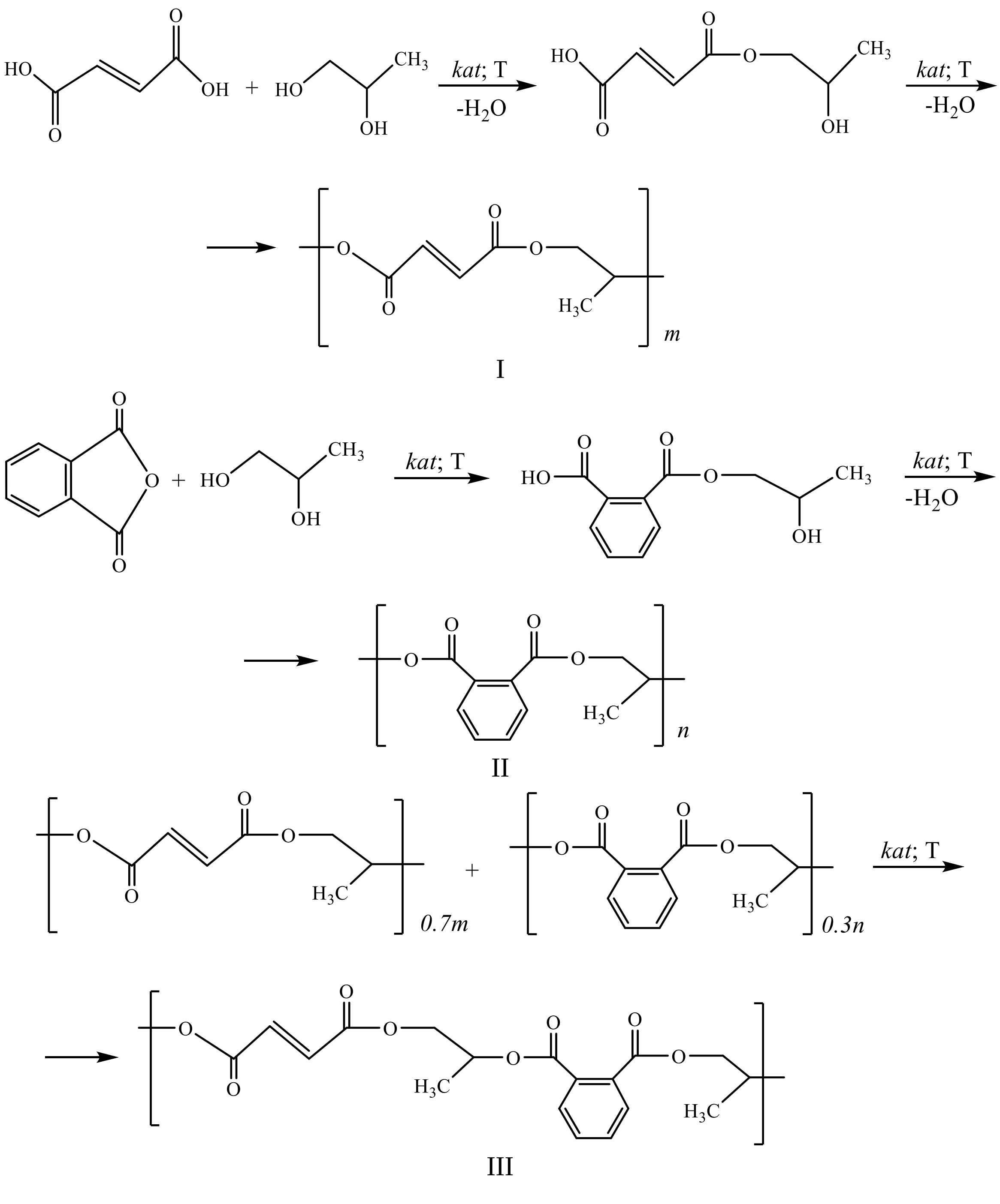
Жоғарыда айтылғандарды қорытындылай келе, RAFT - агенттерінің қатысуымен радикалды сополимерленуді жүргізу полимерлеу процесінің барысын тікелей бақылауға ғана емес, сонымен қатар әртүрлі құрылымдардың сополимерлерін - классикалық желілік құрылымды (полимер гельдер) және сызықтық құрылымды алу үшін мүмкіндік береді, бұл олардың қолдану аймағының айтарлықтай кеңеюіне ықпал етеді.

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

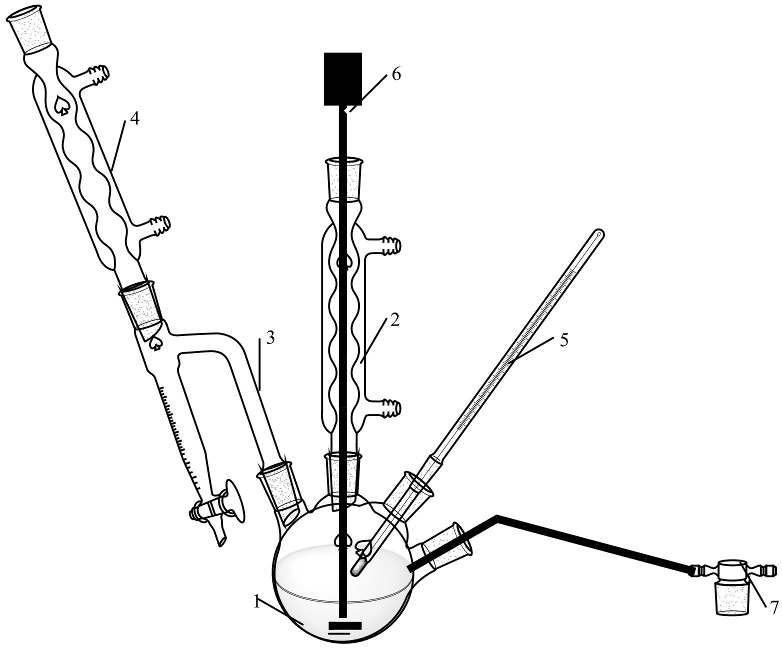
2.1 Бастапқы заттар

2.1.1 Полипропиленгликольфумаратфталаттың синтезі

Полипропиленгликольфумаратфталат (п-ПГФФ) 0,7:0,3:1,05 моль мөлшерінде алынған фумар қышқылының, фталь ангидридінің пропиленгликольмен [98] поликонденсациялану реакциясы арқылы алынды. Реакция аралық қышқылды эфирлердің түзілуімен сатылай жүрді (1-сурет).



Сурет 1 – Полипропиленгликольфумаратфталат алу сызбасы п-ПГФФ алу үшін 2-суретте сызбалық түрде көрсетілген қондырғының жұмыс моделі пайдаланылды, ол төрт мойынды колбадан, араластырғыштан, инертті азот газын енгізуге арналған барботерден, АКОВ-12 аппаратының қақпағынан (Дин-Старк тұзағы), екі кері тоңазытқыштан және термометрден тұрады.



1 – төрт мойынды колба; 2, 4 – кері тоңазытқыш; 3 – АКОВ-12 аппаратының қақпағы (Дин-Старк тұзағы); 5 – термометр; 6 – араластырғыш; 7 – Сокслет ыдысы

Сурет 2 – п-ПГФФ өндіруге арналған қондырғының сызбасы

Жұмыс үлгісін құрастырғаннан кейін пропиленгликольдің есептелген мөлшері төрт мойындық колбаға құйылады және 30-40° С дейін қыздырылады, содан кейін сусымалы реагенттер (фумар қышқылы және фталь ангидриді) қосылады. Реакциялық қоспаны қыздырып, 100°С температурада 30 минут қайнатады [99]. 15 минуттан кейін сары, мөлдір, біртекті сұйықтық пайда болады. Температура 100°С-қа жеткенде, азотты аралық Сокслет колбасы арқылы беруді бастаймыз (секундына 1-2 көпіршік), азот жұмыс моделіне түсетін түтіктің реакция қоспасының бетіне дерлік жеткеніне көз жеткіземіз. Жүйені азотпен қамтамасыз ету арқылы қол жеткізілетін ортаның инерттілігі желатинизацияның қажетсіз процесін болдырмайды. Пропиленгликольдің фумар қышқылымен және фталь ангидридімен әрекеттесуі нәтижесінде аралық реакция өнімдері – қышқылды күрделі эфирлер түзіледі, ол қосу процесінің экзотермиялық сипатына байланысты реакциялық қоспаның температурасының жоғарылауымен бірге жүреді. Температура тұрақтанғаннан кейін және судың бөлінуі тоқтағаннан кейін реакциялық қоспаға бастапқы реагенттердің жалпы массасының 0,2% мөлшерінде $ZnCl_2$ катализаторы (сусыз) енгізіледі. Бұл жағдайда синтез белсенді араластырумен бірге жүреді. Поликонденсация 140–170°С температура диапазонында жүзеге асырылады [99, 100].

Поликонденсация процесін зерттеу үшін реакциялық колбада біртекті қоспаны алғаннан кейін 30, 60, 120, 180 минуттан кейін сынамалар алдын ала өлшенген колбаларға алынды (дәлдігі 0,0002 г 0,3-0,4 г), онда қышқыл саны мен молекулалық салмағы анықталды [100]. Қышқыл саны берілген молекулалық салмаққа сәйкес мәнге жеткенде поликонденсация аяқталды [99]. Зерттеу объектілері берілген молекулалық салмағы 2500 Da және 9000 Da болатын п-ПГФФ екенін ескерсек, өнім шығымы бірінші ҚШ үшін 98,6%, екіншісі үшін 97,8% құрады. Жанама түрде фумар қышқылы, фталь ангидриді және пропиленгликоль арасындағы реакция поликонденсация кезінде бөлінетін су көлемімен бақыланады, ол 140°C температурада бөліне бастайды. Есептелген су көлемі босатылған кезде процесс тоқтайды [100]. Жалпы реакция уақыты 5-9 сағат.

Синтез аяқталғаннан кейін 1-кестеде көрсетілген келесі сипаттамалары бар полипропиленгликольфумаратыфталат алынды.

Әрі қарай, аспаптық әдіспен п-ПГФФ молекулалық салмағын анықтау үшін еріткіш ретінде шаңсыз хлороформды пайдаланып, HACH 2100AN (Жапония) турбидиметрінде турбидиметриялық талдау жүргізілді [101].

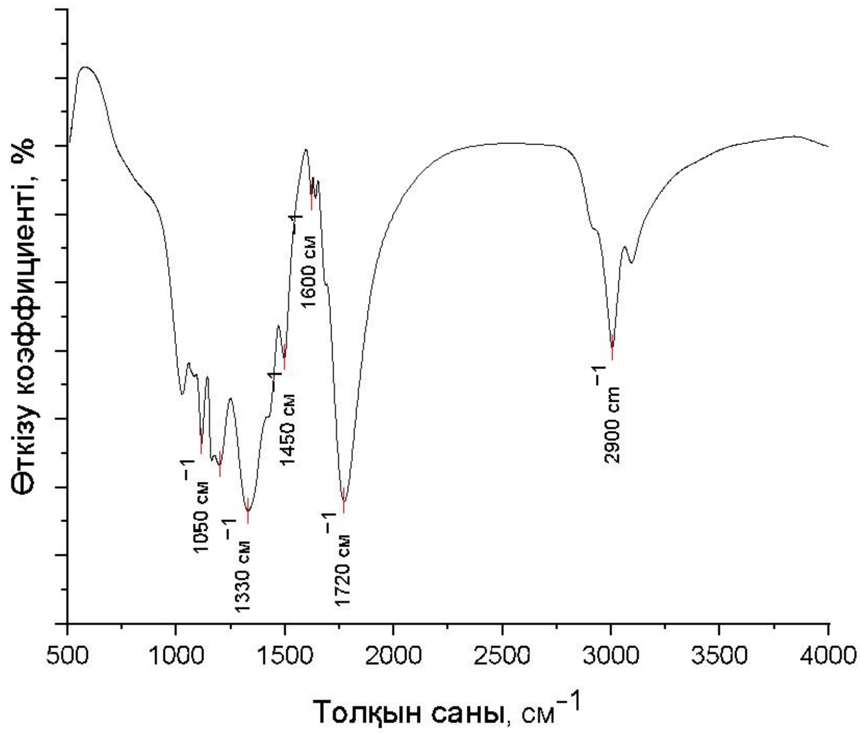
Турбидиметрия арқылы есептелген қанықпаған п-ПГФФ шайырларының орташа салмақтық молекулалық массасы сәйкесінше 2489,41 Da және 8986,23 Da құрады. Осылайша, п-ПГФФ молекулалық салмағын турбидиметриялық зерттеу нәтижесі қышқыл санын анықтау және поликонденсация кезінде бөлінетін су мөлшерін өлшеу арқылы бұрын алынған мәндерге ұқсас нәтиже көрсетті (1-кесте).

Кесте 1 – Әртүрлі молекулалық салмақтағы п-ПГФФ физикалық-химиялық сипаттамалары

Көрсеткіш	Молекулалық масса п-ПГФФ	
	M_W = 2500 Da	M_W = 9000 Da
Консистенция	тұтқыр, бал тәрізді зат	
Түсі	Ашық-сары	сары реңктері бар күңгірт ақ
Жұмсару температурасы, К	109	126
Балқу температурасы, К	135	147
Ерігіштігі	Хлороформ мен диоксанда, спирттерде ериді, суда ерімейді	
Өнім шығымы, %	98,6	97,8
Шайырдың молекулалық салмағы қышқыл санымен анықталады, Da	2514,2±2,6	9012,7±9,0
Шайырдың молекулалық массасы, бөлінген су мөлшерімен анықталады, Da	2506,8±2,5	9004,3±9,0
Шайырдың молекулалық салмағы турбидиметриялық жолмен анықталады, Da	2489,4±2,5	8986,2±9,0
Шайырдың молекулалық массасы гельді өткізу хроматографиясымен анықталады, Da	2480,1±2,5	8979,2±9,0
Орташа молекулалық салмақ, Da	2497,6±2,5	8995,6±9,0

Ұқсас мәндер 200-700 нм Diode Array Detector (DAD) (АҚШ) бар Agilent Technologies 1100 Series гель өткізгіш хроматографында синтезделген п-ПГФФ талдауы кезінде де алынды. Диоксан - гель-өткізгіш хроматография (ГӨХ) зерттеулері үшін еріткіш ретінде пайдаланылды. Талдау 35°C температурада және 0,9 мл/мин ағын жылдамдығында жүргізілді. ГӨХ талдауы сонымен қатар Malvern қос детекторлы хроматографында (Gel permitted chromatograph) қайталанды. Талдау үшін диоксандағы 0,05 г қанықпаған полиэфир үлгісі дайындалды. ГӨХ арқылы алынған және 1-кестеде берілген п-ПГФФ орташа молекулалық салмақ мәндері алынған нәтижелердің ұқсастығын көрсетеді.

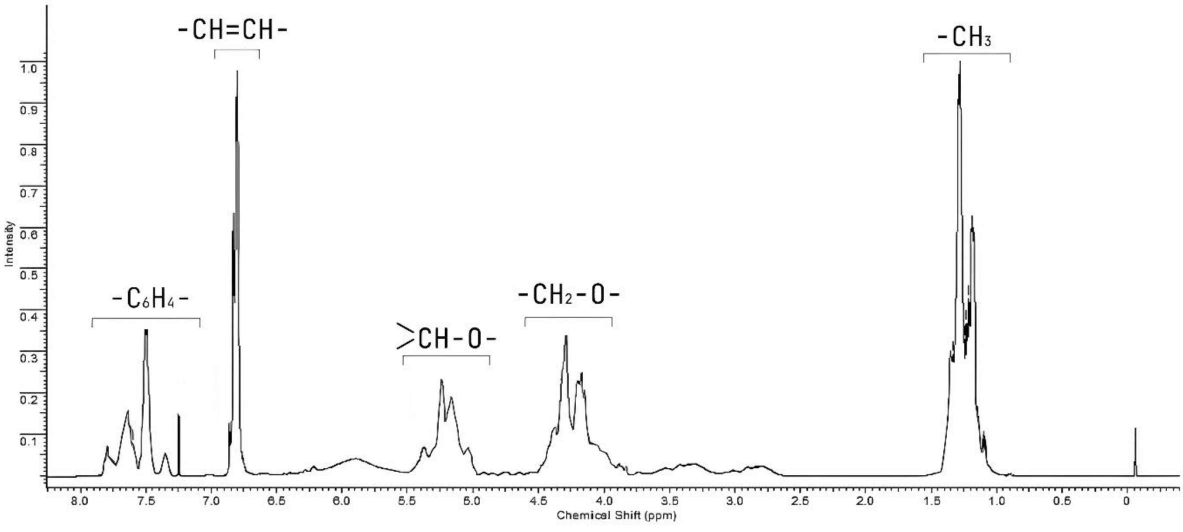
Әртүрлі молекулалық салмақтағы қанықпаған полиэфир п-ПГФФ ИҚ (3-сурет) және ^{1}Н ЯМР (4-сурет) спектроскопиясына сәйкес анықталды.



Сурет 3 – Полипропиленгликольфумаратфталаттың ИҚ-спектрі

Осылайша, 3-суретте п-ПГФФ -тің ИҚ спектрі көрсетілген, мұнда 1570–1590 см$^{-1}$ аймағында сіңіру жолақтары бар, бұл қанықпаған полиэфирі құрамында фумарат (малеин) тобының қос қанықпаған байланысының болуын көрсетеді [102]. Сондай-ақ спектрде п-ПГФФ метил тобына -CH_3 сәйкес келетін 2860–2885 см$^{-1}$ диапазонында сіңіру жолақтары бар. 1400–1440 см$^{-1}$ сіңіру аймағында күшті тар жолақтардың пайда болуы –CH_2–CO– тән. Күрделі эфир тобының болуы –COOC=C– 1778 см$^{-1}$ және 1792 см$^{-1}$ аймағында шыңдардың болуын растайды. Сонымен қатар молекулада бензол сақинасының болуын көрсететін 1440–1465, 1475–1525 және 1575–1600 см$^{-1}$ диапазонына тән жұтылу жолақтары бар [103].

Әрі қарай, $CDCl_3$ ерітіндісіндегі бөлме температурасында ^{1}H ядроларында жұмыс (резонанстық) жиілігі 400 және 100 МГц болатын Jeol фирмасының JNN-ECA 400 спектрометрінде ^{1}H ЯМР спектрі алынды. Қалдық протондық сигналдарға немесе дейтерленген еріткіштің көміртек атомдарына қатысты өлшенген химиялық ығысулар (4-сурет).



Сурет 4 – Полипропиленгликольфумаратфталаттың ^{1}H ЯМР спектрі

п-ПГФФ сополимерінің құрамын түсіндіру және сандық есептеу кезінде бұл полимерде протондардың үш тобы бар екені ескерілді. Бірінші топқа фумар сомономерінің құрамдас бөліктері болып табылатын =HC–CO– топтары, екінші топқа пропиленгликоль сомономерінің құрылымдық бірлігінің бөліктері болып табылатын $–CH_2–O–$ және –CH топтары жатады. Үшінші топ пропиленгликоль компонентінің $–CH_3$ тобымен ұсынылған. =HC–CO– тобының протондары 5-7 м.д. аймағында интегралдық мәні 5,46 синглет түрінде анықталды. $–CH_2–O–$ және –CH тобының 1H ЯМР спектрлері интегралды қарқындылығы 4,74 болатын 2–5 м.д. аймағында жоғары қарқынды мультиплеттік сигналдар түрінде пайда болды. Пропиленгликоль компонентінің $–CH_3$ сигналы 0–2 м.д. аймағында дублет түрінде пайда болды, жалпы интегралды интенсивтілігі 5,65-те 3J 6.1 Гц кезінде 1.25 м.д., 3J 6.7 Гц кезінде 1.19 м.д., 3J 5.9 Гц кезінде 1.14 м.д және 3J 5.9 Гц кезінде1.5 м.д. Спектрдің басқа аймақтарындағы шамалы сигналдар протонды құрамның басқа функционалды топтарының болуын болжайды [104, 105].

Осылайша, ИҚ және ^{1}H ЯМР спектрлерінің мәліметтері қанықпаған полиэфирлердің құрамында қос реактивті байланыстардың болуын растайды, бұл өз кезегінде олардың иондық мономерлермен сополимерленуін жүзеге асыруға мүмкіндік береді. Осыған байланысты гидрогельдер синтезінде реагенттердің бірі ретінде синтезделген п-ПГФФ пайдалану және олардың қасиеттеріне зерттеулер жүргізу мүмкін болады [106].

2.1.2 Мономерлер, еріткіштер және қосалқы заттар үшін тазарту әдістері және константалары

Фумар қышқылы - Aldrich (АҚШ) фирмасы шығарған, қосымша тазартусыз қолданылды.

Фталь ангидриді – химиялық таза, Aldrich (АҚШ) фирмасы өндірген.

1,2-пропиленгликоль – вакуумды айдау арқылы тазартылған. Ортаңғы фракция натрий сульфаты үстінде кептірілді, содан кейін ол декантацияға ұшырады, әрі қарай қайталап фракциялау жүргізілді. $T_{қайнау}$ = 470,9 К; $T_{балқу}$=260,4 К; d_4^{20} = 1,431; n_D^{20} = 1,1112.

Мырыш хлориді ($ZnCl_2$) - Aldrich (АҚШ) өндіруші компаниясының анализ үшін таза маркасы, қосымша тазартуға ұшыраған жоқ.

Диоксанның салмағы бойынша 10% мөлшерінде қабылданған *диоксан* концентрлі тұз қышқылымен 3 сағат бойы кері тоңазытқыш көмегімен қайнатылды. Қайнау кезінде сұйықтық арқылы азоттың әлсіз тогы өтті. Содан кейін сулы қабат бөлініп, диоксан қатты калий гидроксидімен шайқалады, сүзіледі, натрий қосылды және 1 сағат бойы рефлюкспен өңделеді. Дистилляциядан кейін натрий сымының бірнеше бөлігі диоксанға орналастырылды. $T_{қайнау}$ = 101°С; $T_{балқу}$ = 12°С; d_4^{20} =1,4224.

Хлороформды концентрлі күкірт қышқылымен шайқап, сумен жуып, кальций хлоридінде кептіріп айдалды. Хлороформның тазалығы сүзгі қағазынан булану арқылы тексерілді: хлороформнан кейін иіс қалмауы керек; өткір, тітіркендіргіш Cl_2, HCl, $COCl_2$ қоспаларының иісін көрсетеді. $T_{қайнау}$=61,152°С.

Этил спирті (этанол) барий оксидінде кептірілген және атмосфералық қысымда айдау арқылы тазартылған. $T_{қайнау}$=351–352 К/760 мм сынап бағанасы; n_D^{20} = 1,3611; d_4^{20} = 0,7893.

Бензол кальций хлоридінде кептірілді, содан кейін натрий металында айдалынды. $T_{қайнау}$ = 353К/760 мм сынап бағанасы; n_D^{20} = 1,50112; d_4^{20} = 0,8790.

Гексан – химиялық таза, қосымша тазартусыз қолданылады.

Акрил қышқылы – Aldrich (АҚШ) өндіруші компаниясының «таза» маркасы, күйдірілген магний сульфаты үстінде кептірілді, содан кейін қосарланған вакуумдық айдау жүргізілді. $T_{қайнау.}$ = 300 К/40 мм сынап бағанасы; n_D^{20} = 1,4222; d_4^{20} = 1,0511.

Метакрил қышқылының «таза» маркасы күйдірілген магний сульфаты үстінде кептірілген және вакуумда қосарланған айдау арқылы тазартылған. $T_{қайнау}$ = 303 К/8 мм сынап бағанасы; n_D^{20} = 1,4280; d_4^{20} = 1,0511.

Бензоил тотығы аз мөлшерде суық хлороформда ерітілді және метанолмен тұндырылды. $T_{балқу}$ 107°С.

Калий броматы ($KBrO_3$) – химиялық таза, қосымша тазартусыз пайдаланылды.

Калий бромиді (KBr) - судан қайта кристалдану арқылы екі рет тазартылды.

Бор қышқылы - судан қайта кристалдану арқылы тазартылды.

Фосфор қышқылы – анализ үшін таза және қосымша тазартуға ұшырамаған.

Натрий хлориді (NaCl) – судан қайта кристалдану арқылы екі рет тазартылған.

Кальций хлориді ($CaCl_2$) – кері тоңазытқышпен суда 3 сағат қайнатады. Осыдан кейін ерітінді механикалық қоспаларды кетіру үшін сүзіледі. Ерітінді салқындағаннан кейін тазартылған кальций хлоридінің кристалдары тұнбаға түсіп, сүзгіден өткізіліп, тұрақты масса қалыптасқанша кептірілді.

Тазарту және айдаудан кейін барлық еріткіштер мен қолданылған мономерлер әдебиетте келтірілген деректермен сәйкес келетін тұрақты мәндерге ие болды [107].

Химиялық шыны ыдыстар мен жабдықтар *мемлекеттік стандарт* талаптарына сәйкес.

2.2 Тәжірибе жүргізу әдістемесі

2.2.1 Полиэфирлердің молекулалық массасын турбидиметриялық әдіспен анықтау (жарық шашырау әдісі)

Бүгінгі таңда $1 \cdot 10^4 – 1 \cdot 10^7$ МВ диапазонында полимер қосылыстарының массалық-орташа молекулалық массасын (M_W) анықтаудың ең сенімді аспаптық әдістерінің бірі полимер ерітінділерімен жарықтың шашырауын өлшеу әдісі болып табылады. Осы диссертациялық зерттеудің бастапқы реагенттерінің бірі болып табылатын синтезделген полипропиленгликольфумаратфталаттың молекулалық салмағын анықтау үшін Дебай әдісін [108] пайдалана отырып, үш бұрыштың астында жарықтың шашырауын немесе бұлыңғырлылықты (τ) тікелей өлшеу үшін визуалды HACH фирмасының 2100 AN зертханалық турбидиметрі және УРЛ-М1 рефрактометрі пайдаланылды.

2100 AN көрнекі зертханалық турбидиметрі қанықпаған полиэфир ерітінділерінің нормаланған қарқындылығын және жарық шашырауының асимметриясын (бұлыңғырлық – τ, ол ерiген заттың құрамына байланысты және ерітінділердің жалпы бұлыңғырлығы мен еріткіш арасындағы айырмашылық) өлшеу үшін пайдаланылды. Таза еріткіш пен п-ПГФФ ерітіндісінің сыну көрсеткіші УРЛ-М1рефрактометрінің көмегімен өлшенді.

Еріткіштің сыну көрсеткішін және ерітіндінің сыну көрсеткішінің ұлғаюын белгілеу үшін әртүрлі молярлық концентрациядағы ерітінділер сериясын дайындау үшін 0,05 г полипропиленгликольфумаратфталаттың үлгісі алынды: $1{,}232 \cdot 10^{-3}$; $1{,}102 \cdot 10^{-3}$; $9{,}908 \cdot 10^{-4}$; $9.00 \cdot 10^{-4}$; $8{,}18 \cdot 10^{-4}$; $7{,}541 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Еріткіш ретінде таза хлороформ қолданылды, онда зерттелетін қанықпаған полиэфир үлгісі ерітілді.

Сыну көрсеткішінің (Δn) сәйкес концентрацияларға қатынасын есептеу, орташа мәнді табу (10) формула бойынша жүргізілді:

$$\frac{\Delta n}{\Delta c}, \tag{10}$$

мұнда Δn мәні сәйкес концентрациядағы ерітіндінің сыну көрсеткіші мен таза еріткіштің сыну көрсеткіші арасындағы айырмашылық.

Әрі қарай Дебай теңдеуіндегі тұрақтының мәні есептелді. К коэффициенті (11) теңдеу арқылы есептеледі:

$$K = \frac{2\pi^2 n_c^2}{N_A \lambda^4} \cdot \left(\frac{\Delta n}{\Delta c}\right)^2, \tag{11}$$

мұнда λ – толқын ұзындығы ($\lambda = 5.461 \cdot 10^{-5}$),

π – осмостық қысым (π = RT).

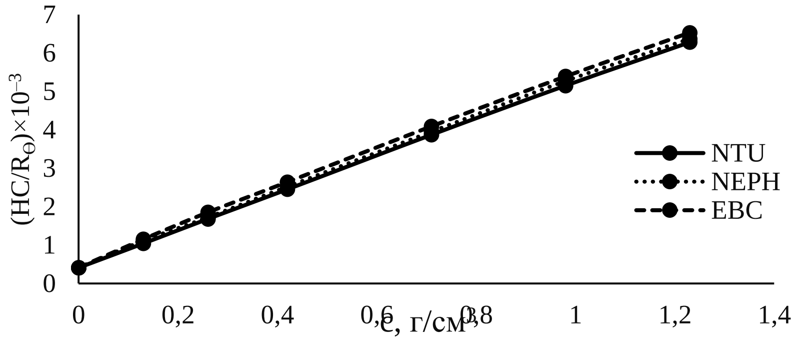
K коэффициентін есептегеннен кейін H мәні полимер ерітіндісінің жоғарыда көрсетілген алты концентрациясы үшін есептелді:

$$H = \frac{16\pi}{3} \cdot K, \tag{12}$$

немесе түрлендіруден кейін есептеу (13) формула бойынша жүргізілді:

$$H = \frac{32\pi^3 n_c^2}{3N_A \lambda^4} \cdot \left(\frac{\Delta n}{\Delta c}\right)^2, \tag{13}$$

Барлық концентрациялар үшін $\frac{Hc}{\tau}$ мәнді есептегеннен кейін осы мәннің *c* концентрациясына қарсы графигі салынды. Алынған түзуді *c = 0* -ге экстраполяциялау ордината осінде шекті мәнге сандық сәйкес келетін $\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M_w}$ кесінді алуға мүмкіндік береді.



Сурет 5 – $\frac{HC}{R_{\theta i}} = f(C)$ тәуелділігінің графигі $\frac{HC}{R_{\theta i}} = f(C)$

5-суретте (10–13) формулалар арқылы есептеулер бойынша құрастырылған $\frac{HC}{R_{\theta i}} = f(C)$ тәуелділік графигі көрсетілген.

Алынған түзу сызықты С=0-ге экстраполяциялау $HC/R_{\theta i}=1/M_W$ шекті мәнге сәйкес кесінді береді, соның негізінде біз алған қанықпаған полиэфирдің орташа салмақтық молекулалық салмағы есептелді [109].

2.2.2 Полиэфирлердің молекулалық массасын гель өткізгіш хроматография арқылы анықтау

Гель өткізу хроматографиясы (молекулярлық елеуіш хроматографиясы, өлшемді алып тастау хроматографиясы немесе өлшемді алып тастау хроматографиясы) еріген макромолекулаларды өлшемі бойынша бөлу үшін «елеуге» арналған аналитикалық технология болып табылады. Қатты-сұйық хроматографияның бір түрі бола отырып, гельді өткізгіш хроматографияның жұмыс принципі әртүрлі мөлшердегі зат молекулаларының стационарлық фазаның тесіктеріне ену қабілетінің айырмашылығына негізделген (кеуекті гель «елеуіш») белгілі бір еріткішпен толтырылған. Хроматограф молекулалардың кеуектер арқылы өту уақытын жазады. Атап айтқанда, үлкен молекулалар гельдің тесіктеріне мүлдем енбейді, немесе олардың кішкене бөлігіне енеді, нәтижесінде элюент берілгенде, олар шағын өлшемді молекулалармен салыстырғанда ертерек жуылады. Ерітіндідегі молекулаларды өлшемі бойынша бөлу осы принципке негізделген [110].

Гель өткізгіштік хроматографиясы арқылы талдауды жүргізу кезінде макромолекуланың конформациясы, сондай-ақ олардың агрегациясы және тармақталу дәрежесі, абсолютті молекулалық массаны, молекулалық өлшемді, ішкі тұтқырлық индексін анықтауға мүмкіндік беретін жоғары технологиялық үштік детекторлық схемалар қолданылады. Бұл өз кезегінде құрылымдар туралы да, олардың құрылымы туралы да кең түсінік береді. Мұның бәрі үштік анықтау сызбасы жарық шашырау детекторларымен бірге вискозиметр мен рефрактометрді біріктіру нәтижесінде мүмкін болады [111].

п-ПГФФ молекулалық салмағын анықтау Malvern dual detector (Gel permitted chromatograph) және Agilent Technologies 1100 Series c Diode Array Detector (DAD) хроматографтарында жүргізілді. Талдау үшін диоксандағы 0,05 г қанықпаған полиэфир үлгісі дайындалды.

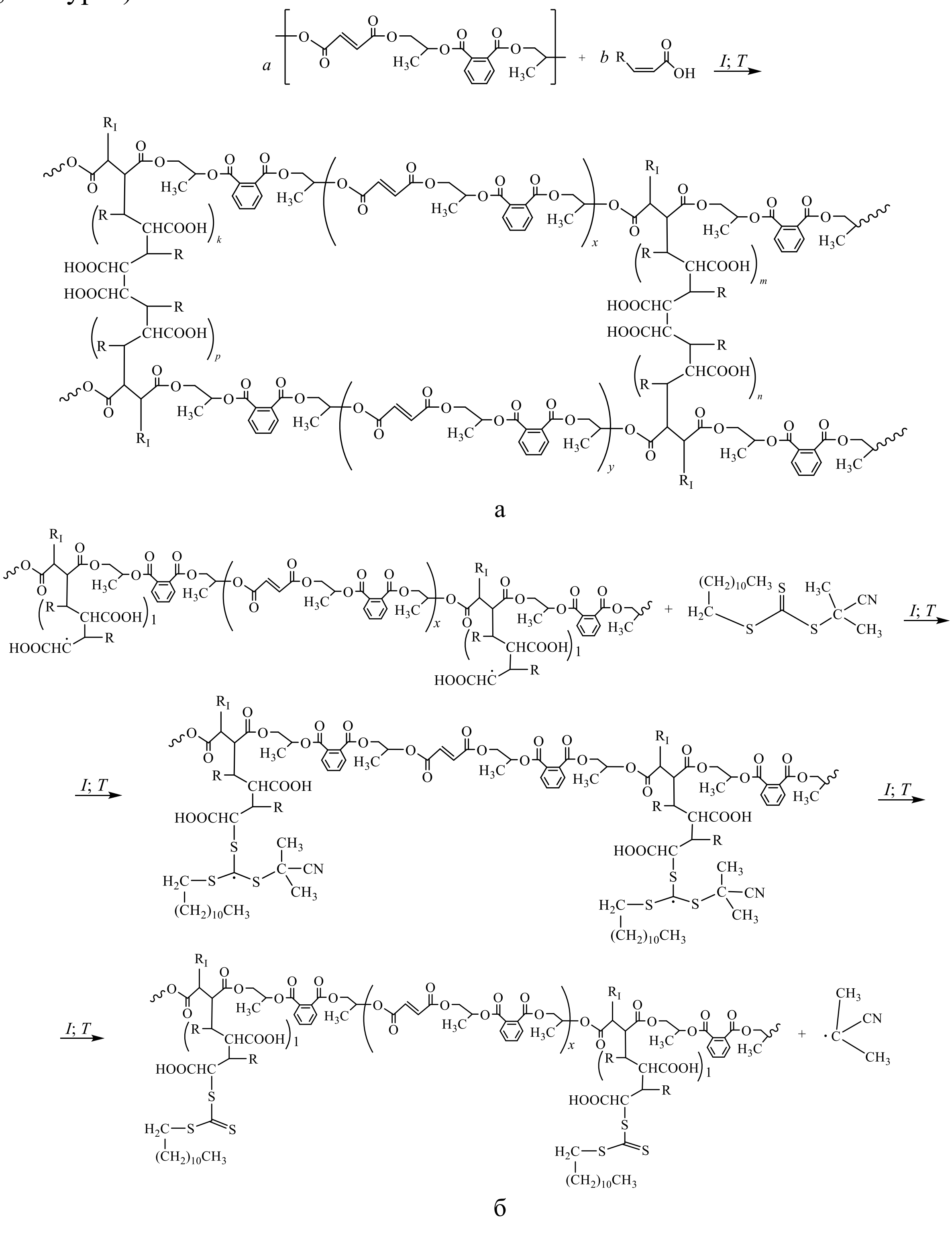
п-ПГФФ молекулалық салмағын талдау алынған хроматограмманы қолдану арқылы жүргізілді [112].

2.3 Сополимерлердің физика-химиялық қасиеттерін синтездеу және зерттеу

2.3.1 Сополимерлердің синтезі

Полипропиленгликольфумаратфталаттың акрил және метакрил қышқылдарымен радикалды сополимерлену реакциясы диоксан ерітіндісінде Т=333K кезінде 52 сағат бойы бастапқы сомономер молярлық қатынасында 10:90, 25:75, 50:50, 75:25 және 90:10 мол.% RAFT-агентінің қатысуымен және онсыз жүргізілді. 8 моль/м^3 мөлшерінде радикалды полимерлеудің бастамашысы ретінде бензоил асқын тотығы (БТ) пайдаланылды [113, 114].

Сополимерлердің синтезін схемалық түрде келесідей көрсетуге болады (6а, 6б-сурет).



а

б

п-ПГФФ–АҚ(МАҚ) сополимерлерінің синтезі: а – RAFT-агентінсіз; б – RAFT-агентімен; R=H, CH_3

Сурет 6 – АҚ және МАҚ-мен п-ПГФФ сополимерлену схемасы

Мономерлер ампулаларға құйылып, аргонмен тазартылып, 333 К термостатталған.

2.3.2 Сополимерлену кинетикасын зерттеу

Сополимерлену кинетикасы реакциямен бірге жүретін реакциялық қоспа көлемінің өзгеруін бақылауға негізделген дилатометриялық әдіс арқылы зерттелді [115]. Дилатометрдің капиллярындағы менисктің қозғалу жылдамдығы белгілі бір уақыт аралықтарында стандартты шкала көмегімен визуалды түрде жазылады.

Сополимерлену конверсиясы (14) формула бойынша анықталады:

$$P = \frac{\Delta V \cdot 100}{V \cdot K}, \tag{14}$$

мұнда V – синтез температурасындағы реакциялық қоспаның бастапқы көлемі, мл;

ΔV – белгілі бір уақыт аралығында реакциялық қоспа көлемінің өзгеруі, мл.

$$dV = \pi r^2 \cdot \Delta h \cdot ц.д. \tag{15}$$

мұнда r – дилатометр капиллярлық радиусы, см;

Δh – мениск деңгейінің өзгеруі;

ц.д. – шкала бойынша бөлу бағаны, см.

К – мономердің 100% полимерге айналуы кезінде жүйе көлемінің азаюын білдіретін жиырылу коэффициенті.

К жиырылу коэффициенті (16) формуласымен есептелді [116]:

$$K = 1 - \frac{r_М}{r_П}, \tag{16}$$

2.3.3 Қанықпау дәрежесін анықтау

Бром (йод) саны 100 г полимермен әрекеттесетін галогеннің граммен көрсетілген мөлшерін сипаттайды. Бұл әдіс бойынша бромдау процесі KBr және $KBrO_3$ ерітінділерінің қоспасы болып табылатын, концентрлі тұз қышқылының қатысуымен бос бром бөлетін бромды-бромат ерітіндісін қолдану арқылы жүзеге асырылады.

Анализатор ретінде құрамында 1 литр суда ерітілген 5,568 г $KBrO_3$ және 40 г KBr, сондай-ақ KI және HCl 10% ерітінділері және $Na_2S_2O_3$ 0,1 н ерітіндісі бар жаңадан дайындалған ерітінді қолданылады [99, 17; 117 б].

Талдау үшін екі конустық колба қажет, оған алдын ала зерттелетін үлгінің өлшенген бөліктері (0,0001 г дәлдікпен 1-2 г) салынады. Содан кейін колбалардың ішіне 10 мл еріткіш (CCl_4 немесе хлороформ) қосылады. Бақылау эксперименті бірдей реагенттермен дербес жүргізіледі. Колбаның ішіндегісін толық немесе ішінара еріткеннен кейін алынған ерітінділерге дәл өлшенген 25 мл бромид-бромат ерітіндісін қосады және 10 мл 10% HCl ерітіндісін қосады, содан кейін колбалардың ішіндегісін мұқият шайқайды және қараңғы жерде 4 сағатқа қалдырылады. 4 сағаттан кейін колба ерітінділеріне 15 мл 10% KI ерітіндісі және 150 мл тазартылған су қосылады. Бөлінген йодты крахмал ерітіндісінің қатысуымен тиосульфаттың 0,1 н ерітіндісімен түсі өзгергенше титрлейді.

Бром саны (Б.С.) формула арқылы есептеледі (17):

$$Б.С. = \frac{(a\text{-}b)\cdot 0{,}008\cdot 100\%}{g}, \tag{17}$$

мұнда *a* – бақылау эксперимент үлгісін титрлеуге қажетті $Na_2S_2O_3$(ерітінді) титрантының көлемі, мл;

b – зерттелетін үлгіні титрлеуге қажетті $Na_2S_2O_3$ (ерітінді) титрантының көлемі, мл;

0,008 – әрбір 1 мл $Na_2S_2O_3$ ерітіндісіне ерітінділерді өңдеуге негізделген бөлінген бос Br_2 мөлшері;

g – үлгі салмағы, г [99, 70 б].

RAFT-агентінің қатысуынсыз реакцияларда синтезделген полимерлер диоксанмен әрекеттеспеген реакциялық қоспадан жуылды. Полимерлер вакуумды пеште 313 К тұрақты массаға дейін кептірілді.

Алынған сополимерлердің құрамы ЖТСХ әдісімен қалдық принципі [101] және потенциометриялық [100] арқылы анықталды. АҚ және МАҚ бар п-ПГФФ сополимерлері сәйкес функционалдық топтардың созылу тербелістері бар ИҚ спектрлерінің деректері негізінде анықталды.

2.3.4 Сополимерлену константаларын анықтау және сополимер макромолекулаларының құрылымын есептеу

Майо-Льюис интегралдық әдісі интегралдық түрде жазылған сополимерлердің құрамын сипаттайтын теңдеуді қолдануға негізделген. Бұл интегралдық теңдеу 5%-дан жоғары терең түрлендіру дәрежесі үшін қолданылады (18), (19) формулалары:

$$r_2 = \frac{\lg\frac{M_2^0}{M_2} - \frac{1}{P}\lg\frac{1-\frac{M_1}{M_2}P}{1-\frac{M_1^0}{M_2^0}P}}{\lg\frac{M_1^0}{M_1} + \lg\frac{1-\frac{M_1}{M_2}P}{1-\frac{M_1^0}{M_2^0}P}}, \tag{18}$$

$$P = \frac{1 - r_1}{1 - r_2}, \qquad (19)$$

мұнда [M_1^0] и [M_2^0] – мономерлердің бастапқы молярлық концентрациясы;

[M_1] және [M_2] – берілген конверсия тереңдігінде әрекеттеспеген мономерлердің концентрациясы [118].

Р параметрінің мәні r_1 және r_2 мәндері оң мәндерге ие болатындай етіп таңдалады, яғни олар координаттардың І-ші кварталында болады. Нағыз сополимерлену константалары мономерлердің әртүрлі молярлық қатынасы үшін белсенділік константаларының мәндерін есептегеннен кейін алынған r_1 (ординат осі) координаталарында r_2 (абсцисса осі) графикалық түрде табылды. Алынған түзу сызықтар қиылысу кезінде көп қырлы қатарды құрайды, олардың ең кіші үшбұрыштың центрінде ең сенімді болып табылатын r_1 және r_2 параметрлерінің сандық мәндерін анықтайтын қажетті координаталар болады [119].

Сополимердің толық сипаттамасы оның құрамын анықтау арқылы ғана анықталмайды: сополимердің құрамы бірдей болған кезде оның әртүрлі құрылымын байқауға болады. Бұл сополимерлер көрсететін қасиеттердің айырмашылығын анықтайды. Алайда сополимерлену константаларының мәндері синтезделген сополимерлердің құрамын ғана емес, құрылымын да алдын ала анықтауға мүмкіндік береді.

Макромолекула құрылымында әртүрлі байланыстардың болу ықтималдығы (немесе олардың макромолекуладағы пайызы) сәйкесінше әрбір элементар реакцияның макромолекула тізбегінің жалпы өсу жылдамдығына меншікті салмағын анықтайды [118, 29-32 б.].

Осыған байланысты Уолл белгілі r_1 және r_2 үшін макромолекула құрылымындағы байланыстың әрбір түрін (f) қамту ықтималдығын анықтауға мүмкіндік беретін теңдеу шығарды.

Медведев пен оның әріптестері Уолл тәуелсіз бірдей теңдеулерді шығарды (20)–(22):

$$f_{M_1M_1} = \frac{r_1\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2}{r_1\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 + 2\left(\frac{M_1}{M_2}\right) + r_2}, \qquad (20)$$

$$f_{M_1-M_2} = f_{M_2-M_1} = \frac{\frac{M_1}{M_2}}{r_1\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 + 2\left(\frac{M_1}{M_2}\right) + r_2}, \qquad (21)$$

$$f_{M_2-M_2}=\frac{r_2}{r_1\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2+2\left(\frac{M_1}{M_2}\right)+r_2} \qquad (22)$$

Макромолекулада орташа тізбек ұзындығы L болады, ол бастапқы мономердің жалпы мазмұнының макромолекула құрылымындағы сәйкес бірліктердің санына қатынасымен анықталады (23), (24) теңдеулер:

$$L_{M_1}=\frac{f_{M_1-M_1}+f_{M_1-M_2}}{f_{M_1-M_2}}, \qquad (23)$$

$$L_{M_2}=\frac{f_{M_2-M_2}+f_{M_1-M_2}}{f_{M_1-M_2}} \qquad (24)$$

Альфрей-Прайс белсенділік факторлары Q және *e* формулалары (25), (26) [120-122] негізінде есептеледі:

$$r_1\cdot r_2=\exp\left(-\left(e_1-e_2\right)^2\right), \qquad (25)$$

$$r_2=\frac{Q_1}{Q_2}\exp\left(-e_2\left(e_2-e_1\right)\right), \qquad (26)$$

2.3.5 Полимерлердің ісіну дәрежесін анықтау

Ісіну дәрежесін анықтау үшін синтезделген сополимерлердің үлгілері (~0,3 г) екі апта бойы тазартылған суда ұсталды. Алынған гельдердің ісінуінің тепе-теңдік дәрежесінің мәні (27) формула бойынша анықталады [99, 111; 123 б.]:

$$\alpha=\frac{m-m_0}{m_0}\cdot 100\%, \qquad (27)$$

мұнда m – ісінген үлгінің массасы, г;

m_0 – құрғақ үлгі салмағы, г.

Сополимерлердің ісіну дәрежесі әртүрлі сыртқы факторлардың (pH, температураның өзгеруі, моно-, екі және үш валентті тұздардың болуы, әртүрлі полярлы органикалық еріткіштердің болуы) әсерінен де анықталды.

Буферлік ерітінділер H^+ иондарының концентрациясында белгілі бір тұрақтылыққа ие. Мұндай ерітінділердің қышқылдық деңгейі (pH) оларға аз мөлшерде күшті қышқылдар немесе негіздерді қосқанда, сондай-ақ олардың бастапқы концентрациясын сұйылту арқылы өзгерткенде немесе керісінше концентрацияда іс жүзінде өзгеріссіз қалады. Буферлік жүйелерге протон доноры болып табылатын әлсіз қышқылдың немесе оның тұзының ерітіндісі және сутегі ионының акцепторлары болып табылатын қышқылмен конъюгацияланған әлсіз негіз немесе оның тұздары жатады.

Ортаның pH мәндерін өзгертудің АҚ және МАҚ бар п-ПГФФ сополимерлерінің әрекетіне әсерін талдау үшін қолданылатын әмбебап буферлік қоспасы 0,04 М H_3PO_4, CH_3COOH және H_3BO_3 ерітінділері негізінде дайындалған. Қажетті қышқылдықтың буферлік ерітіндісін алу үшін 100 мл қоспаға белгілі бір көлемде 0,2 н жаңа дайындалған натрий гидроксиді ерітіндісін қосады [124].

Акрил және метакрил қышқылдары бар полипропиленгликольфумаратфталат негізіндегі сополимерлердің әрекетіне ортаның pH әсерін зерттеу ортаның әртүрлі қышқылдық мәндері бар ерітінділердегі олардың тепе-теңдік ісіну дәрежесін анықтау гравиметриялық әдіс арқылы жүзеге асырылды. Осы мақсатта зерттелетін сополимерлердің өлшенген бөліктері алынды (~0,3 г), олар кейін тұрақты массаға жеткенше буферлік ерітінділерде (pH 2-ден 9-ға дейін) ұсталды. Алынған гельдердің ісінуінің тепе-теңдік дәрежесі (27) формула бойынша анықталды [99,].

Әртүрлі температурадағы (25–45°С) сулы ерітінділердегі зерттелетін сополимерлердің ісінуінің тепе-теңдік дәрежесі де гравиметриялық әдіспен анықталды. Ол үшін құрғақ үлгінің сынамалары тазартылған суға (pH 7) орналастырылды, берілген температураға дейін термостатикалық бақыланады және тұрақты масса орнатылғанша суда ұсталды. Ісінудің тепе-теңдік дәрежесі де формула (27) арқылы есептелді.

Полипропиленгликольфумаратфталат негізіндегі сополимерлердің акрил және метакрил қышқылдарымен ыдырауы органикалық еріткіштердің (ДМФА, ДМСО, этанол) және төмен молекулалық бейорганикалық моно-, би- және поливалентті тұздардың қатысуымен зерттелді. Осы мақсатта 0-ден 1-ге дейінгі әртүрлі көлемдік фракцияларда тазартылған сумен еріткіштердің қоспалар сериясы, сондай-ақ концентрациясы 10^{-3} моль/л-ден 10^{-0} моль/л (1М) дейінгі $NaCl$, $CaCl_2$ және $FeCl_3$ ерітінділері дайындалды.

Полипропиленгликольфумаратфталат негізіндегі зерттелетін сополимерлердің әртүрлі органикалық еріткіштер ерітінділеріндегі және төмен молекулалы тұздардың ерітінділеріндегі акрил және метакрил қышқылдарымен ісінуінің тепе-теңдік дәрежесі (27) формула бойынша гравиметриялық әдіспен дәл осылай анықталды [99, 123].

2.4 Реакциялық қоспадан сызықты сополимерді бөліп алу

Бастапқыда торлық және сызықтық құрылымның сополимерлерін бөлу мақсатында тігілген сополимерлер сызықтық сополимер қоспасынан және реакцияға түспеген қоспаның қалған бөлігінен сүзілді. Содан кейін қоспаны полиакрилді (ПАҚ) немесе полиметакрилді (ПМАҚ) қышқылдың түзілуі мүмкін жағдайда бөліп алу үшін диэтил эфирінде тұндырды, содан кейін ПАҚ (ПМАҚ) тұнбасын сүзеді. Тікелей әрекеттеспеген п-ПГФФ суда тұндырылды: бұл үшін ПАҚ (ПМАҚ) оқшауланғаннан кейін қалған қоспасы 5 еселенген су көлеміне құйылады және алынған тұнба (ҚШ) сүзілді. Сызықтық полиэфирдің, диэтил эфирінің және судың қоспасы болып табылатын алынған фильтрат 30°C температурада бір тәулік бойы булану үшін қалдырылды. 24 сағаттан кейін ерітінді түзілген сополимерді оқшаулау үшін толуол жүйесінде алынған диэтил эфир-судан тұндырылды. Тұнба пайда болғаннан кейін оны сүзгіден өткізіп, вакуумды пеште 30°C температурада тұрақты масса қалыптасқанша кептірді.

Алынған АҚ (МАҚ) бар п-ПГФФ сызықтық сополимері ИҚ спектроскопиясы арқылы қосымша анықталды.

2.5 Сополимерлердің сорбциялық және десорбциялық қасиеттерін анықтау

Сынамалардың сорбциялық қабілеті металл ерітінділерінің тұздарында зерттелетін үлгілердің оларға әсер ету уақытын өзгерту арқылы анықталды. Осы мақсатта өлшенген сополимерлердің мөлшері әртүрлі концентрациядағы металл тұздарының дайындалған ерітінділеріне түсіп, белгілі бір уақыттан кейін аликвоттар алынды. Зерттеу металл тұздарының Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} және Cu^{2+} ерітінділерін қолдану арқылы жүргізілді. Металл иондарының концентрациясы 200–450 нм толқын ұзындығы диапазонында LAES MATRIX SPECTROMETER спектрофотометрі арқылы кондуктометриялық титрлеу және атомдық эмиссиялық спектроскопия арқылы анықталды [125].

Сорбциядан кейін металдардың десорбциялану дәрежесін анықтау үшін әрбір үлгіні бір-бірінен бөлек, концентрациясы 1 М болатын тұз қышқылының ерітіндісіне салып, 24 сағат бойы ұстады. Металл иондарының концентрациясы сорбция жағдайындағыдай кондуктометрлік титрлеу және бірдей толқын ұзындығы диапазонында LAES MATRIX SPECTROMETER спектрофотометрінде атомдық эмиссиялық спектроскопия әдісі арқылы анықталды [125].

2.6 Алынған нәтижелерді математикалық өңдеу

Тәжірибені оңтайландыру үшін п-ПГФФ негізіндегі зерттелетін полимерлердің реагенттерінің АҚ және МАҚ-ға қатынасы Taguchi DoE әдісімен таңдалды, бұл статистикалық өңдеу арқылы эксперименттер санын азайтуға және Design Expert статистикалық бағдарламалық құралының арқасында эксперименттерді жоспарлау және сапаны бақылау операцияларын талдауды жүзеге асыруға мүмкіндік берді (version 13, Stat-Ease, Minneapolis, USA) [126].

Алынған нәтижелердің дәлдігі мен сенімділігіне қол жеткізу үшін біз тапқан эксперименттік деректер математикалық өңдеуге ұшырады. Төменде математикалық өңдеудің негізгі формулалары берілген [127]:

1. Өлшенетін шаманың орташа мәні (28) формула бойынша анықталды:

$$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i}{n}, \tag{28}$$

мұнда n – өлшемдер саны;

X_i – i-ші өлшемнің нәтижесі;
i – өлшеудің сериялық нөмірі.

2. Әрбір өлшем үшін орташа мәннен ауытқу (29) формула бойынша есептелді:

$$\Delta X = \overline{X} - X_i, \tag{29}$$

3. Өлшенетін шаманың орташа квадраттық қатесі формула (30) арқылы табылды:

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(\overline{X} - X_i\right)^2}{n-1}}\,, \tag{30}$$

4. Дисперсия (31) бойынша анықталды:

$$D = \left(S_n\right)^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(\overline{X} - X_i)^2}{n-1}\,, \tag{31}$$

5. (32) формуланы пайдаланып, сенімділік интервалын таптық:

$$E = t_{\alpha,n} \cdot \frac{S_n}{\sqrt{n}}\,, \tag{32}$$

мұнда $t_{\alpha,n}$ – Стьюдент критериі;
α – сенімділік ықтималдығы.

3 НӘТИЖЕЛЕРДІ ТАЛДАУ

Бүгінгі күні әртүрлі құрамдағы қанықпаған полиэфирлер олардың негізінде әртүрлі мақсаттарға арналған материалдарды алу үшін ең перспективалы реагенттердің бірі болып табылады. Бұл перспективтілік ғылыми және практикалық жағдайларға байланысты. Ғылыми тұрғыдан алғанда, ҚШ радикалды сополимерлену реакцияларында қолайлы қосымша реагент болып табылады, ал олардың винил мономерлеріндегі бастапқы ерітінділері эпоксидті шайырлардың ұқсас ерітінділерінен айырмашылығы салыстырмалы түрде төмен динамикалық тұтқырлыққа ие. Құрамына инициатор мен активатор (промотор) кіретін қатаю жүйесі болған кезде «суық» қатаю әдісін қолданып, винил мономерлерімен ҚШ-ны сополимерлеу мүмкіндігін атап өткен жөн [128]. Қанықпаған шайырларды қатайтуды төмендетілген қысым жағдайында да жүргізуге болады, ал реакция кезінде ұшпа өнімдер бөлінбейді, бұл процестің экологиялық тазалығын арттырады. Экономикалық тұрғыдан алғанда, бастапқы полиэфирді алу технологиясының қарапайымдылығы мен қауіпсіздігін және оның төмен құнын атап өткен жөн. [1, 129]. Сондай-ақ, оны дайын өнімге өңдеудің қарапайымдылығы және қанықпаған полиэфирлермен жұмыс істеуге арналған арнайы жабдықты қолдануға қатаң талаптардың болмауы маңызды. Жоғарыда аталған артықшылықтардың нәтижесінде қанықпаған полиэфирлер өнеркәсіптік ауқымда әртүрлі мақсаттағы өнімдерді шығару үшін негіз ретінде жетекші орындардың бірін мықтап алды. Атап айтқанда, қанықпаған полиэфирлер құрылыс индустриясы мен автомобиль өнеркәсібінде ғана емес, сонымен қатар авиацияда, кеме жасау және вагон жасауда, химия және электронды өнеркәсіпте, сондай-ақ медицина мен жеңіл өнеркәсіпте тұрмыстық бұйымдар жасауда қолданылады. Дегенмен, қанықпаған шайырлар негізіндегі өнімдердің негізгі тұтынушылары бұрынғысынша құрылыс индустриясы мен автомобиль өнеркәсібі болып табылады. ҚШ лак-бояу өнеркәсібінде сіңдіретін ерітінділер мен лактарды, сондай-ақ басқа жабысқақ материалдар мен тығыздағыштарды өндіру үшін маңыздылыққа ие болды. Бүгінгі күнге дейін әртүрлі құрамдағы ҚШ өндіруге арналған жаңа рецепттерді табу және бар рецепттерді өзгерту мәселесі әлі де қалады. Бұл жағдайда бастапқы полимер-мономерлік қоспаның құрамын, сондай-ақ қолданылатын толтырғыштарды өзгерту арқылы реакцияның жүруіне әсер етудің нақты мүмкіндігі бар [2, 53 б.]. Реакция барысын бастапқы қоспаға RAFT-агентін қосу арқылы да бақылауға болады, оның мөлшерін өзгерте отырып, кеңістіктік көлденең байланысқан полимермен қатар сызықтық құрылымы бар ҚШ-винил мономерінің үлгілерін алуға мүмкіндік береді және сол арқылы сополимер синтезі процесін бақылайды.

3.1 Полипропиленгликольфумаратфталатының акрил және метакрил қышқылдарымен бинарлық жүйелерінің синтезі

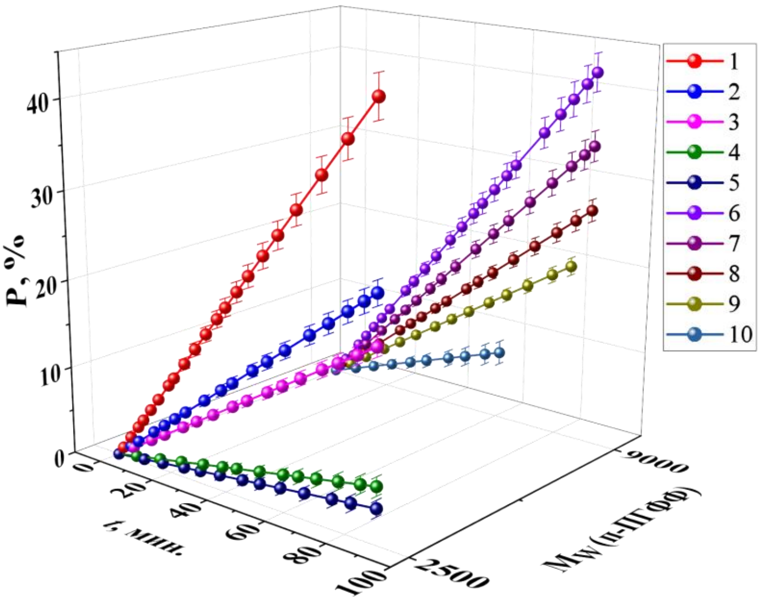
Радикалды сополимерлеу әдісі - бұл қанықпаған мономер қосылысының молекулаларының өсіп келе жатқан макрорадикалға бірізді қосылуына негізделген бос радикалды механизмнің шарттарына сәйкес жүретін полимер түзілу процесі. Бос радикалды механизм арқылы полимерлену нәтижесінде мономерлік қосылыстардың полимерге айналу дәрежесінің жоғарылауымен реакция массасының құрамына да, физикалық қасиеттеріне де әсер ететін елеулі өзгерістер байқалады. Бұл өзгерістерді процестің кинетикасын зерттеу және реакция өнімдерін сипаттау арқылы анықтауға болады. Осылайша, әртүрлі инициаторларды қолдану немесе мономерлерді жақын аналогтармен алмастыру арқылы радикалды сополимерлену процесін имитациялау арқылы практикалық құнды қасиеттер жиынтығы бар жаңа полимер қосылыстарын алуға болады.

Радикалды сополимерлеу арқылы полимер қосылысын түзудің салыстырмалы жеңілдігіне байланысты бұл әдіс әртүрлі мақсаттағы барлық өндірілетін полимерлердің жартысынан көбін өнеркәсіптік ауқымда алуға мүмкіндік беретінін атап өткен жөн. Сонымен қатар, винил мономерлерімен түзілген өнімдерді түзу үшін радикалды сополимерлену реакцияларына түсуге қабілетті перспективті негізгі агенттердің бірі - әр түрлі құрамдағы және әр түрлі молекулалық салмақтағы қанықпаған полиэфирлер, олар соңғы өнімнің қасиеттеріне айтарлықтай әсер етуі мүмкін.

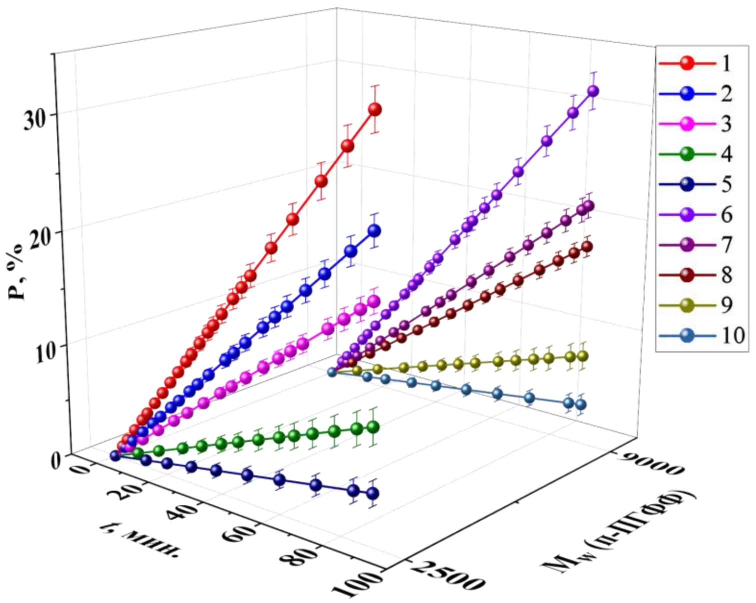
Жоғарыда айтылғандарды ескере отырып, бізге әртүрлі молярлық құрамдағы п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ-мен (әртүрлі молекулалық салмақтағы) сополимерлерін синтездеу, сондай-ақ алынған нәтижелерді сол сореагенттер негізінде, бірақ RAFT-агентінің қатысуымен алынған сополимерлердің сипаттамаларымен одан әрі корреляциялау мақсатында олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу қызықты болып көрінді.

6а-суретте 333 К температурада инициатор бензоил асқын тотығының қатысуымен п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ-мен бар қатысатын бос радикал механизмі арқылы сополимерлену диаграммасы көрсетілген.

Одан әрі жоғарыда аталған екілік ҚШ–ВМ жүйелерінің сополимерлену процесінің кинетикасын дилатометриялық әдіспен зерттеу жүргізілді. 7а, 7б, 7в, 7г-суреттерінде математикалық өңдеу арқылы алынған кинетикалық қисықтар көрсетілген, олардың талдауы бастапқы полимер-мономер қоспасындағы АҚ немесе МАҚ мөлшерінің артуына байланысты полимерлену процесінің жылдамдығының жоғарылауын көрсетеді [130-132].



а



б

а – M_{W1} (п-ПГФФ) кезінде п-ПГФФ–АҚ құрамы: 1 – 6.8:93.2; 2 – 20.3:79.7; 3 – 44.2:55.8; 4 – 68.4:31.6; 5 – 86.7:13.3 мол.%; M_{W2} (п-ПГФФ) кезінде: 6 – 5.1:94.9; 7 – 19.2:80.8; 8 – 43.5:56.5; 9 – 67.4:32.6; 10 – 84.2:15.8 мол.%; б –M_{W1} (п-ПГФФ) кезінде п-ПГФФ–МАҚ құрамы: 1 – 7.5:92.5; 2 – 22.2:77.8; 3 – 45.0:55.0; 4 – 69.3:30.7; 5 – 86.3:13.7 мол.%; M_{W2} (п-ПГФФ) кезінде: 6 – 5.1:94.9; 7 – 18.4:81.6; 8 – 43.1:56.9; 9 – 66.3:33.7; 10 – 84.2:15.8 мол.%

Сурет 7 – п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ-ның сополимерленуінің кинетикалық қисықтары

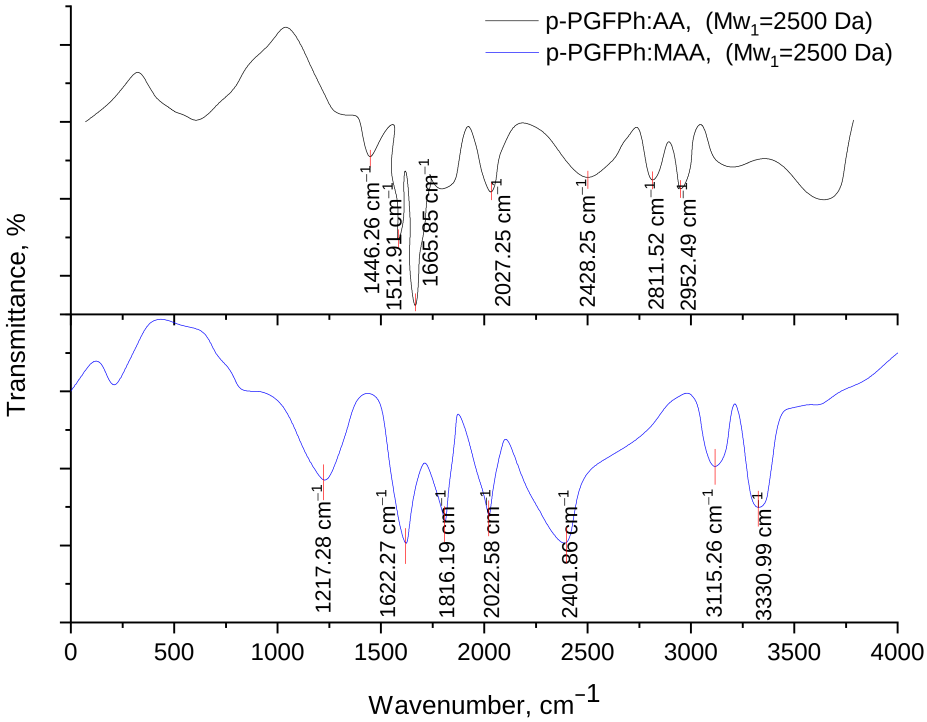
2-кестеде қалдық принципі бойынша синтезделген сополимерлердің аналық ерітінділерінің ЖӨСХ талдауының нәтижелері берілген, ол арқылы алынған қосылыстардың құрамы белгіленді. Сондай-ақ сополимерлердің құрамын потенциометриялық зерттеу ҚШ-ВМ сополимерлерінің молярлық құрамының мәндерін алуға мүмкіндік берді, ЖТСХ талдау деректерімен жақсы корреляцияға ие, бұл алынған нәтижелердің сенімділігін көрсетеді.

Кесте 2 – АҚ, МАҚ (M_3) - п-ПГФФ сополимерленуі кезіндегі сополимерлердің құрамының бастапқы қоспаның құрамына тәуелділігі

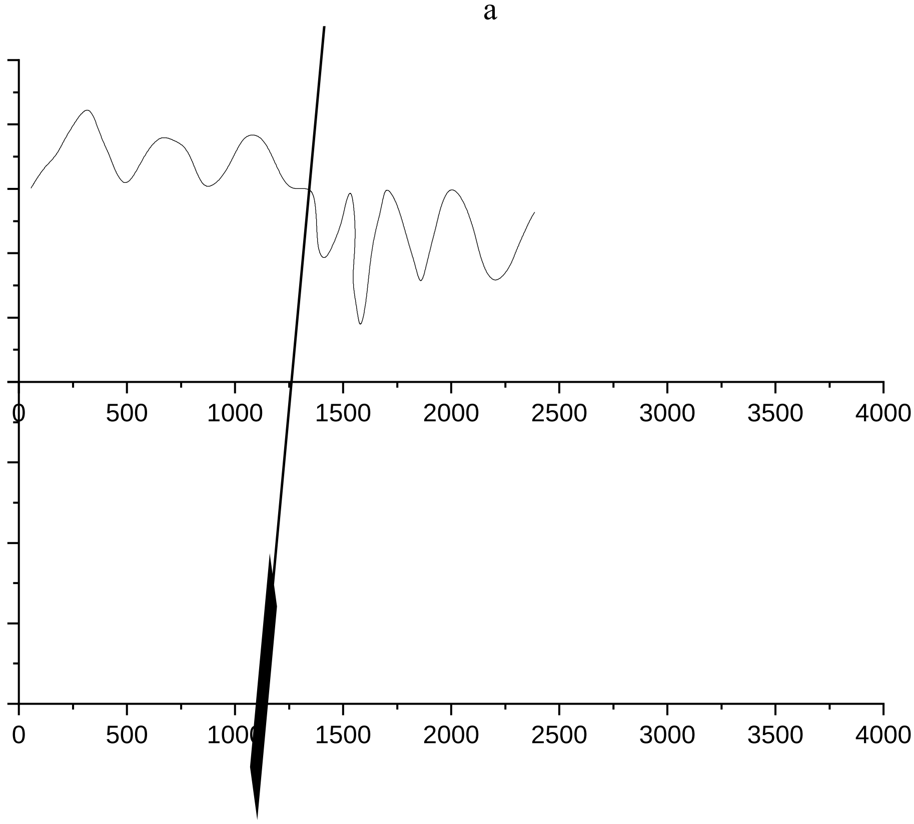
Бастапқы полимер-мономер қоспасының қатынасы, мол.%		Сополимер құрамы, мол.%		Реакция жылдамдығы υ, 10^{-3} моль/м^3·с	α,%	Шығымы, %	Қанық пау дәрежесі
m_1 (m_2)	m_3	M_1	M_2				
п-ПГФФ–АҚ (M_{W1} (п-ПГФФ) = 2500 Da)							
10.2	89.8	6.8	93.2	3.28±0.03	229.6±1.2	83.7±0.4	6.5±0.1
25.0	75.0	20.3	79.7	1.71±0.01	217.7±1.1	80.7±0.4	8.9±0.1
50.0	50.0	44.2	55.8	0.93±0.01	200.6±1.0	79.3±0.4	12.5±0.1
73.9	26.1	68.4	31.6	0.71±0.01	180.7±0.9	71.9±0.4	22.3±0.2
90.0	10.0	86.7	13.3	0.62±0.01	165.0±0.8	62.1±0.3	28.8±0.3
п-ПГФФ–МАҚ (M_{W1} (п-ПГФФ) = 2500 Da)							
9.9	90.1	7.5	92.5	3.09±0.03	211.5±1.0	83.4±0.4	12.4±0.1
24.9	75.1	22.2	77.8	1,52±0.02	202.3±1.0	79.6±0.4	16.2±0.2
49.8	50.2	45.0	55.0	0.86±0.01	191.1±1.0	78.1±0.4	24.4±0.2
75.2	24.8	69.3	30.7	0.63±0.01	171.1±0.9	71.3±0.4	32.6±0.3
90.1	9.9	86.3	13.7	0.52±0.01	159.3±0.8	61.5±0.3	39.4±0.4
п-ПГФФ–АҚ (M_{W2} (п-ПГФФ) = 9000 Da)							
10.1	89.9	5.1	94.9	3.22±0.03	120.4±0.6	82.3±0.4	8.0±0.1
25.1	74.9	19.2	80.8	1.61±0.02	105.2±0.5	79.1±0.4	9.7±0.1
50.4	49.6	43.5	56.5	0.85±0.01	98.8±0.5	77.7±0.4	13.6±0.1
75.0	25.0	67.4	32.6	0.62±0.01	87.6±0.4	71.2±0.4	23.9±0.2
89.9	10.1	84.2	15.8	0.55±0.01	77.4±0.4	60.9±0.3	30.1±0.3
п-ПГФФ–МАҚ (M_{W2} (п-ПГФФ) = 9000 Da)							
9.9	90.1	5.1	94.9	3.02±0.03	102.2±0.5	82.0±0.4	14.0±0.1
24.7	75.3	18.4	81.6	1.45±0.01	86.7±0.4	78.3±0.4	18.1±0.2
49.9	50.1	43.1	56.9	0.78±0.01	74.4±0.4	77.1±0.4	26.1±0.3
74.9	25.1	66.3	33.7	0.51±0.01	64.1±0.3	70.8±0.4	34.0±0.3
89.9	10.1	84.2	15.8	0.44±0.01	53.4±0.3	60.3±0.3	41.3±0.4

Ескертулер:
1. (M_{W1} = 2500 Da кезінде M_1) және
2. (M_{W2} = 9000 Da кезінде M_1) АҚ,
3. МАҚ (М2), [ПБ]=8 моль/м$^{-3}$,
4. T = 333 K

Бастапқы п-ПГФФ сияқты сополимерлерді идентификациялау ИҚ спектроскопиясы арқылы жүзеге асырылды. 8а, 8ә-суреттерде келтірілген ИК спектрлерінде 1570–1590 см–1 диапазонында тән жұтылу жолақтарының болуын атап өтуге болады, бұл п-ПГФФ-тің реакцияға түспеген қанықпаған қос байланысының белгілі бір мөлшерінің болуының дәлелі [133].



а



б

а – M_{W1} (п-ПГФФ) кезінде п-ПГФФ–АҚ құрамы 86.7:13.3 мол.%; M_{W1} (п-ПГФФ) кезінде п-ПГФФ–МАҚ құрамы 86.3:13.7 мол.%; б – M_{W2} (п-ПГФФ) кезінде п-ПГФФ–АҚ құрамы 84.2:15.3 мол.%; б – M_{W2} (п-ПГФФ)кезінде п-ПГФФ–МАҚ құрамы 84.2:15.8 мол.%

Сурет 8 – Полипропиленгликольфумаратфталат сополимерлерінің ИҚ спектрі

3-кестеде келтірілген деректер қанықпаған карбон қышқылының - АҚ немесе МАҚ радикалына «меншікті» радикалды немесе мономерді артықшылықпен қосуға бағытталған реакциялардың пайда болуын көрсетеді: бұл жағдай бірден асатын r_2 көрсеткішінің мәнімен көрсетіледі. Керісінше, п-ПГФФ радикалының r_1 салыстырмалы белсенділік индексі бірліктен төмен, бұл ҚШ радикалының өзінің «меншік» емес, «бөтен» мономермен немесе радикалмен әрекеттесуге бейім екенін көрсетеді. Айта кету керек, r_1 белсенділік константасы нөлге тең болуы керек, өйткені ҚШ фумараттар топтары гомополимерленуге бейім емес, бірақ бұл байқалмайды. Бұл жағдайды жоғарыда аталған топтардың өсіп келе жатқан макромолекулярлық тізбектің аяқталу реакцияларына қатысуымен түсіндіруге болады [135, 68-73; 136 б.].

Сополимерлену константаларының ($r_1 \cdot r_2$) өнімдерінің сандық мәндерін талдай отырып, олардың бірліктен аз екенін атап өткен жөн. Бұл жағдай сополимерлердің блоктардың бөлінуімен блоктық құрылымдарды құруға бейімділігін көрсетеді.

3-кестеде келтірілген синтезделген сополимерлердің құрамы деректеріне, сондай-ақ r_1 және r_2 салыстырмалы белсенділік көрсеткіштерінің есептелген мәндеріне сүйене отырып, қарастырылған қанықпаған карбон қышқылдарымен (M_2) п-ПГФФ (M_1 және M_2 – ҚШ молекулалық салмағына байланысты) қатаю реакциясы үшін құрылымдардың ықтималдық қатынасы (f) және бірліктердің орташа ұзындығы (L) сияқты параметрлерді есептеу жүргізілді. 4-кестеде алынған нәтижелер берілген.

Алынған деректер (4-кесте) барлық зерттелген ҚШ-ВМ екілік жүйелерде ҚШ құрамындағы ~50 моль% дейінгі кезде сополимердің құрылымында бір типті карбон қышқылы – АҚ немесе сәйкесінше МАҚ бірліктері басым болатынын көрсетеді. Бастапқы реакция қоспасындағы п-ПГФФ концентрациясының жоғарылауы (~75 және ~90 мол.%-ға дейін) қатқан реакция өніміндегі M_1–M_1 құрылымының басым болуына ықпал етеді. Сонымен бірге құрамы ~50:50 мол.% құрайтын барлық зерттелетін сополимерлер үшін M_1–M_2 және M_2–M_1 ауыспалы құрылымдардың түзілу ықтималдығының айтарлықтай жоғары болуына қарамастан, ол өзінің максималды мәніне жеткенде, ол әлі де ауыспалы емес M_2–M_2 құрылымдарының қалыптасу ықтималдығынан төмен екенін атап өткен жөн.

Жалпы, АҚ және МАҚ бар әртүрлі молекулалық салмақтағы п-ПГФФ негізінде өңделген сополимерлердің құрылымын осы зерттеуді қорытындылай келе, бастапқы полимер-мономерлік қоспадағы п-ПГФФ концентрациясының жоғарылауы туралы қорытындыға келуге болады. 75 моль.%-ға дейін және одан жоғары M_1–M_1 құрылымдарының түзілу ықтималдығының шамалы өсуіне ықпал етеді, ал карбон қышқылының жоғарылауы, керісінше, ауыспалы емес M_2–M_2 құрылымдарының пайда болу ықтималдығының артуына ықпал етеді.

Кесте 4 – п-ПГФФ-тың (M_1) АҚ және МАҚ (M_2) бар сополимерлерінің әртүрлі құрылымдарының (f) және бірліктерінің орташа ұзындығының (L) түзілу ықтималдылық коэффициенттері

Бастапқы мономер қатынасы, мол. %		f_{M1-M1}	$f_{M1-M2} = f_{M2-M1}$	f_{M2-M2}	L_{M1}	L_{M2}
m_1	m_2					
п-ПГФФ–АҚ (M_{W1} (п-ПГФФ))						
10.2	89.8	0.0068	0.0786	0.8359	1.0865	11.6295
25.0	75.0	0.0431	0.1700	0.6170	1.2533	4.6300
50.0	50.0	0.1914	0.2519	0.3048	1.7600	2.2100
73.9	26.1	0.4701	0.2183	0.0933	3.1530	1.4271
90.0	10.0	0.7622	0.1114	0.0150	7.8400	1.1344
п-ПГФФ–МАҚ (M_{W1} (п-ПГФФ))						
9.9	90.1	0.0061	0.0805	0.8330	1.0760	11.3519
24.9	75.1	0.0405	0.1767	0.6062	1.2293	4.4310
49.8	50.2	0.1787	0.2609	0.2995	1.6850	2.1482
75.2	24.8	0.4676	0.2240	0.0844	3.0878	1.3768
90.1	9.9	0.7467	0.1192	0.0150	7.2656	1.1255
п-ПГФФ–АҚ (M_{W2} (п-ПГФФ))						
10.1	89.9	0.0061	0.0754	0.8430	1.0812	12.1783
25.1	74.9	0.0399	0.1662	0.6276	1.2403	4.7760
50.3	49.7	0.1835	0.2517	0.3131	1.7293	2.2440
75.0	25.0	0.4716	0.2183	0.0917	3.1600	1.4200
89.9	10.1	0.7511	0.1163	0.0163	7.4585	1.1405
п-ПГФФ–МАҚ (M_{W2} (п-ПГФФ))						
9.9	90.1	0.0054	0.0781	0.8383	1.0693	11.7272
24.8	75.2	0.0358	0.1727	0.6188	1.2074	4.5838
49.9	50.1	0.1653	0.2625	0.3098	1.6297	2.1805
74.9	25.1	0.4403	0.2337	0.0922	2.8840	1.3946
89.9	10.1	0.7235	0.1296	0.0173	6.5830	1.1332

4-кестедегі деректерді талдай отырып, синтезделген сополимерлердегі п-ПГФФ және АҚ немесе сәйкесінше МАҚ ұқсас бірліктерінің реттілігінің ұзындығына да назар аудару керек. Атап айтқанда, ҚШ үшін бұл көрсеткіш п-ПГФФ –АҚ (M_{W1} (п-ПГФФ)) екілік жүйесі үшін ~90 мол.% бірінші негізгі агенттің максималды мазмұнымен ~8 бірлікті құрайды. ҚШ бірдей молекулалық салмағында МАҚ бар п-ПГФФ жүйесі үшін бұл көрсеткіш бірге кем және 7-ге тең. Бұл полимерлі тордың тығыздығы және жалпы реагенттердің сополимерлену реакциясына қатысу белсенділігі туралы бұрын алынған аналитикалық мәліметтерді растайды. Сондай-ақ, сополимердегі ұқсас п-ПГФФ бірліктерінің тізбегінің ұзындығы оның молекулалық салмағына да байланысты екенін атап өткен жөн. 4-кестедегі деректерді талдай отырып, ҚШ әртүрлі молекулалық массаларында МАҚ бар п-ПГФФ екілік жүйелері үшін полиэфирдің M_W төмен болған жағдайда L_1 индексі де біршама жоғары екенін атап өтуге болады. Өз кезегінде, барлық қарастырылған жағдайларда ұқсас ВМ бірліктерінің реттілігінің ұзындығы бастапқы реакциялық қоспадағы АҚ немесе

МАҚ жоғары концентрацияларында (~90 мол.%) ең жоғары мәніне жетеді және ~11 ~12 бірлік құрайды [135].

3.2 Полипропиленгликольфумаратфталаттың акрил және метакрил қышқылдарымен кеңістіктік байланысқан бинарлық жүйелеріне әртүрлі факторлардың әсерін зерттеу

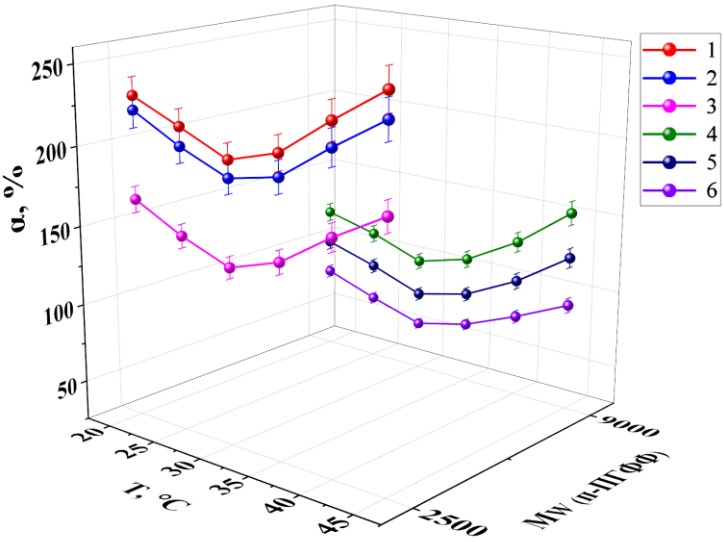
Бұрынғы зерттеулерге сәйкес [137] қанықпаған карбон қышқылдары – АҚ және МАҚ негізінде алынған полимерлі гельдердің сорбциялық қабілеті жоғары екенін анықтады. Әдебиеттерден [2, 138] бастапқы ҚШ мұндай гидрофильдік қасиеттерді көрсетпейтіні белгілі. Сонымен бірге п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ негізінде алынған сополимерлердің құрылымын талдай отырып, винил мономерлерінің бірліктерімен қатар, коваленттік байланыстар арқылы негізгі тізбекке қосылатын иондалған карбоксил топтарының болуымен анықталатын қанықпаған полиэфир бірліктері – п-ПГФФ да бар екенін айта кету керек. Соңғы жағдай белгілі винил гидрогельдерімен салыстырғанда АҚ және МАҚ бар п-ПГФФ негізіндегі біздің кеңістіктік тігілген сополимерлердің қасиеттерінің өзгеру ықтималдығын және сәйкесінше қасиеттерін көрсетеді [130, 131].

RAFT агентінсіз және онымен алынған п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ бар кеңістіктік өзара байланысты екілік жүйелерінің қасиеттеріне әртүрлі факторлардың әсерін зерттеудің практикалық қажеттілігін ескере отырып, жоғарыда аталған сополимерлердің сыртқы ортаның қышқылдық/негіздік әсеріне, температураның өзгеруіне, сондай-ақ сыртқы ерітіндіде төмен молекулалы моно-, екі және поливалентті тұздардың және әртүрлі полярлы органикалық еріткіштердің болуына сезімталдығы анықталды. Әртүрлі факторлардың әсерін зерттеу объектілері ретінде біз ~10:90 мол.%, ~50:50 мол.% және ~90:10 мол.% құрамды сополимерлерді таңдадық.

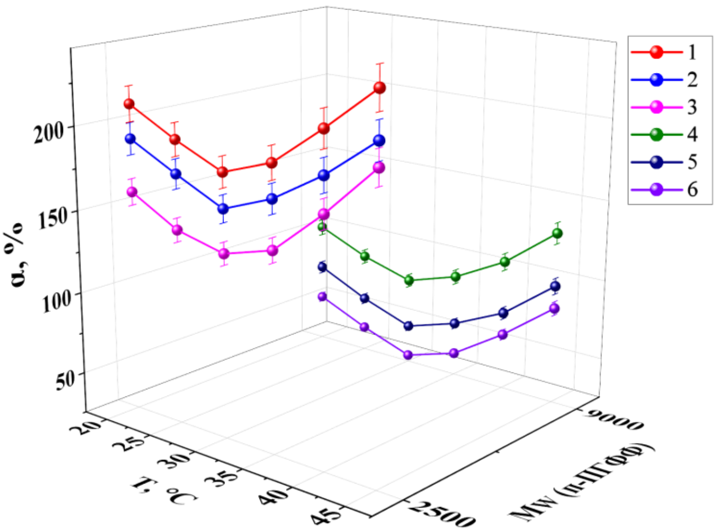
Қоршаған орта температурасының өзгермелі әсерін талдау мақсатында әдебиеттерге сәйкес [139] температураға сезімтал гельдердің үш түрі бар екені белгілі. Бірінші типке температураның жоғарылауымен көлемі күрт өсетін (ісіну) гельдер жатады. Екінші түрі, керісінше, температураның жоғарылауымен құлдырайтын гельдердің үлгілерін қамтиды. Полимерлі гельдердің үшінші түрі бірінші және екінші типтегі гельдердің қасиеттерін біріктіреді және «ісіну - коллапс - ісіну» немесе «коллапс - ісіну - коллапс» түрінің аралас қасиеттерін білдіреді.

Температураның жоғарылауымен гельдердің қасиеттеріндегі бар айырмашылық көлемдік-фазалық ауысудың пайда болуын анықтайтын өзара әрекеттесу сипатының айырмашылығына байланысты. Бұл жағдайда анықтаушы фактор гельдердің ыдырауының басталуын анықтайтын сутек байланыстарының әсерінің әлсіреуі болады: осылайша, температураның жоғарылауымен олардың гель әрекетіне басым үлесінің төмендеуі байқалады, нәтижесінде оның ішінде полимерлік тор мөлшерінің айтарлықтай өсуі байқалады, яғни полимер ісінеді [137]. Керісінше, гидрофобты әрекеттесулердің басымдылығы жағдайында температураның жоғарылауы гельдің жиырылған күйге өтуіне әкеледі. Бұл температураның жоғарылауымен гидрофобты тартудың жоғарылауымен түсіндіріледі.

п-ПГФФ-тің АҚ және МАҚ-мен кеңістіктік айқаспалы сополимерлерінің бинарлық жүйелерінің құрылымын талдай отырып, температураның жоғарылауы «ісіну-жиырылу-ісіну» түрінің көлемдік-фазалық ауысуын тудыратынын атап өткен жөн. 10а, 10ә-суреттерде жоғарыда көрсетілген екілік жүйелердің температураның жоғарылауымен әрекетін көрсететін қисық сызықтар көрсетілген.



а



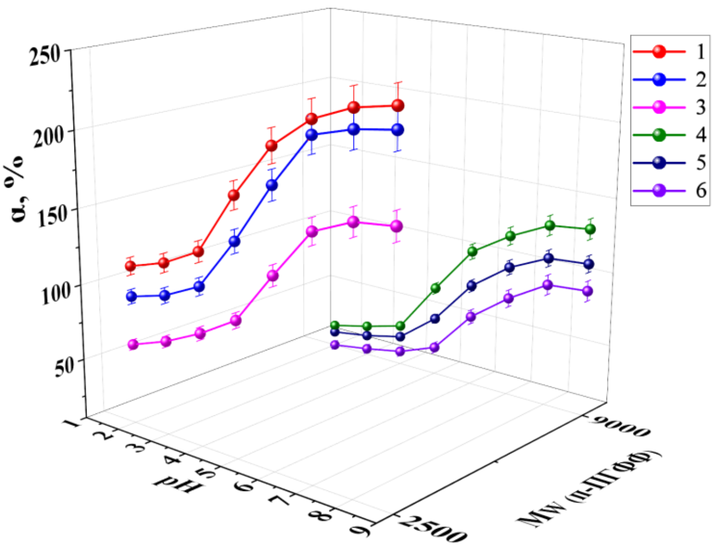
ә

а – п-ПГФФ–АҚ құрамды: 1 – 6.8:93.2; 2 – 44.2:55.8; 3 – 86.7:13.3; 4 – 5.1:94.9; 5 – 43.1:56.1; 6 – 84.2:15.8 мол.%; ә – п-ПГФФ–МАҚ құрамды: 1 – 7.5:92.5; 2 – 45.0:55.0; 3 – 86.3:13.7; 4 – 5.1:94.9; 5 – 43.1:56.9; 6 – 84.2:15.8 мол.%

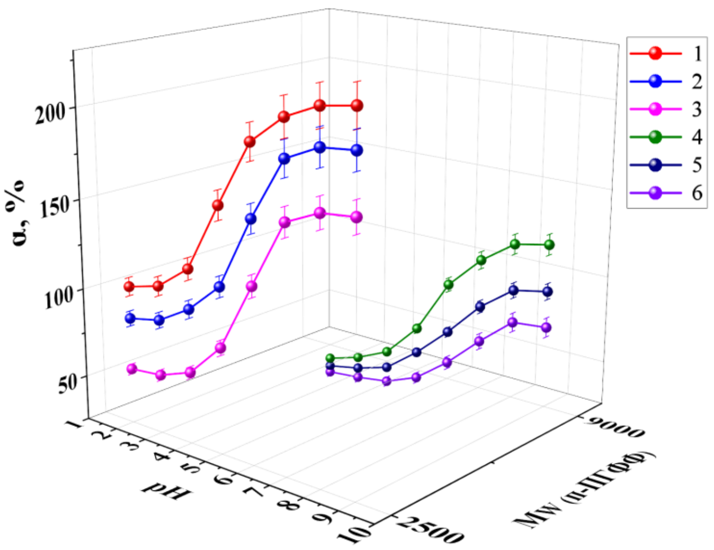
Сурет 10 – Температураның өзгеруіне п-ПГФФ–ВМ сополимерлерінің ісіну дәрежесінің тәуелділігі

Сонымен, жоғарыда айтылғандарға сүйене отырып, әртүрлі молярлық құрамдағы п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ -мен (әртүрлі молекулалық салмақтағы M_W) негізінде біз синтездеген сополимерлер термосезімтал гельдер болып табылады және қоршаған орта температурасын өзгерту арқылы олардың қасиеттерін бақылауға мүмкіншілік береді деп қорытынды жасай аламыз.

Әрі қарай, п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ-мен алынған сополимерлерінің сезімталдығы сыртқы ерітіндінің pH өзгерген кезде анықталды. Алынған нәтижелер 11а, 11ә-суретте келтірілген.



а



ә

а – п-ПГФФ–АҚ құрамы: 1 – 6.8:93.2; 2 – 44.2:55.8; 3 – 86.7:13.3; 4 – 5.1:94.9; 5 – 43.1:56.1; 6 – 84.2:15.8 мол.%; ә – п-ПГФФ–МАҚ құрамы: 1 – 7.5:92.5; 2 – 45.0:55.0; 3 – 86.3:13.7; 4 – 5.1:94.9; 5 – 43.1:56.9; 6 – 84.2:15.8 мол.%

Сурет 11 – п-ПГФФ–ВМ сополимерлерінің ісіну дәрежесінің ортаның pH мәніне тәуелділігі

Сополимерлердің ісіну дәрежесінің қоршаған ортаның pH өзгеруіне тәуелділігінің графиктерін талдау барлық үлгілердің сыртқы ортаның қышқылдык/сілтілігіне сезімтал екенін көрсетеді. Барлық зерттелген сополимерлердің ісіну дәрежесіндегі секірудің максималды амплитудасы бейтарап ортаға жақын pH мәндерінде, атап айтқанда, 5-тен 7-ге дейінгі pH диапазонында анықталады. Амплитудалық секіріс п-ПГФФ–АҚ сополимері үшін 6.8:93.2 құрамымен M_{W1} (п-ПГФФ) кезінде ең үлкен мәнге жетеді. Мұның түсіндірмесі - негізгі тізбекке ковалентті байланысқан макротізбектердегі иондалған карбоксил топтары. Ұқсас зарядталған карбоксил топтарының электростатикалық тебілуі нәтижесінде полимер торының көлемінің ұлғаюы байқалады. Сонымен қатар, осы карбоксил топтарының диссоциациялану дәрежесінің жоғарылауымен сыртқы ортаның сілтілігінің жоғарылауына қарай ығысуымен олардың электростатикалық тебілуінің жоғарылауы байқалады.

Өз кезегінде қышқылдық орта карбоксил топтарының иондануын басуға көмектесіп, полимерлі тордың неғұрлым ықшам конформациясының түзілуіне әкеледі, яғни оның қысылуы – коллапс – жүреді [137, 140]. Бұл жағдайда коллапс эффектінің күшеюіне иондалған карбоксил топтар санының азаюы ғана емес, сонымен қатар осы топтар арасындағы қысу процесінде түзілетін қосымша сутектік байланыстардың маңыздылығының артуы да қатты әсер етеді. pH 7-ден жоғары сыртқы ерітіндінің pH мәндерін жоғарылату жағына ығысу қышқыл ортада глобулярлық конформацияны қабылдаған полимер желісінің ашылуын тудырады. Осыған байланысты полимер гелінің ісінуі байқалады. Мұны екі фактор түсіндіреді. Біріншісі – сыртқы ерітіндіде тұз молекулаларының түзілуіне байланысты толық диссоциация. Екіншісі – сілтілі ортада сутегі байланыстарының басым әсерінің әлсіреуі, қышқылдық ортада, керісінше, гельдің күйреген күйге өтуіне ықпал етеді. Бұл жағдайда гидрофобты әрекеттесулердің әлсіздігі сонша, олар полимерлі желі бірліктерінің өзара тартылуына айтарлықтай әсер етпейді [141].

Жалпы, сыртқы ерітіндінің қышқылдылығын/сілтілілігін өзгерту кезіндегі ісіну қисығының жүруін талдау п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ негізінде синтезделген гельдердің типтік полиэлектролиттер екенін көрсетеді.

Зерттеуді жалғастыра отырып, төменгі молекулалық электролиттердің сыртқы ортадағы әсерін қарастырамыз. Сыртқы ерітіндіде бейорганикалық тұздардың аздаған мөлшерінің болуы да полимер желісіндегі конформациялық өзгерістерге әкелуі мүмкін [137, 142-145], гельдің коллапсталған күйге өтуін қоздырады.

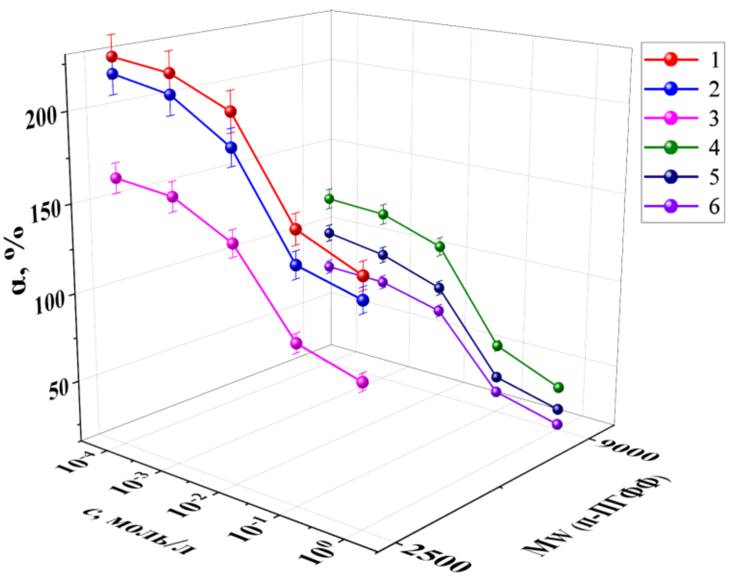
Қазіргі уақытта гельдерді әртүрлі салаларда қолданудағы ең өзекті мәселелердің бірі олардың құрамындағы төмен молекулалық бейорганикалық қосылыстарға сезімталдығы болып табылады. Айта кету керек, олардың өзара әрекеттесу заңдылықтарын зерттеу өндірістік және ағынды суларды тазарту кезінде металл иондарын алу мәселесін шешуге, сондықтан гельдің әрекетіне төмен молекулалық электролиттердің әсерін зерттеу өте маңызды болады. Металл иондарының полимерлі гидрогельмен әрекеттесу мәселесі отандық және шетелдік ғалымдардың көптеген еңбектерінде қарастырылған [137, 146].

Дегенмен, осы уақытқа дейін төмен молекулалы электролиттердің полимерлік гель макромолекулаларымен әрекеттесу процестерін жан-жақты сипаттайтын біртұтас теория жоқ, нәтижесінде олардың гидрогельдерге әсерін зерттеуге бағытталған жүргізіліп жатқан зерттеулердің ғылыми және практикалық маңызы бар.

Әдебиеттер бойынша [137], сыртқы ерітіндіде төмен молекулалық электролиттің болуы полимер гелінің ісінуін де, коллапсын да тудыруы мүмкін. Сондай-ақ, А. Дондос [147] және Д. Паттерсонның алдыңғы зерттеулерінің нәтижелері полимер желісінің зарядымен байланысты экрандаушы әсерлердің пайда болуын анықтауға мүмкіндік берді. Ерітілген моно-, би- және поливалентті төмен молекулалы тұздары бар ортаға сыртқы факторларға сезімтал гельді қосқанда осындай қорғаныс әсерлерінің пайда болуы нәтижесінде әрекеттесу сипаты полимердің химиялық құрамына тікелей байланысты деген қорытынды жасауға болады.

Тігілген екілік жүйенің құрамындағы ҚШ бірліктерінің мөлшерінің артуы олардың ылғалды сіңіру дәрежесінің төмендеуіне әкеледі. Өз кезегінде карбоксил топтарының саны да артады, бұл сыртқы ерітіндіде төмен молекулалық электролиттердің болуына сезімталдықтың жоғарылауына әкеледі.

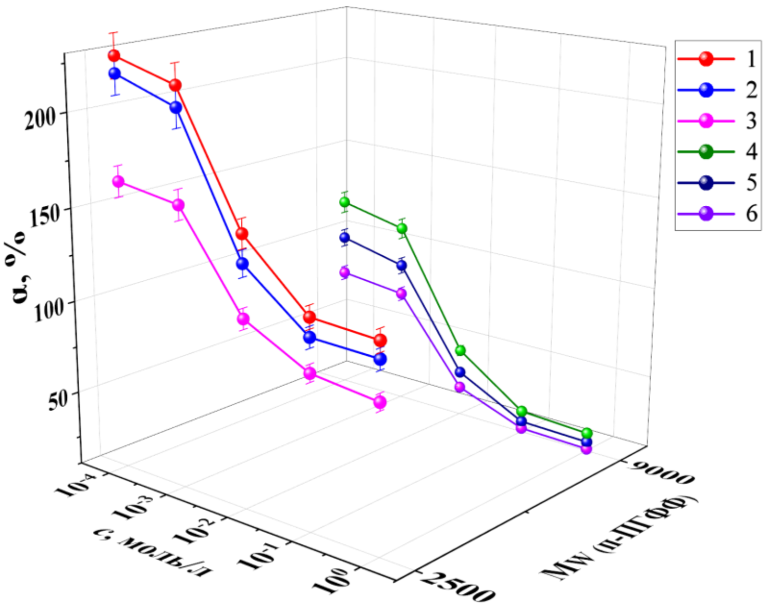
Төмен молекулалық салмақты моно-, би- және поливалентті тұздары бар ерітінділерде сақтау кезінде әртүрлі молярлық құрамдағы АҚ және МАҚ бар п-ПГФФ синтезделген сополимерлерінің әрекетінің графиктері 12а, 12б, 12в және 13а, 13б, 13в-суреттерде көрсетілген. Ерітінділердің концентрациясы 10^{-4}-тен 10^{0} моль/л-ге дейін өзгереді.



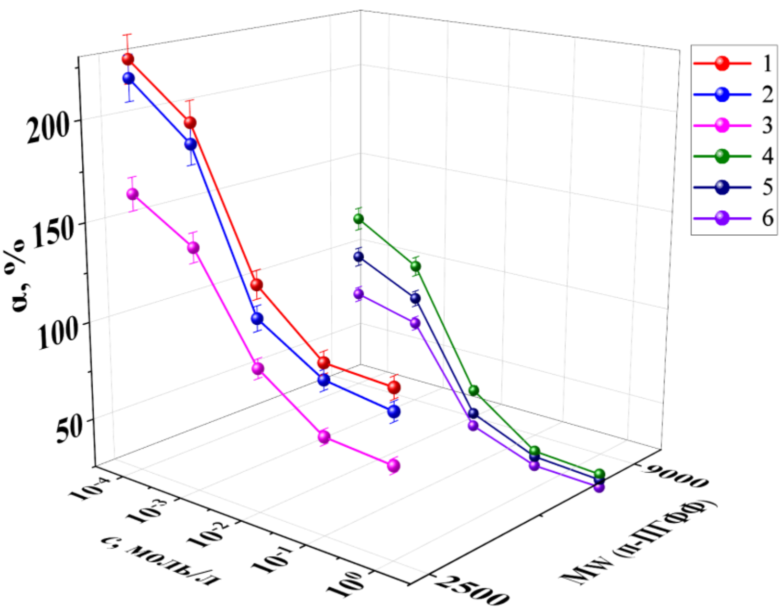
а

а – NaCl

Сурет 12 – п-ПГФФ-АҚ сополимерлерінің ісіну дәрежесінің сыртқы ерітіндідегі электролиттердің концентрациясына тәуелділігі, парақ 1



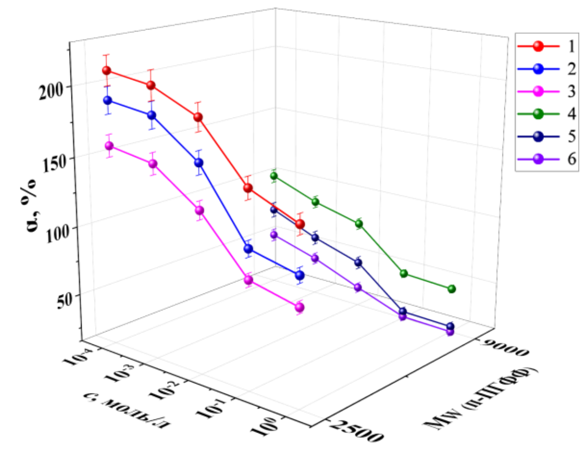
ə



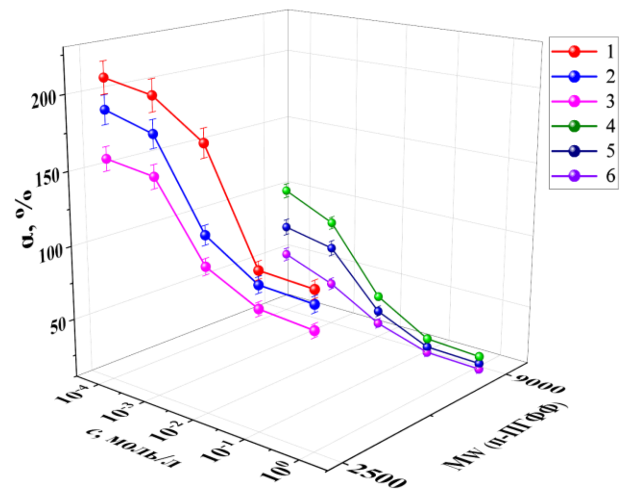
б

ə – $CaCl_2$; б – $FeCl_3$; п-ПГФФ–АҚ құрамды: 1 – 6.8:93.2; 2 – 44.2:55.8; 3 – 86.7:13.3; 4 – 5.1:94.9; 5 – 43.1:56.1; 6 – 84.2:15.8 мол.%

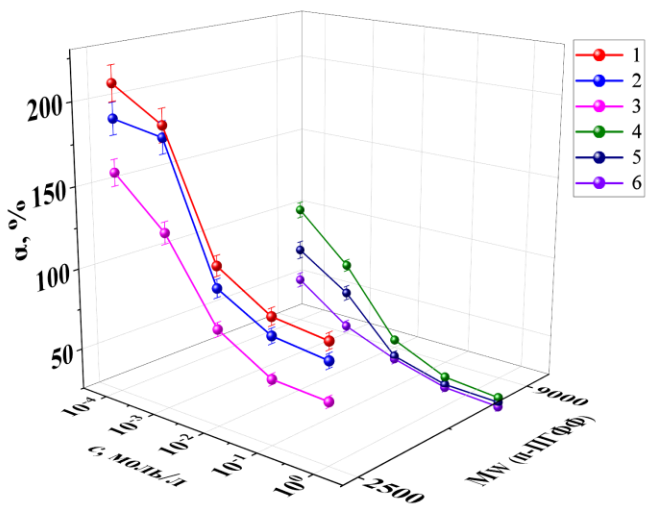
Сурет 12, парақ 2



а



ә



б

а – NaCl; ә – $CaCl_2$; б – $FeCl_3$; п-ПГФФ–МАҚ Құрамды: 1 – 7.5:92.5; 2 – 45.0:55.0; 3 – 86.3:13.7; 4 – 5.1:94.9; 5 – 43.1:56.9; 6 – 84.2:15.8 мол.%

Сурет 13 – п-ПГФФ–МАҚ сополимерлерінің ісіну дәрежесінің сыртқы ерітіндідегі электролиттердің концентрациясына тәуелділігі

Алынған деректер зерттелетін үлгілердің төмен молекулалық тұздың концентрациясының өзгеруіне сезімталдығын көрсетеді. Сополимерлердің әрекетіне тек сыртқы ерітіндідегі электролит концентрациясы ғана емес, оның табиғаты да әсер ететінін атап өткен жөн. Атап айтқанда, төмен молекулалық тұз концентрациясының 10^{-4}-тен 10^{0} моль/л-ге дейін артуы полимер торының күрт жиырылуына әкеледі, бұл 12а, 12ә, 12бв және 13а, 13ә, 13б-суреттердегі қисықпен дәлелденеді. Сонымен қатар төмен молекулалы тұздың төмен концентрациясында гельдің полимерлі торының өлшемінде айтарлықтай өзгеріс байқалмайды және графикте оның тегіс жиырылуының кесіндісін байқауға болады. Төмен молекулалық салмақты тұздың әсері оның концентрациясы гель ішінде орналасқан және осмостық қысымның пайда болуына жауапты бос қарсы иондардың концентрациясымен бірдей тәртіпке жеткенде маңызды болады. Осы жағдайдың нәтижесінде сыртқы ерітіндіге енгізілген төмен молекулалық тұздың мөлшері белгілі бір шекке дейін жоғарылағанда, полимер торының коллапсты күйге күрт ауысуы байқалады, бұл іріктеу көлемінің айтарлықтай төмендеуіне әкеледі. Бұл гель ішіндегі және сыртқы ерітіндідегі осмостық қысымның айырмашылығымен түсіндіріледі. Доннан тепе-теңдігін орнату әрқашан сыртқы ерітіндінің концентрациясымен салыстырғанда гельдегі төмен молекулалық электролит концентрациясының төмен болуымен сипатталады [147]. Сыртқы ерітіндідегі электролит концентрациясының одан әрі жоғарылауымен гель әрекетінде айтарлықтай өзгерістер байқалмайды [148]. 12а, 12ә, 12б және 13а, 13ә, 13б-суреттерінде көрсетілген зарядтары бірдей электролит гельдерінің қисықтарының табиғатына сүйене отырып, АҚ және МАҚ бар п-ПГФФ негізінде синтезделген сополимерлер анионды гельдер болып табылатынын атап өткен жөн.

Жоғарыда айтылғандай, полимер гелінің жиырылуының басталуына концентрация ғана емес, сонымен қатар оның табиғаты да әсер етеді.

Атап айтқанда, әдебиеттерде [137, 147] көпвалентті тұздың төмен концентрацияларын қосқанда полимерлік тордың коллапс күйге ауысуы туралы ақпарат бар. Мысалы, екі валентті тұзды $CaCl_2$ қосқанда қисықтардың жүруін талдай отырып, АҚ және МАҚ көмегімен біз зерттеген п-ПГФФ үлгілерінің күйреуінің басталуы 10^{-2} моль/л тұз концентрациясында анықталғанын атап өтуге болады. Бұл құбылыстың себептері үш фактор болып табылады. Біріншіден, сыртқы ерітіндіде көп валентті электролит болған жағдайда, тізбекті зарядтардың өтелуіне қол жеткізу үшін полимер торының ішіндегі қарсы иондардың айтарлықтай аз саны қажет. Екіншіден, көпвалентті тұзды қосқанда бір валентті иондармен салыстырғанда полимер торының зарядталған топтары қарама-қарсы зарядталған көпвалентті иондарды тартудың айтарлықтай жоғарылауы байқалады, бұл олардың қозғалғыштығының шектелуіне әкеледі. Үшіншіден, көп валентті электролит полимер гелінің бірнеше бірліктерімен бір мезгілде электростатикалық байланыстыруға ықпал етеді, бұл үлгілердің полимер құрылымында тиімді көлденең байланыстардың қосымша санының пайда болуына әкеледі.

Негізгі соагенттердің бірінің п-ПГФФ молекулалық салмағының 2500 Da-дан 9000 Da-ға дейін артуы сыртқы ерітіндіде төмен молекулалы электролиттің болуына сополимерлердің қасиеттеріне байланысты қисықтардың жүруіне айтарлықтай әсер етпейді.

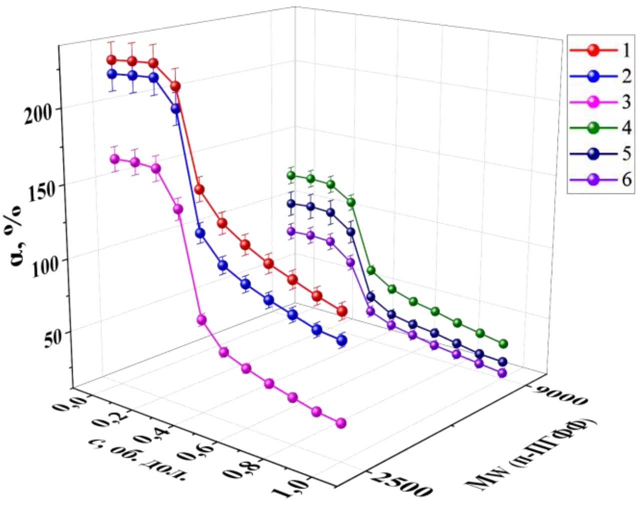
Сонымен, жоғарыда айтылғандарға сүйене отырып, біз АҚ және МАҚ бар п-ПГФФ синтездеген сополимерлер сыртқы ерітіндіде төмен молекулалық салмақты тұздардың болуына сезімтал деген қорытынды жасауға болады. Сонымен қатар, бұл тәуелділік электролиттің валенттілігіне байланысты шектен шығады.

Полимерлі гельдердің әрекеті сыртқы ортадағы органикалық еріткіштердің болуына байланысты, олар кенеттен ісінуді тудыруы немесе керісінше гельдің жиырылуын тудыруы мүмкін. Әдебиетте еріткіштердің сапасының ынталандыруға сезімтал үлгілердің қасиеттеріне әсері туралы ақпарат берілген [149-152]. Соған қарамастан бұл тақырып өзінің практикалық маңыздылығына байланысты зерттеушілер арасында үлкен қызығушылық тудыруда.

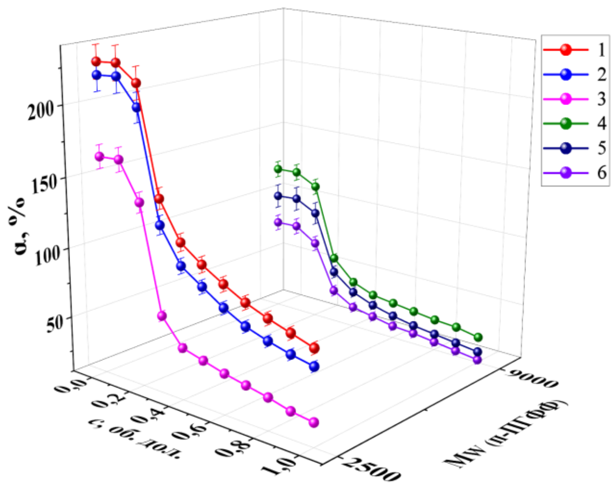
П.Дж. Флори жүргізген зерттеулер термодинамикалық «нашар» еріткіштің қатысуымен полимерлі гель не «ісіну-қысу-ісіну» түріне сәйкес әрекет ететінін көрсетті, бұл жағдайда үлгі ақыр соңында мөлшері күрт ұлғаяды, немесе полимерлік желі өлшемін айтарлықтай азайтуға әкелетін «жиырылу – ісіну – жиырылу» түрі бойынша жүреді.

АҚ және МАҚ бар п-ПГФФ негізінде синтезделген сополимерлеріміздің әрекетіне қоршаған орта факторларының әсерін неғұрлым толық зерттеу үшін біз суды сіңіру қабілетіне органикалық еріткіштердің сумен қоспаларының болуын зерттедік. Алынған сополимерлердің иондық екенін ескерсек, суға 0 ден 1 көлемдік фракциядағы сумен қатынаста алынған органикалық еріткіштерді – ДМСО, ДМФА және этанолды қосқанда сыртқы ортаның термодинамикалық сапасы нашарлайды. Зерттеу нәтижелері 14а, 14ә, 14б және 15а, 15ә, 15б-суреттерінде берілген.

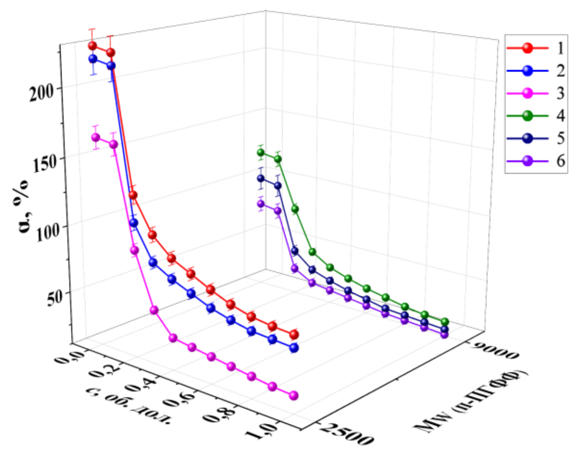
14а, 14ә, 14б және 15а, 15ә, 15б-суреттердегі қисықтардың жүру барысын талдау сыртқы ерітіндідегі органикалық компоненттің жоғарылауымен АҚ және МАҚ бар п-ПГФФ негізінде біз синтездеген сополимерлердің су сіңіру қабілетінің төмендеуін көрсетеді. Бұл әрекет полимер торларында зарядталған қосалқы тізбектері бар гельдерге тән болып көрінеді.



а



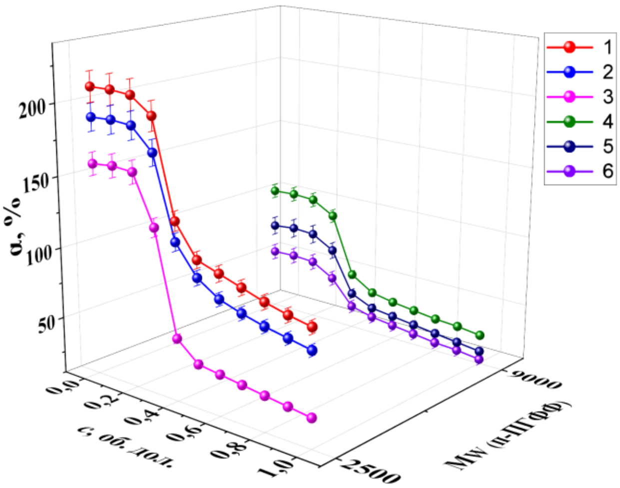
ә



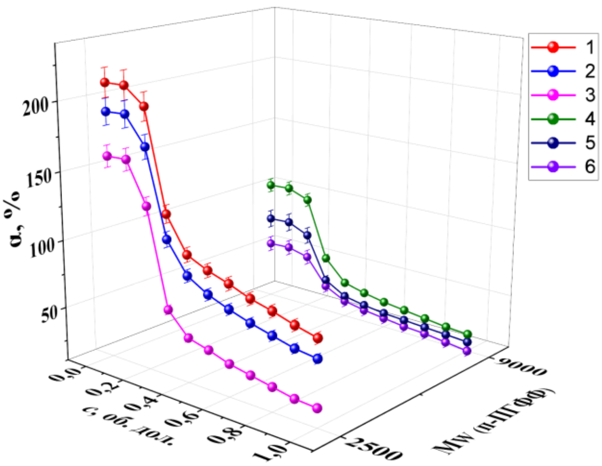
б

а – ДМСО; ә – ДМФА; б – этанол; п-ПГФФ–АҚ құрамды: 1 – 6.8:93.2; 2 – 44.2:55.8; 3 – 86.7:13.3; 4 – 5.1:94.9; 5 – 43.1:56.1; 6 – 84.2:15.8 мол.%

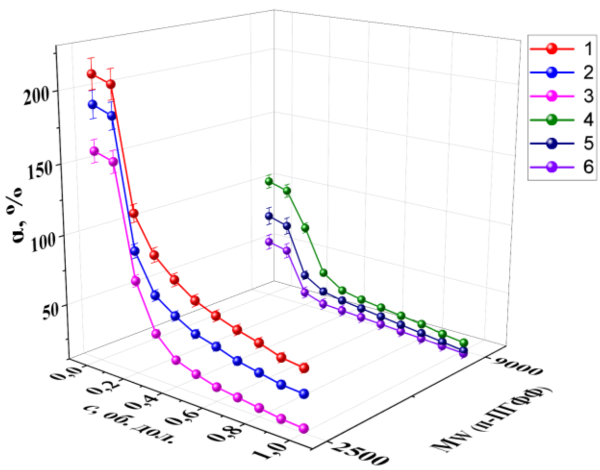
Сурет 14 – п-ПГФФ –АҚ сополимерлерінің ісіну дәрежесінің сулы-органикалық қоспадағы еріткіш концентрациясына (көлемдік үлес) тәуелділігі



а



ә



б

а – ДМСО; ә – ДМФА; б – этанол; п-ПГФФ–МАҚ құрамды: 1 – 7.5:92.5; 2 – 45.0:55.0; 3 – 86.3:13.7; 4 – 5.1:94.9; 5 – 43.1:56.9; 6 – 84.2:15.8 мол.%

Сурет 15 – п-ПГФФ –МАҚ сополимерлерінің ісіну дәрежесінің сулы-органикалық қоспадағы еріткіш концентрациясына (көлемдік үлес) тәуелділігі

Бұл жағдайда гельдің конформациялық өзгерістеріне әсер ететін органикалық компоненттің табиғаты маңызды болады. Атап айтқанда, ДМСО - дан этанолға ауысқанда, ісіну коэффициентінің еріткіш концентрациясына тәуелділігі күшейе түседі, ол еріткіштің көлемдік үлесіне тәуелділік (α, %) қисықтарындағы секіру түрі ретінде өрнектеледі. Бұл жағдайда органикалық еріткіштердің негізгі сипаттамалары диэлектрлік өтімділік (ε) және дипольдік момент (μ) болып табылады. Анықтамалық деректерге сәйкес [107], жоғарыда көрсетілген параметрлерге сәйкес бұл еріткіштер келесі қатарда орналасқан:

	ДМСО	>	ДМФА	>	Этанол
ε	45,0		36,7		27
μ	3,96		3,80		1,69

Төменгі полярлықтағы органикалық компонент концентрациясының жоғарылауымен п-ПГФФ сополимерлерінің АҚ және МАҚ-мен ыдырауының күрт сипатын түсіндіру карбоксил топтарының диссоциациясының басылуы болып табылады. Нәтижесінде қосалқы тізбектердің бір-біріне өзара тартылуы орын алады. Сонымен, төмен полярлы еріткіштің қатысуымен полимердің коллапс күйіне өтуі бірінші ретті фазалық ауысуға сәйкес келеді [143, 149].

Ғалымдардың бұрын жарияланған еңбектерінде мұндай құбылыстар еріткіштің құрамын (біздің жағдайда органикалық еріткіштің әртүрлі көлемдік концентрациясының сулы-органикалық қоспасы) полимер торының ішіндегі және сыртындағы салыстыру арқылы түсіндірілді. Органикалық еріткіштің төмен концентрациясы полимер торының көлемінің шамалы ұлғаюына әкеледі. Бұл жағдайда іргелі фактор серпімді күштер мен қарсы иондардан туындаған кеңею қысымы арасындағы тепе-теңдікті орнату болады. Полимер торының ішіндегі еріткіш құрамының гельдің тікелей ортасындағы композициямен толық дерлік сәйкестігін атап өткен жөн. Коллапстанған күйінде кулондық емес өзара әрекеттесулер полимер торының өлшемін анықтаушы факторға айналады: бұл жағдайда гель ішіндегі және оны қоршаған кеңістіктегі еріткіштердің құрамында айтарлықтай айырмашылықтар болуы мүмкін.

Зерттелетін сулы-органикалық ортадағы әртүрлі молярлық құрамдардағы АҚ және МАҚ бар п-ПГФФ (әртүрлі молекулалық салмақтағы M_W) барлық қарастырылған жүйелерінің қасиеттері бір типті екенін атап өткен жөн.

Сыртқы ерітіндіде төмен молекулалы электролиттердің болуының әсерін зерттеудегідей органикалық еріткіш-судың бинарлық жүйесінің әсерін анықтау үшін сополимер үлгілері алдын ала суда сақталды. Олар тепе-теңдік ісінуге жеткеннен кейін үлгілер дайындалған еріткіш-су қоспаларына кезекпен орналастырылды және олар тұрақты салмаққа жеткенше әрбір қоспада кемінде бір күн ұсталды. Үлгілерді органикалық еріткіш пен су қоспасында ұстау нәтижесінде олардың көлемінің белгілі бір нақты мөлшерге дейін айтарлықтай төмендеуі байқалады. Атап айтқанда, бинарлы сулы-органикалық қоспаға енгізілген сополимерлерді зерттегенде, ДМСО органикалық компонент ретінде әрекет етеді, 0,4-тен 0,7 көлемдік фракцияларға дейінгі концентрация диапазонында үлгілердің монотонды қысылуы байқалады. Этанол еріткіш болған жағдайда, 0,2 көлемдік фракциядан басталатын этил спиртінің төменгі концентрацияларында да [143] полимерлі тордың мөлшерінің төмендеуі байқалады. Бұл ортаның диэлектрлік өтімділігі мен дипольдік моментінің мәндерімен түсіндіріледі.

Жоғарыда көрсетілген органикалық еріткіштердің концентрациясының жоғарылауымен сыртқы ерітіндінің термодинамикалық қасиеттері нашарлайды, бұл полимер тізбектерінің өзара тартылуының пайда болуын тудырады және полимер торының қысылуына ықпал етеді. Бұл жағдайда іргелі фактор нақты полимер бірліктерінің өзара тартылу күштерінің пайда болуы болып табылады, ал олардың болуы немесе болмауы гельдің коллапстанған күйге өтуіне тікелей ерекше әсер етпейді. Нәтижесінде гельдің екі күйі арасындағы айырмашылық (ісінген және жиырылған) барған сайын екілік еріткіш-су қоспасындағы органикалық еріткіштің құрамына суды сіңіру дәрежесінің тәуелділік қисықтарында секіру пайда болуымен өрнектелетіні (14а, 14ә, 14б және 15а, 15ә, 15б-суреттері) маңызды болады. Сонымен, біз синтездеген п-ПГФФ (әртүрлі молекулалық салмақтағы M_W) әртүрлі молярлық қатынастағы АҚ және МАҚ-мен сополимерлері сыртқы ортада термодинамикалық нашар еріткіштің болуына жоғары сезімталдық танытатынын атап өтуге болады.

п-ПГФФ сополимерлерін АҚ және МАҚ-мен салыстыра отырып, құрамында МАҚ бар үлгілердің ісінуінің бастапқы дәрежесінің төмен мәніне байланысты 15а, 15ә, 15б және 14а, 14ә, 14б-графиктеріндегі қисықтармен салыстырғанда амплитудасы біршама кішірек болатынын атап өтуге болады. Ісінудің төменгі дәрежесіне (α, %) және сәйкесінше кішірек секіру амплитудасына бастапқы қол жеткізуге қатысты ұқсас қорытындыны ҚШ-ның әртүрлі молекулалық салмақтарында п-ПГФФ сополимерлерін АҚ және МАҚ-мен параллель салыстыру арқылы жасауға болады [140].

Ісіну дәрежесінің (α, %) органикалық еріткіш концентрациясына тәуелділік қисық сызықтарының табиғатын оларды бір-бірімен салыстыру жағдайында, яғни ДМСО-дан ДМФА және этанолға көшкенде тікелей талдау арқылы олардың экстремалдылығының жоғарылауын және сәйкесінше айқын секірудің пайда болуын атап өтуге болады. Сонымен, органикалық еріткіш ауыстырылған жағдайда қисық сызықтың үздіксіз дискретті жүруге өтуі олардың полярлығының өзгеруімен бірдей бағытта жүреді.

Жоғарыда айтылғандай, біз синтездеген сополимерлердің әрекетіне органикалық еріткіштің әсерін зерттеу бұрын суда сақталған үлгілерде жүргізілді, бұл табиғи түрде олардың ісінуіне әкелді. Сонымен бірге белгілі [143], ісінген күйде еріткіштің бір бөлігі полимер макромолекулаларында сақталады, ол сулы-органикалық қоспа құрамындағы еріткіштің көлемдік үлесінің ұлғаюынан туындаған сыртқы ерітіндінің термодинамикалық қасиеттерінің нашарлауымен белгілі бір критикалық мәнге дейін гельдің кейбір тұрақтылығын қамтамасыз етуге қабілетті сольватация қабатының түзілуіне әкеледі. Бұл жағдай сулы-органикалық ерітіндінің құрамындағы органикалық еріткіштің көлемдік концентрациясын арттыру бағытында полимер гелінің жиырылу секіруінің ығысуына әсер етуге мүмкіндік береді.

Осылайша, қорытындылай келе, әр түрлі молярлық құрамдағы АҚ және МАҚ бар п-ПГФФ (әртүрлі молекулалық салмақтағы M_W) негізінде біз синтездеген сополимерлер ынталандыруға сезімтал полимерлер болып табылатынын атап өтуге болады, температураның өзгеруі, сыртқы ортаның қышқылдығы, сыртқы ерітіндідегі төменгі молекулалық бейорганикалық тұздар мен әртүрлі полярлы органикалық еріткіштердің мөлшері сияқты сыртқы факторлардың әсерінен ісінген немесе коллапстанған күйге айналады. Бұл жағдай жоғарыда аталған ҚШ–ВМ екілік жүйелерінің RAFT агентін пайдалана отырып, әртүрлі молярлық композициялардың мақсатты синтезін жүргізудің болашағын көрсетеді.

3.3 RAFT агентін қолдана отырып, акрил және метакрил қышқылдарымен полипропиленгликольфумаратфталаттың бинарлық жүйелерін синтездеу

Макромолекулалық қосылыстар химиясының қазіргі заманғы мәселелері мен қиындықтары тек көрсетілген қасиеттері мен сипаттамалары бар жаңа қосылыстарды іздеуді ғана емес, сонымен қатар басқарылатын радикалды полимерлеуді (БРП) енгізу арқылы оларды алу әдістерін жаңартуды қамтиды.

Соңғы онжылдықта дамуына көбірек назар аударылған БРП әдістерін қолдану арқылы, сополимерлену процесін басқару мүмкіндіктерін кеңейтіп қана қоймай, оны классикалық радикалды полимерлеу әдістерімен синтездеу мүлде мүмкін емес полимер құрылымдарын алу үшін пайдалануға мүмкіндік берді [75]. Сонымен қатар, бақыланатын радикалды полимерлеуді жүзеге асырудың ең тиімді және әмбебап әдістерінің бірі арнайы заттарды - RAFT агенттерін пайдалану болып табылады, олардың қолданылуы «қосу-фрагментация» механизмі арқылы жүретін қайтымды тізбекті тасымалдау процесіне ықпал етеді. RAFT полимерлеу әдісін қолдану белгілі молекулалық массасы бар және тар молекулалық үлестірумен полимерлерді синтездеуге мүмкіндік береді. RAFT полимеризациясын қолданудың артықшылығы әртүрлі архитектурасы бар макромолекулалардың мақсатты синтезі болып табылады [78]. Соңғы жағдайдың тек практикалық маңызы ғана емес, сонымен бірге макромолекулалардың түзілу процесінде болатын процестердің барлық түрлерін тереңірек зерттеуге мүмкіндік беретін ғылыми тұрғыдан үлкен қызығушылық тудырады.

Осылайша, RAFT полимерленуі қажетті қасиеттері бар жоғары молекулалық қосылыстарды синтездеудің ең перспективалы әдістерінің бірі болып табылады. Осыны ескере отырып, RAFT агенттерін пайдалана отырып, жаңа полимер материалдарын тікелей синтездеу ғана емес, сонымен қатар классикалық радикалды сополимерлеу жолымен алынған қанықпаған полиэфирлердің қатып қалған үлгілерімен алынған қосылыстардың физика-химиялық қасиеттеріне салыстырмалы талдау жүргізу қызықты болып көрінеді.

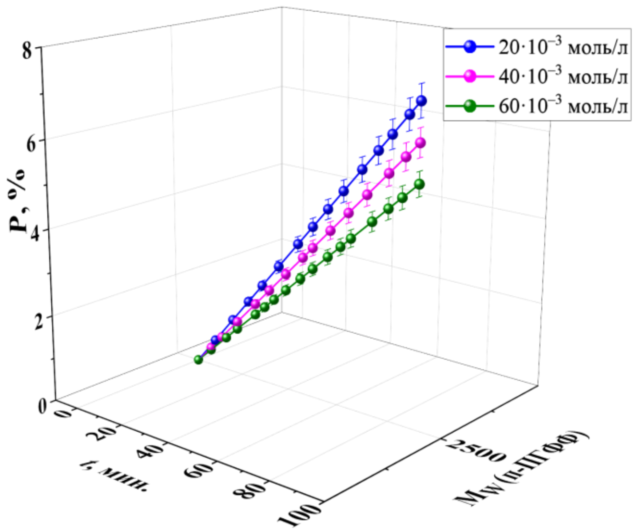
Жоғарыда келтірілген зерттеулерге сәйкес, суды сіңіру дәрежесі ҚШ мазмұнына да, оның молекулалық салмағына да кері байланысты екені анықталды. Жоғарыда келтірілген зерттеулерге сәйкес, суды сіңіру дәрежесі

ҚШ мазмұнына да, оның молекулалық салмағына да кері байланысты екені анықталды. Бұл жағдайда, тұтастай алғанда, сыртқы факторлардың (ортаның температурасы мен қышқылдығы/сілтілілігі, төменгі молекулалық электролиттердің немесе органикалық термодинамикалық «жаман» еріткіштердің болуы) әсерінен ісіну дәрежесіне байланысты қисықтар барысы. сыртқы ерітінді) төмен молекулалық массасы п-ПГФФ (M_W = 2500 Da) бар сополимерлер үшін де, жоғарырақ үшін де (M_W = 9000 Da) бір типті.

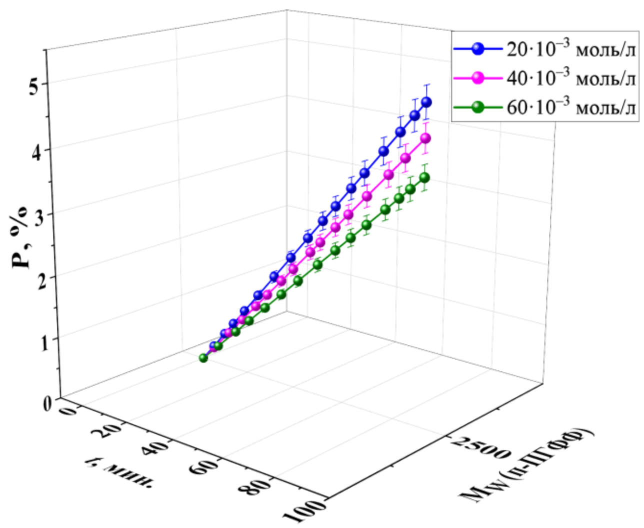
Құрамында әртүрлі молекулалық салмақтағы қанықпаған полиэфирлер бар сополимерлер арасындағы ісіну дәрежесінің (α, %) айтарлықтай айырмашылығын, сондай-ақ ҚШ–ВМ әртүрлі молярлық құрамдарының қисықтарының ұқсастығын ескере отырып, біз радикалды сополимерлеуді жүргіздік. п-ПГФФ сополимерінің RAFT-агентінің қатысуымен ҚШ–ВМ ~10:90, ~50:50 және ~90:10 мол.% қосымша реагенттерінің бастапқы молярлық қатынасында M_W = 2500 Da сомономерлердің (r_1 және r_2) салыстырмалы белсенділік константаларын белгілеу үшін, бірақ болашақта зерттеу объектісі ретінде бастапқы молярлық қатынасы ~50:50 мол.% болатын сополимерлер ғана алынды. RAFT-агенті ретінде 2-циано-2-пропилдодецилтритиокаронат таңдалды, оның мөлшері $20 \cdot 10^3$-тен $60 \cdot 10^3$ моль/л-ге дейін өзгерді.

6ә-суретте инициатордың (бензоил асқын тотығы) және RAFT агентінің қатысуымен – 333 K температурада п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ қатысуымен бос радикал механизмі бойынша сополимерлену барысы диаграммасы көрсетілген.

п-ПГФФ қанықпаған карбон қышқылдарымен (АҚ және МАҚ) RAFT-агентінсіз сополимерлеу жағдайындағыдай, процестің кинетикасы дилатометрия әдісімен зерттелді. 16а, 16ә-суретте математикалық өңдеу арқылы алынған кинетикалық қисықтарға талдау жасай отырып, бастапқы полимер-мономер қоспасының құрамындағы винил мономер – қанықпаған карбон қышқылы – концентрациясының жоғарылауына байланысты полимерлену процесінің жылдамдығының жоғарылау тенденциясын атап өтуге болады [130, 131].



а



б

Сурет 16 – RAFT- агентінің қатысуымен п-ПГФФ АҚ (а) және МАҚ (б) құрамы ~50:50 мол.% сополимерленуінің кинетикалық қисықтары

52 сағат сополимерлеуден кейін RAFT-агентінің құрамына байланысты тігілген және сызықты құрылымы бар полимерлер алынды. 5-кестеде ЖЭСХ әдісімен диоксандағы аналық ерітінділерді талдау арқылы синтезделген тігілген құрылымды сополимерлердің құрамын анықтау деректері көрсетілген. Зерттеу қалдық принципі бойынша диоксан ерітіндісіне өткен реакцияға түспеген реакциялық қоспаның мөлшерін анықтау арқылы жүргізілді. Сополимерлердің құрамын параллельді потенциометриялық зерттеу ҚШ–ВМ сополимерлерінің молярлық құрамы үшін де ұқсас нәтижелер берді [132], бұл алынған нәтижелердің сенімділігінің дәлелі. Сызықтық сополимерлердің құрамы сополимерлену реакциясы нәтижесінде бастапқы қосылыстардың және алынған сополимерлердің сипаттамалық шыңдарының ауданын (диапазон 1570-1590 см$^{-1}$) азайту арқылы ИҚ спектрлерін талдау арқылы анықталды.

5-кестеде алынған мәліметтер негізінде орындалған сополимерленудің кинетикалық мәліметтері және бромид-бромат әдісімен анықталған қанықпау дәрежесі берілген.

Кесте 5 – п-ПГФФ (M_W = 2500 Da) АҚ, МАҚ (M_2), [ПБ] = 8 моль/м$^{-3}$, Т = 333 К сополимерленуі кезінде сополимерлердің құрамының RAFT-агентінің концентрациясына тәуелділігі

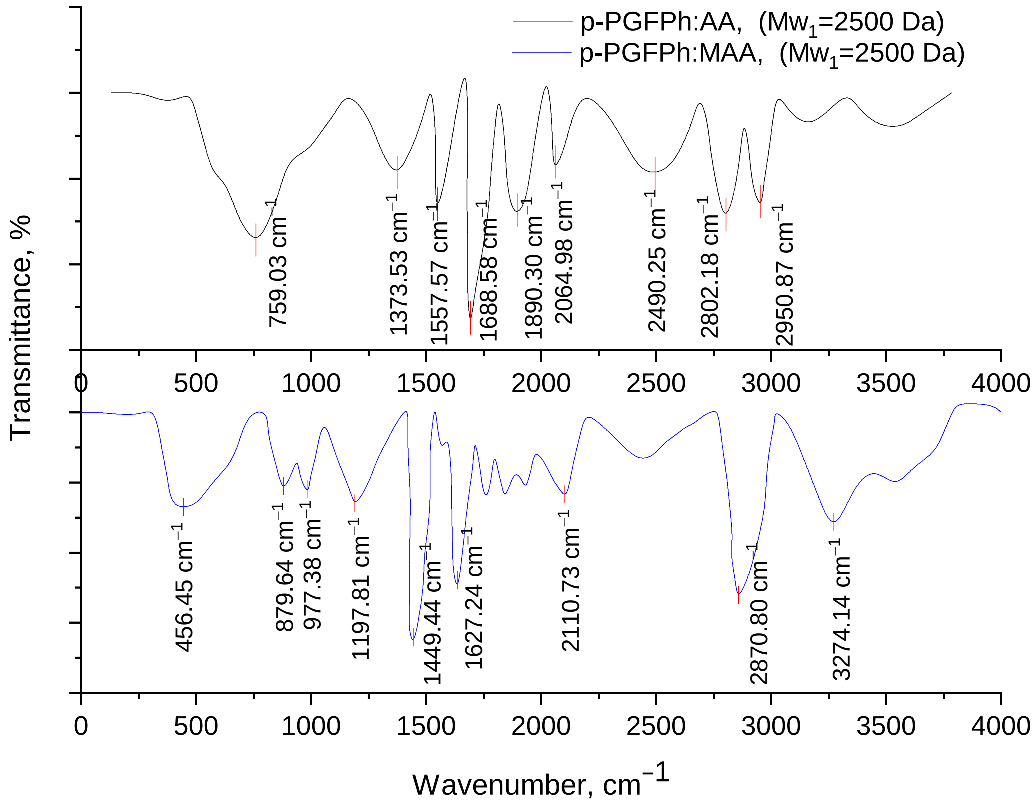
RAFT-агентінің кон центрациясы, [ЦПДТ]$\cdot10^3$, моль/л	Сополимер құрамы				Реакция жылдамдығы υ, 10^{-3} моль/м$^3\cdot$с (тігілген сополи мерлер үшін)	Қанықпағандық дәрежесі, %	
	тігілген		сызықты				
	M_1	M_2	M_1	M_2		тігілген	сызықты
п-ПГФФ–АҚ							
20	45.1	54.9	32.5	67.5	0.95±0.01	11.2±0.1	91.9±0.9

40	46.3	53.7	37.2	63.8	0.97±0.01	9.2±0.1	81.1±0.8
60	47.4	52.6	44.7	55.3	1.01±0.01	8.8±0.1	76.2±0.8
п-ПГФФ–МАҚ							
20	46.2	53.8	35.3	64.7	0.88±0.01	22.6±0.2	80.34±0.8
40	46.7	53.3	38.4	61.6	0.92±0.01	20.7±0.2	72.42±0.7
60	47.7	52.3	46.5	53.5	0.95±0.01	19.9±0.2	66.31±0.7

Торлы тігілген және сызықтық құрылымдары бар сополимерлерді анықтау ИҚ-спектроскопия көмегімен де жүргізілді. Атап айтқанда, 18-суретте келтірілген ИҚ-спектрлер 1570–1590 см$^{-1}$ диапазонына тән жұтылу жолақтарын қамтиды, бұл сызықтық құрылымы бар сополимерлердің құрамында п-ПГФФ - тің реакцияға түспеген қанықпаған қос байланысының белгілі бір мөлшерінің болуын көрсетеді.

п-ПГФФ АҚ және МАҚ бар сополимерлерінің ИҚ спектрлерінде (18-сурет) 1720–1740 см$^{-1}$ диапазонында болатын жұтылу жолақтары –COOH карбоксил топтарының болуын көрсетеді [153], ал 1798 см$^{-1}$ абсорбция жолағы –COOC=C– күрделі эфир тобына тән. 2848 см$^{-1}$ және 2904 см$^{-1}$ биіктіктегі шыңдардың болуы акрил және метакрил қышқылдарының $–CH_2–$ метилен топтарын сипаттайды. 1440–1465, 1475–1525 және 1575–1600 см$^{-1}$ диапазонында жұтылу жолақтарының болуы бензол сақинасының сутегі атомдарының созылу тербелістерінің болуын көрсетеді [103, 3-52 б.].

Алынған сополимерлердің RAFT-агентінің қатысында қанықпау дәрежесі бромид-бромат әдісімен анықталды (5-кесте). Атап айтқанда, алынған нәтижелер RAFT-агентінің құрамының жоғарылауымен сополимерлердің торлы және сызықтық қанықпау дәрежесі төмендейтінін көрсетеді. Мұның түсіндірмесі RAFT-агентінің болуы полиакрил (полиметакрил) қышқылының ұзын кросс-көпірлерінің (кросс-байланыстырылған сополимерлердің пайда болуы жағдайында) немесе біз қарастырып отырған қанықпаған карбон қышқылдарының бірдей гомологтары арқылы түзілген ұзын бүйір тармақтарының пайда болуымен АҚ гомополимерлену реакцияларын тежеуге көмектеседі. Бұл тежелудің нәтижесінде қанықпаған полиэфирге АҚ немесе МАҚ бірліктерінің қосылу ықтималдығы п-ПГФФ қос байланысының үзілуімен және сәйкесінше молекуланың қанықпау дәрежесінің төмендеуімен бірге артады.



п-ПГФФ–АҚ құрамды 44.7:55.3 мол.% (құрамында 60 мол.% RAFT-агенті болғанда); п-ПГФФ–МАҚ құрамды 46.5:53.5 мол.% (құрамында 60 мол.% RAFT-агенті болғанда)

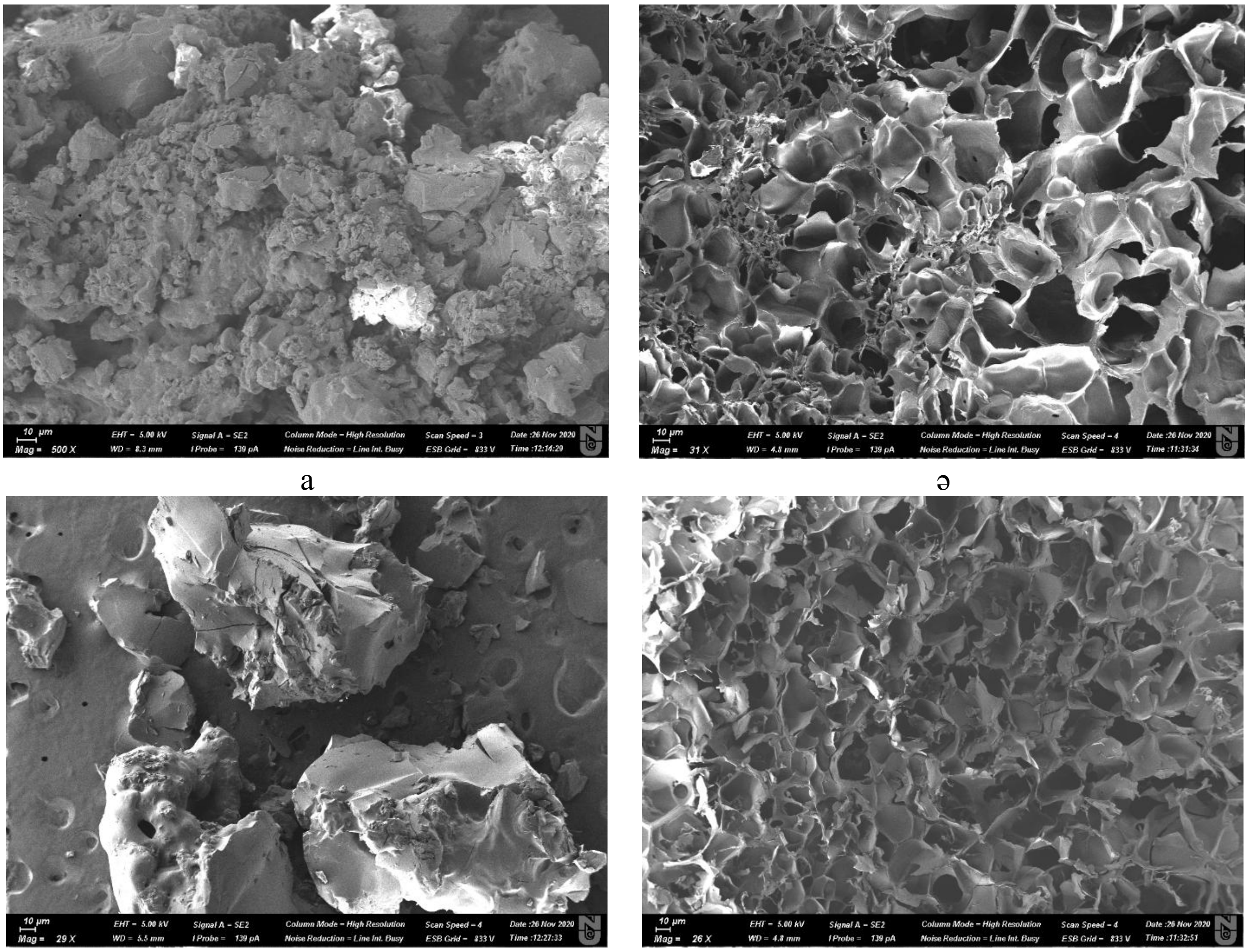
Сурет 18 – АҚ және МАҚ бар полипропиленгликольфумараты фталатының сополимерлерінің ИҚ спектрі

Кесте 6 – п-ПГФФ (M_W = 2500 Da) АҚ, МАҚ (M_2), [БТ] = 8 моль/м$^{-3}$, T = 333 K сополимерлеу кезіндегі RAFT-агентінің концентрациясына сополимерлердің құрамының тәуелділігі

RAFT-агентінің концентрациясы, [ЦПДТ]·10^3, моль/л	Сополимер құрамы				α, % (тігіл ген сополи мерлер үшін)	Шығым, %	
	тігілген		сызықтық			тігілген	сызықты
	m_1	m_2	m_1	m_2			
п-ПГФФ–АҚ							
20	45.1	54.9	32.5	67.5	332.4±1.7	78.2±0.4	21.2±0.1
40	46.3	53.7	37.2	63.8	442.3±2.2	42.6±0.2	57.4±0.3
60	47.4	52.6	44.7	55.3	526.2±2.6	12.8±0.1	87.4±0.4
п-ПГФФ–МАҚ							
20	46.2	53.8	35.3	64.7	301.0±1.5	77.4±0.4	16.1±0.1
40	46.7	53.3	38.4	61.6	409.4±2.1	57.4±0.3	52.4±0.3
60	47.7	52.3	46.5	53.5	497.1±2.5	24.6±0.1	80.3±0.4

Әрі қарай, 6-кестесінде п-ПГФФ АҚ және МАҚ бар синтезделген көлденең байланысқан сополимерлерінің су сіңіру дәрежесін, сондай-ақ көлденең және сызықтық құрылымды сополимерлердің шығымдылығын анықтау деректері келтірілген.

Алынған нәтижелер негізінде бастапқы полимер-мономерлік қоспадағы RAFT-агентінің мөлшерінің жоғарылауы сызықты полимер шығымының жоғарылауына және сәйкесінше тігілген құрылымды сополимер шығымының төмендеуіне әкелетіні анықталды. Сонымен қатар, RAFT-агентінің мөлшері артқан сайын, тігілген құрылымды сополимерлердің суды сіңіру дәрежесі артады. Мұны RAFT-агентін реакциялық қоспаға енгізген кезде полимер торының қанықпау дәрежесінің төмендеуімен түсіндіруге болады (5-кесте). Бұл мәлімдеме 17а, 17ә, 17б, 17в) суреттерінде берілген 5 кВт жеделдететін кернеуі бар MIRA 3 (TESCAN) электронды микроскопында түсірілген СЭМ кескіндерімен расталады.



а ә

б в

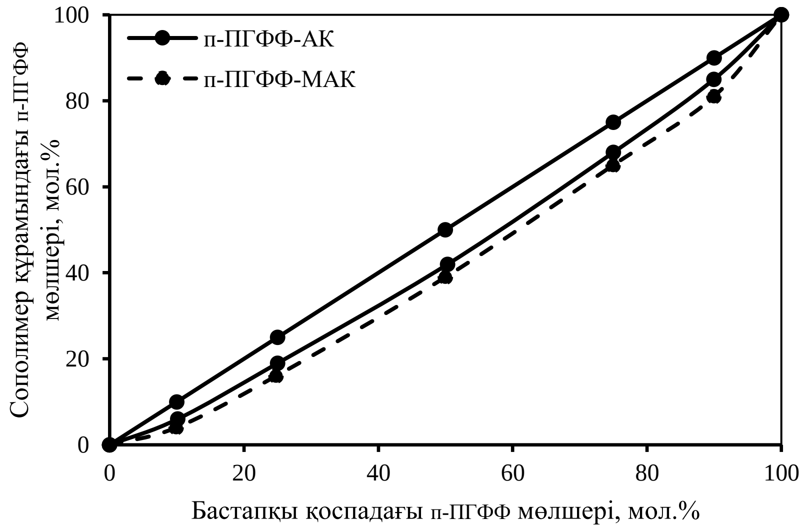
а – п-ППФФ–АҚ құрамды 44.2:55.8 мол.% (RAFT-агентінсіз); ә – 46.3:53.7 мол.% (құрамында 60 мол.% RAFT-агента болғанда); б – п-ПГФФ–МАҚ құрамды 45.0:55.0 мол.% (RAFT-агентінсіз); в – 46.7:53.3 мол.% (құрамында 60 мол.% RAFT-агента болғанда)

Сурет 17 – RAFT-агенті қатысынсыз және бар болған кезде п-ПГФФ –ВМ сополимерлерінің беткі морфологиясының СЭМ кескіндері

Бастапқы полимер-мономерлік қоспадағы RAFT-агентінің бірдей мөлшерімен жұптардағы п-ПГФФ сополимерлерінің ісіну дәрежесін АҚ және МАҚ-мен салыстыра отырып, МАҚ бар сополимерлер үшін бұл көрсеткіш бинарлықпен салыстырғанда біршама төмен екенін атап өтуге болады. п-ПГФФ

–АҚ жүйелері, бұл МАҚ молекуласының көбірек тармақталуына байланысты стерикалық фактормен түсіндіріледі.

Синтезделген сополимерлердің құрамының бастапқы полимер-мономер қоспасының құрамына тәуелділігін көрнекі түрде көрсету үшін 18-суретте құрам диаграммасы көрсетілген. RAFT агентінсіз сополимерлену жағдайындағы сияқты, оның қатысуымен қаралып отырған қанықпаған карбон қышқылдары бар п-ПГФФ зерттелген екілік жүйелерінің құрам қисықтары азеотроп сызығынан төмен, бұл АҚ және МАҚ салыстырғанда п-ПГФФ реактивтілігінің төмен екендігінің дәлелі [135].



Сурет 18 – RAFT-агентінің қатысуымен бастапқы полимер-мономер қоспасының құрамына байланысты п-ПГФФ –АҚ және п-ПГФФ –МАҚ сополимерлерінің құрамының диаграммасы

Майо-Льюис интегралдық әдісі [119] көмегімен п-ПГФФ-тың (M_1) АҚ және МАҚ (M_2) бар екілік жүйелерінің сополимерлену константаларының сандық мәндері есептелді. Деректер 7-кестеде берілген.

Кесте 7 – RAFT-агентінің қатысуымен п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ сополимерленуінің тұрақтылары мен параметрлері

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
Тігілген сополимерлер						
п-ПГФФ	АҚ	0.8	1.2	0.9	1.3	0.8
п-ПГФФ	МАҚ	0.7	1.1	0.8	1.4	0.9
Сызықты сополимерлер						
п-ПГФФ	АҚ	0.8	1.1	0.8	1.3	0.9
п-ПГФФ	МАҚ	0.7	1.0	0.7	1.4	0.9

7-кестеде келтірілген алынған мәліметтерді талдай отырып, қанықпаған карбон қышқылының - АҚ немесе МАҚ радикалына «меншікті» радикалды немесе мономерді қосу реакцияларының басым болуына қарамастан, бұл тенденция айтарлықтай екенін атап өтуге болады. RAFT-агентінің қатысынсызға қарағанда RAFT- агентінің қатысуымен төмендейді: бұл бірден сәл асатын r_2 көрсеткішінің мәнімен көрсетіледі. Бұл ретте п-ПГФФ радикалының r_1 салыстырмалы белсенділік индексі бірліктен төмен, бұл ҚШ радикалының өзінің «өзімен» емес, «бөтен» мономермен немесе радикалмен әрекеттесуге бейімділігін көрсетеді [135].

RAFT-агентінің қатысуымен сополимерлену константалары ($r_1 \cdot r_2$) өнімдерінің сандық мәндерін талдау қарастырылып отырған екілік ҚШ–ВМ жүйелерін қамтитын ұқсас сополимерлену реакциясына қарағанда төмен, бұл тізбектердің неғұрлым қатаң бөлінуімен сипатталатын құрылымдар түзілу дәлелі болып табылады.

Синтезделген сополимерлердің құрамы туралы деректерге, сондай-ақ r_1 және r_2 салыстырмалы белсенділік көрсеткіштерінің есептелген сандық мәндеріне сәйкес (6-кесте), құрылымдардың ықтималдық қатынастарының көрсеткіштері және RAFT-агентінің қатысуымен п-ПГФФ акрил және метакрил қышқылдарымен қатаю реакциясының орташа тізбек ұзындығы (L) (f) есептелді. Деректер 8-кестеде берілген.

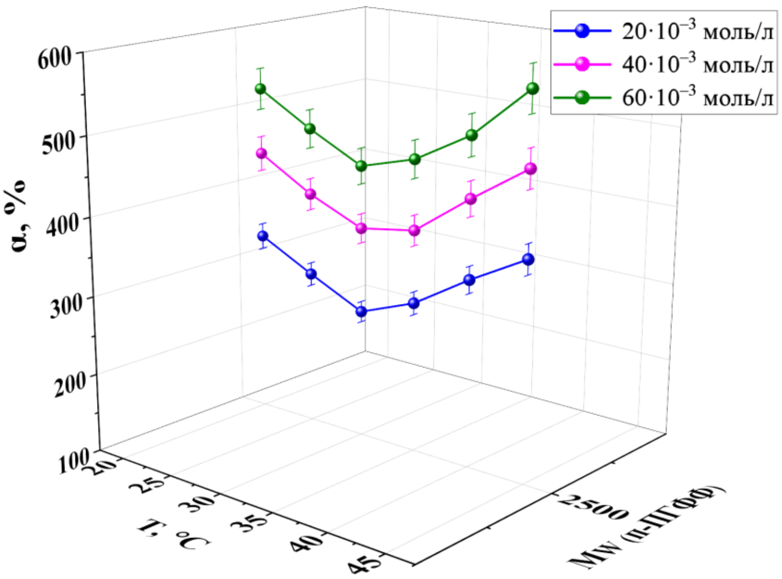
Кесте 8 – RAFT-агентінің қатысуымен п-ПГФФ (M_1) АҚ және МАҚ (M_2) бар сополимерлерінің әртүрлі құрылымдарының (f) және орташа тізбек ұзындығының (L) түзілу ықтималдылық коэффициенттері.

Сополимерлер құрамы, мол. %		$f_{M1–M1}$	$f_{M1–M2} = f_{M2–M1}$	$f_{M2–M2}$	L_{M1}	L_{M2}
m_1	m_2					
п-ПГФФ–АҚ (тігілген сополимер)						
45.1	54.9	0.1526	0.2441	0.3591	1.6252	2.4711
46.3	53.7	0.1613	0.2464	0.3460	1.6546	2.4042
47.4	52.6	0.1698	0.2482	0.3337	1.6841	2.3445
п-ПГФФ–МАҚ (тігілген сополимер))						
46.2	53.8	0.1513	0.2551	0.3384	1.5931	2.3265
46.7	53.3	0.1551	0.2561	0.3327	1.6056	2.2991
47.7	52.3	0.1620	0.2577	0.3225	1.6286	2.2515
п-ПГФФ–АҚ (сызықты сополимер)						
32.5	67.5	0.0831	0.2190	0.4788	1.3795	3.1863
37.2	63.8	0.1079	0.2345	0.4231	1.4601	2.8043
44.7	55.3	0.1619	0.2539	0.3302	1.6377	2.3005
п-ПГФФ–МАҚ (сызықты сополимер)						
35.3	64.7	0.0914	0.2360	0.4366	1.3873	2.8500
38.4	61.6	0.1090	0.2462	0.3987	1.4427	2.6194
46.5	53.5	0.1637	0.2647	0.3069	1.6184	2.1594

Ұсынылған мәліметтерге сәйкес (8-кесте) барлық зерттелетін жүйелерде RAFT-агентінің қатысуымен алынған сополимерлер үшін бұл көрсеткіш онсыз алынған ұқсас көрсеткіштен сандық жағынан айтарлықтай төмен болғанына қарамастан M_2–M_2 құрылымдарының басымдылығын байқай аламыз. Сондай-ақ, M_1–M_2 құрылымдарының пайда болу ықтималдығының артуы тізбектердің неғұрлым қатаң кезектесуімен сополимердің түзілу үрдісін көрсетеді. Айта кету керек, L_1 индексі бастапқы реакция қоспасында RAFT-агентінің максималды мөлшері бар сополимерлер үшін ең жоғары мәнге жетеді, ал ұқсас акрил (метакрил) қышқыл бірліктерінің ұзындығы азаяды, бұл осы бірліктер арқылы түзілген көлденең тармақтардың өсуінің тежелуін көрсетеді.

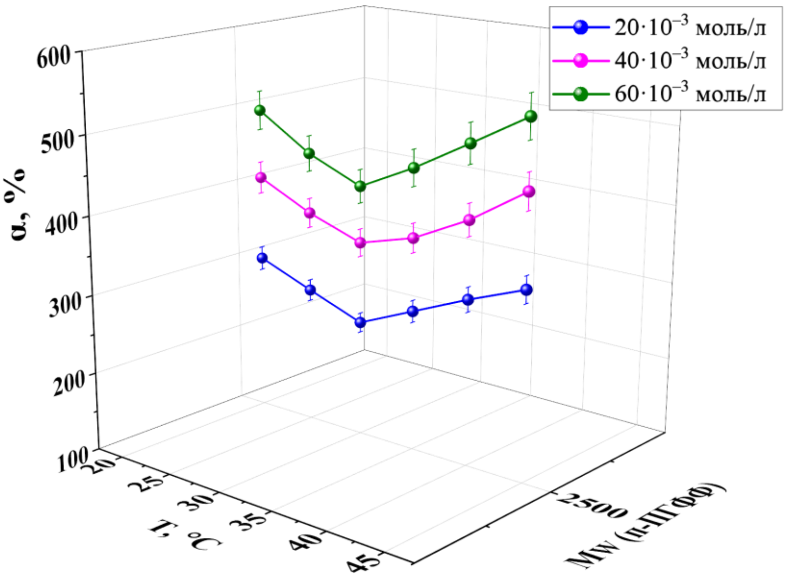
3.4 RAFT-агентінің қатысуымен полипропиленгликольфумаратфталаттың акрил және метакрил қышқылдарымен кеңістіктік байланысқан сополимерлеріне әртүрлі факторлардың әсерін зерттеу

п-ПГФФ АҚ және МАҚ-мен RAFT-агентінсіз радикалды сополимерленуі жағдайында торлық құрылымды алынған қосылыстардың молекулаларында винил мономерлерінің тізбектері (қанықпаған карбон қышқылдары) болады, басқалармен қатар, негізгі тізбектерге коваленттік байланыс арқылы қосылған иондалған карбоксил топтары, қанықпаған полиэфир қондырғылары (п-ПГФФ) де бар, бұл тағы да п-ПГФФ АҚ және МАҚ бар негізіндегі біздің кеңістіктік тігілген сополимерлердің қасиеттеріне әсер етеді. Сондай-ақ, қоршаған орта температурасының өзгермелі зерттелген ПГФФ-тің АҚ және МАҚ бар п-кеңістіктік тігілген сополимерлеріне әсерін талдағанда, температураның жоғарылауы «ісіну – коллапс – ісіну» түрі бойынша көлемдік-фазалық ауысуына әкелетінін атап өткен жөн (19а, 19ә-сурет) [137].



а

Сурет 19 – п-ПГФФ АҚ (а) және МАҚ (ә) ~50:50 мол.% құрамы бар сополимерлерінің ісіну дәрежесінің температураның өзгеруіне тәуелділігі, парақ 1

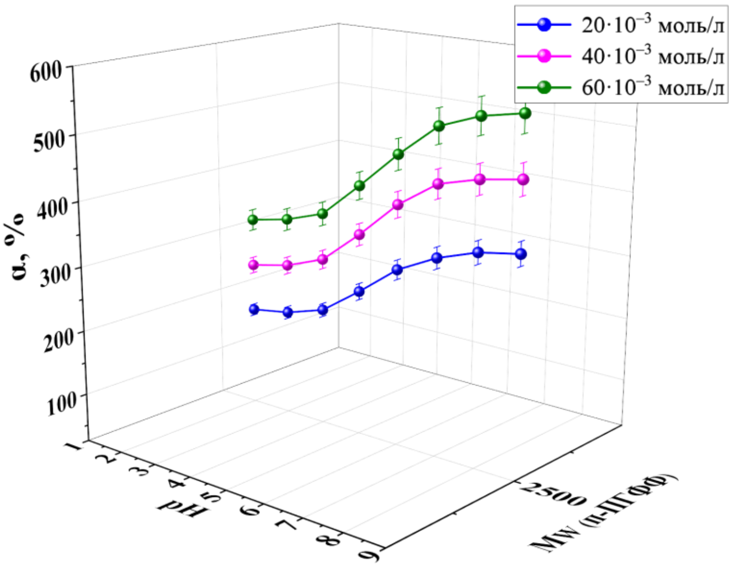


ә

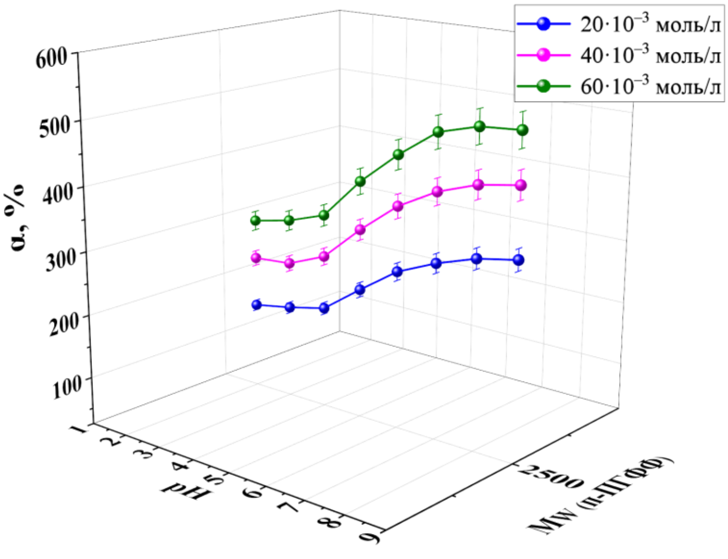
Сурет 19, парақ 2

«Ісіну – коллапс – ісіну» түрінің көлемдік-фазалық ауысуының анықтаушы факторы гельдердің ыдырауын тудыратын сутектік байланыстардың әсерінің әлсіреуі болып табылады: температураның жоғарылауы гельдің әрекетіне сутек байланыстарының басым үлесінің төмендеуіне әкеледі, бұл полимердің ісінуіне әкеледі [137, 139]. Температураның жоғарылауымен гидрофобты әрекеттесулер басым болған жағдайда, керісінше, гельдің коллапс күйіне ауысуы байқалады. Мұның түсіндірмесі температураның жоғарылауымен гидрофобты тартудың жоғарылауы болып табылады. Сонымен қатар, RAFT-агентінің қатысуымен алынған кеңістіктік көлденең байланысқан құрылымды гельдермен RAFT-агентінсіз синтезделген гельдердің ісіну дәрежесін талдай отырып, соңғысы үшін зерттелетін параметр айтарлықтай жоғары, бұл бірліктердің реттелген бөлінуі және тор жасушаларының салыстырмалы түрде ұқсас мөлшері бар тұрақты түрде қалыптасқан полимер құрылымы туралы болжамды растайтынын атап өткен жөн.

Әрі қарай, сыртқы ерітіндінің қышқылдылығын/сілтілілігін өзгерту арқылы RAFT-агентінің қатысуымен алынған торлы құрылымдары бар қаралған п-ПГФФ–АҚ және п-ПГФФ–МАҚ сополимерлерінің сезімталдығы анықталды. 20а, 20ә-суреттерде зерттелетін екілік ҚШ–ВМ жүйелерінің ісіну дәрежесінің ортаның pH мәніне тәуелділігі көрсетілген:



а

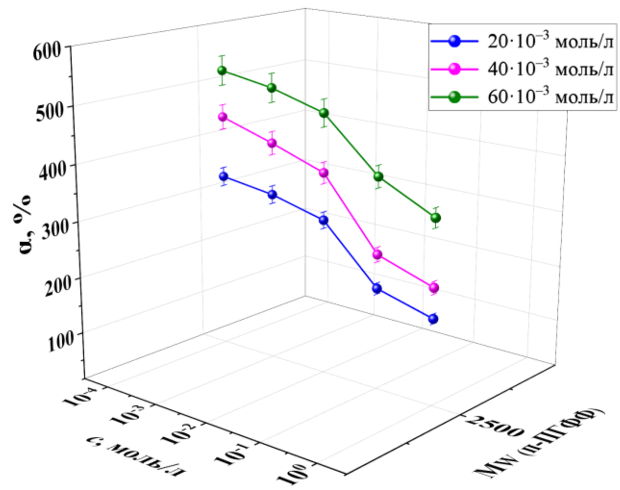


ә

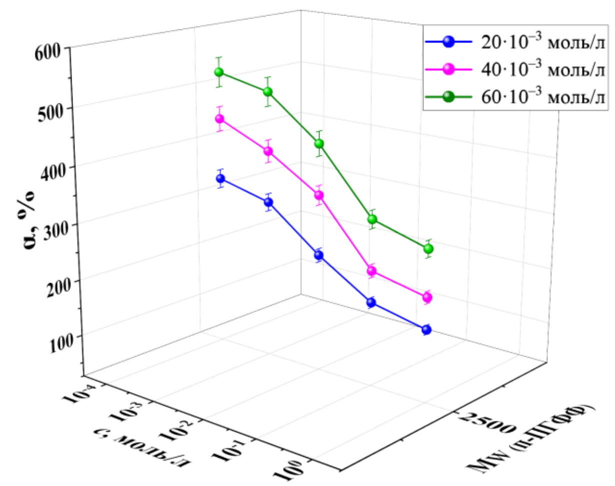
Сурет 20 – п-ПГФФ АҚ (а) және МАҚ (ә) ~50:50 мол.% құрамы бар сополимерлерінің ісіну дәрежесінің ортаның pH мәніне тәуелділігі

Сополимерлердің ісіну дәрежесінің ортаның pH өзгеруіне тәуелділігінің графиктерін талдай отырып, қарастырылып отырған екілік жүйелер сыртқы ерітіндінің қышқылдығының/сілтілігінің өзгеруіне сезімтал деген қорытынды жасауға болады. RAFT-агентінсіз алынған АҚ және МАҚ бар п-ПГФФ сополимерлерін зерттеу жағдайында RAFT-агентінің қатысуымен синтезделген п-ПГФФ –АҚ және п-ПГФФ –МАҚ сополимерлері максималды амплитудасын көрсетеді. pH диапазонында ісіну дәрежесінде секіру 5-тен 7-ге дейін, алайда суды сіңіру дәрежесінің қол жеткізілген максималды мәні айтарлықтай жоғары. Үлгілердің ісінуінің өзі иондалған ұқсас зарядталған карбоксил топтарының ортаның сілтілігінің жоғарылау диапазонында диссоциациялану дәрежесінің жоғарылауымен түсіндіріледі, бұл олардың өзара электростатикалық тебілуінің жоғарылауына әкеледі. Қышқыл ортада, керісінше, карбоксил топтарының ионданұы басылып, полимерлі тордың глобулярлы конформациясының түзілуімен жүретін коллапс күйіне көшу жүреді [140, 154]. Сондай-ақ, гельдердің бұл мінез-құлқы оларды типтік полиэлектролиттерге жатқызатынын атап өткен жөн.

Әрі қарай, RAFT-агентінің қатысуымен алынған п-ПГФФ АҚ және МАҚ торлық құрылымы бар сополимерлерінің қасиеттеріне сыртқы ортадағы төмен молекулалы электролиттердің әсері зерттелді. Жоғарыда айтылғандай, сыртқы ерітіндідегі төмен молекулалық электролиттің аз ғана мөлшерінің өзі оның қысылуына ықпал ете отырып полимер желісіндегі конформациялық өзгерістерге әкелуі мүмкін [137, 140].



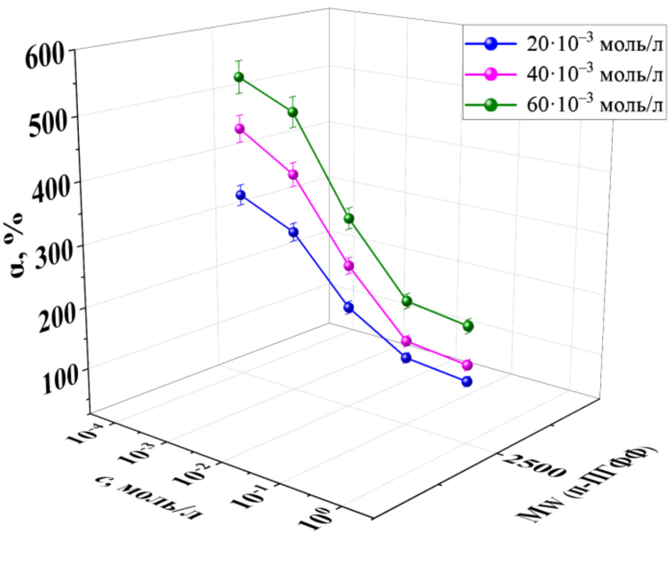
а



ә

а – NaCl; ә – $CaCl_2$

Сурет 21 – ~50:50 мол.% құрамды п-ПГФФ–АҚ сополимерлерінің ісіну дәрежесінің сыртқы ерітіндідегі электролиттердің концентрациясына тәуелділігі, парақ 1

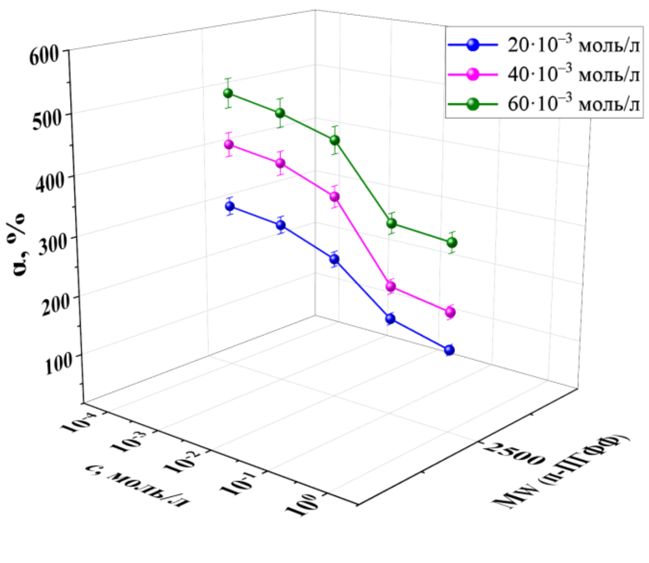


б

б – $FeCl_3$

Сурет 21, парақ 2

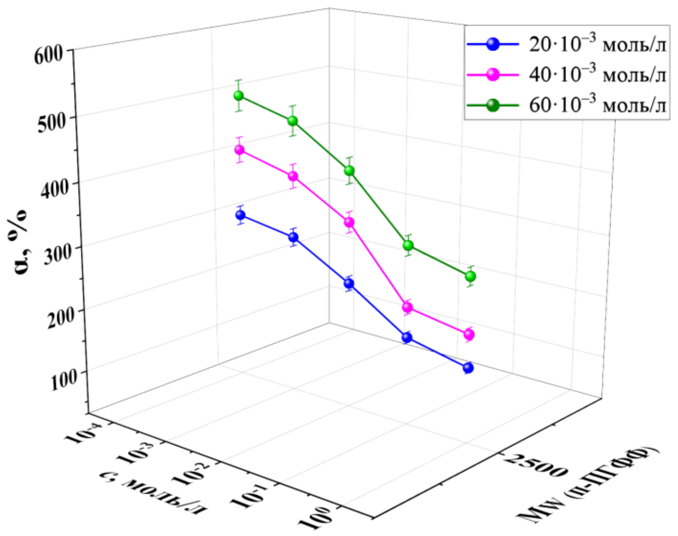
21а, 21ә, 21б және 22а, 22ә, 22б-суреттерде АҚ және МАҚ желілік құрылымы бар п-ПГФФ RAFT-агентінің қатысуымен оларды төмен молекулалы моно-, би- және поливалентті тұздардың ерітінділерінде ұстау арқылы синтезделген сополимерлерінің әрекеті көрсетілген [142, 138-141; 153 б.].



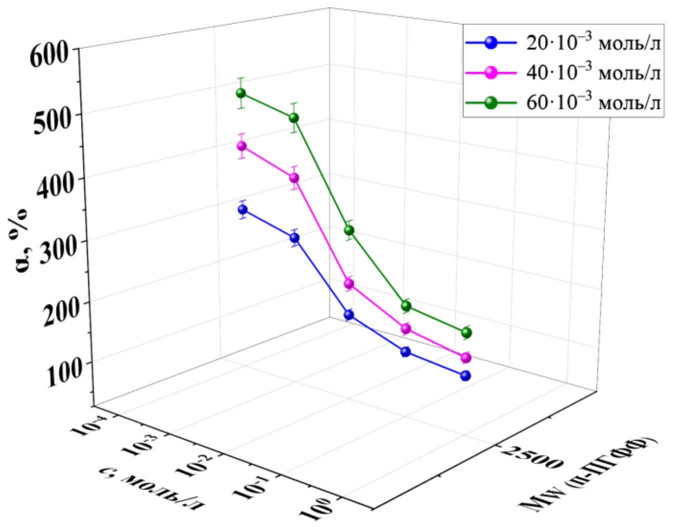
а

а – NaCl

Сурет 22 – Құрамы 50:50 мол.% п-ПГФФ –МАҚ сополимерлерінің ісіну дәрежесінің сыртқы ерітіндідегі электролиттердің концентрациясына тәуелділігі, парақ 1



ә



б

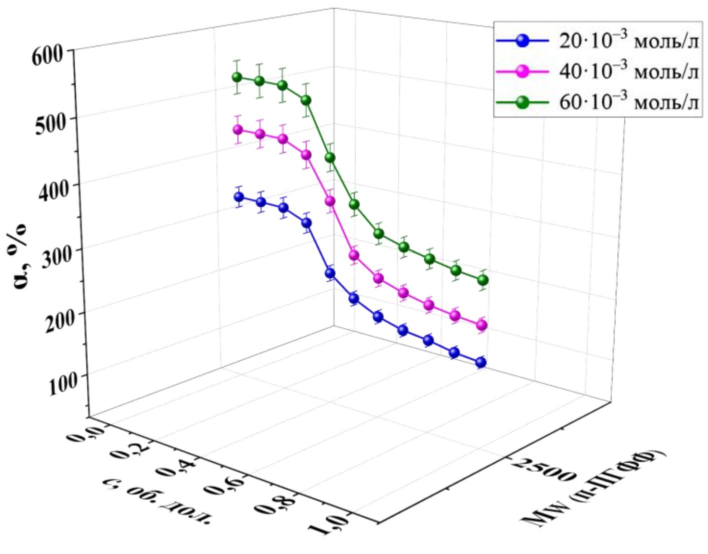
ә – $CaCl_2$; в – $FeCl_3$

Сурет 22, парақ 2

Осылайша, 21а, 21ә, 21б және 22а, 22ә, 22б-суреттерде (графиктеріндегі) мәліметтерді талдай отырып, олардың сыртқы ерітіндіде төмен молекулалық электролиттің (тікелей оның концентрациясы мен сипаты) болуына сезімтал екендігі туралы қорытынды жасауға болады. Сондай-ақ, төмен молекулалық тұздың концентрациясы 10^{-4}-тен 10^{0} моль/л-ге дейін жоғарылағанда, зерттелетін үлгілер күрт жиырылатыны 21а, 21ә, 21б және 22а, 22ә, 22б-суреттерінде анық көрсетілген. RAFT-агентінсіз алынған п-ПГФФ –АҚ және п-ПГФФ–МАҚ екілік жүйелеріндегідей төмен молекулалық тұздың төмен концентрациясы RAFT-агентінің қатысуымен алынған гель үлгілерінің конформациясына айтарлықтай әсер етпейді. Тұз концентрациясының белгілі бір нүктеге дейін жоғарылауы сыртқы ерітіндідегі қарсы иондар санының, сондай-ақ осмостық қысым жасайтын гельдің ішіндегі қарсы иондардың көбеюіне әкеледі, олардың арасындағы айырмашылықтың ұлғаюына байланысты полимерлі тордың қысылу дәрежесін бағалау мүмкін болады. Сыртқы ерітіндідегі электролит концентрациясының одан әрі жоғарылауы гель конформациясын айтарлықтай өзгертпейді [148]. RAFT-агентімен және онсыз синтезделген сополимерлердің әрекетіне ерітіндінің иондық күші әсерін салыстыру, RAFT-сополимерлерінің сыртқы ерітіндіде төмен молекулалық электролиттің болуының әсеріне жоғары сезімталдығын атап өту қажет.

Бірдей зарядтармен п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ негізіндегі электролит гельдерінің қисықтарының табиғаты, 21а, 21ә, 21б және 22а, 22ә, 22б-суреттерде келтірілген, оларды анионды гельдер ретінде жіктеуге мүмкіндік беретінін айта кеткен жөн.

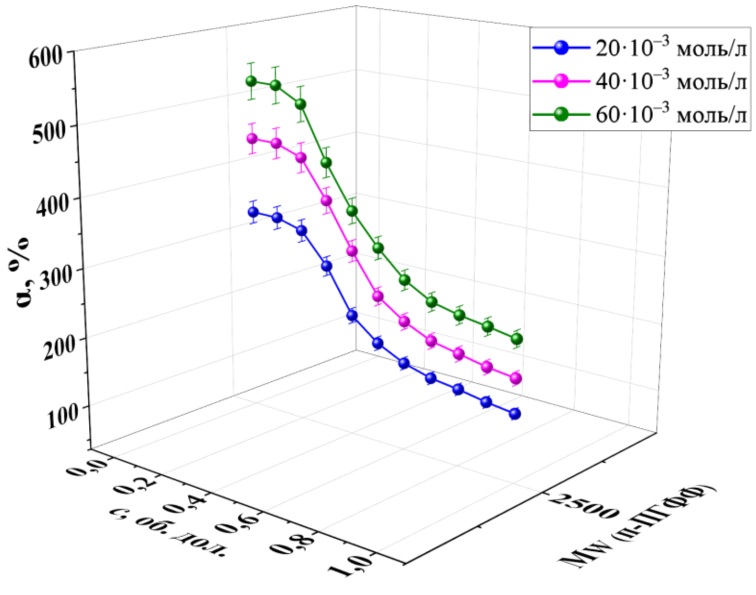
Электролиттің табиғатына байланысты зерттелетін п-ПГФФ–АҚ және п-ПГФФ–МАҚ екілік жүйелерінің әрекеті де назар аударарлық. Атап айтқанда, гельдердің құлаған күйге ауысуы жоғары валентті тұздың төмен концентрациясында жүзеге асырылады, бұл полимер торының ішіндегі тізбек зарядтарының компенсациясына жету үшін қарсы иондардың аз санының қажеттілігімен де, қарама-қарсы зарядталған көпвалентті иондардың полимер желісінің зарядталған топтарымен тартылуының жоғарылауы және олардың қозғалғыштығының шектелуі. Сондай-ақ көп валентті электролиттің болуы полимерлі гельдің бірнеше бірлігімен бір мезгілде электростатикалық байланыстыруға әкеледі, нәтижесінде полимер желісінде қосымша тиімді көлденең байланыстар пайда болады.



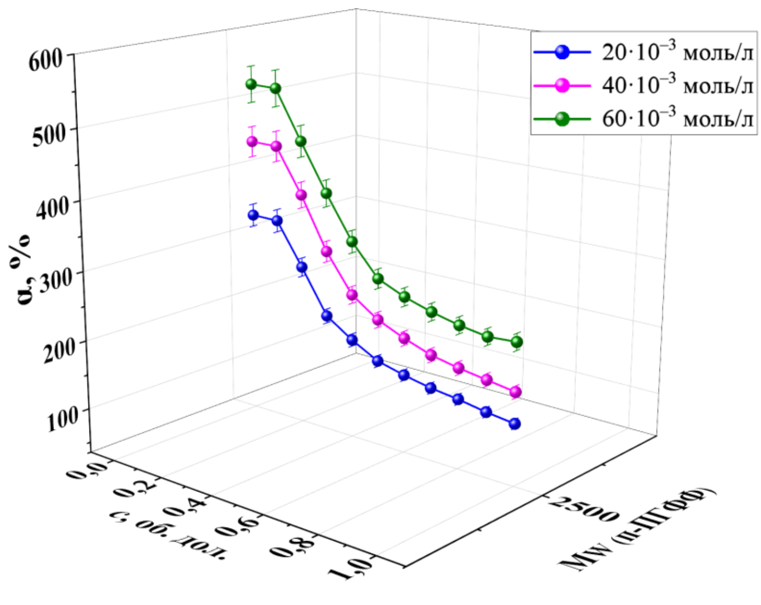
а

а – ДМСО

Сурет 23 – ~50:50 мол.% құрамды п-ПГФФ –АҚ сополимерлерінің ісіну дәрежесінің сулы-органикалық қоспадағы еріткіш концентрациясына (көлемдік фракция) тәуелділігі, парақ 1



ә

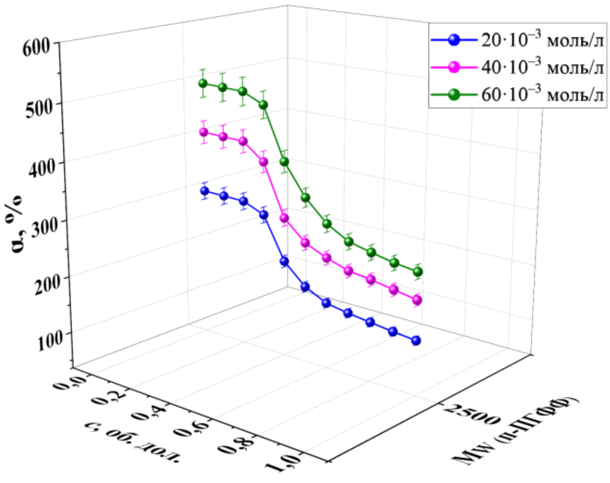


б

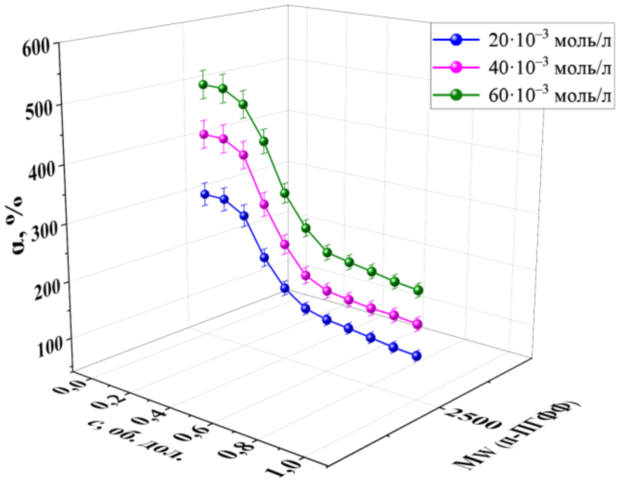
а – ДМСО; ә – ДМФА; б – этанол

Сурет 23, парақ 2

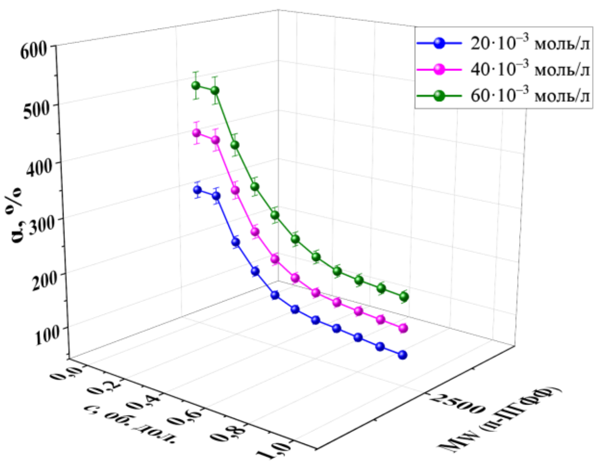
Полимерлі гельдердің әрекетіне сыртқы ерітіндіде органикалық еріткіштердің болуы да әсер етеді. 23а, 23ә, 23б және 24а, 24ә, 24б-суреттерде жүргізілген зерттеулердің деректері берілген. Еріткіштердің концентрациясы 0,1-ден 1,0 көлемдік фракцияларға дейін өзгерді



а



ә



б

а – ДМСО; ә – ДМФА; б – этанол

Сурет 24 – ~50:50 мол.% құрамды п-ПГФФ –МАҚ сополимерлерінің ісіну дәрежесінің сулы-органикалық қоспадағы еріткіш концентрациясына (көлемдік фракция) тәуелділігі

23а, 23ә, 23б және 24а, 24ә, 24б-суреттеріндегі қисықтардың жүруін талдай отырып, сыртқы ерітіндідегі органикалық компонент концентрациясының жоғарылауы полимердің жиырылуына әкелетінін атап өтуге болады. RAFT-агентінің қатысуымен алынған АҚ және МАҚ бар п-ПГФФ негізінде синтезделген сополимерлер желісі. Бұл жағдайда ДМСО -дан этанолға өту ісіну коэффициентінің еріткіш концентрациясына тәуелділігінің қисықтарын ұштайды, бұл графиктердегі секіру түрімен бірге жүреді, бұл карбоксил топтарының диссоциациясының басылуымен түсіндіріледі, қосалқы тізбектердің бір-біріне өзара тартылуымен бірге жүреді. Секіру амплитудасының қарқындылығы диэлектрлік өтімділік пен дипольдік моменттің мәндерімен анықталатын таңдалған органикалық еріткіштердің полярлық айырмашылығымен көрініс табады. Қарастырылып отырған бинарлы жүйелердің сколлапсталған күйге ауысуы ДМСО-су жүйесінен айырмашылығы сулы-органикалық қоспадағы этанолдың айтарлықтай төмен концентрацияларында қол жеткізіледі [140, 145]. Дегенмен, барлық зерттелген сулы-органикалық қоспалар үшін органикалық компонент концентрациясының жоғарылауы сыртқы ерітіндінің термодинамикалық қасиеттерінің нашарлауына әкеледі, полимер тізбектерінің өзара тартылуының пайда болуына және сәйкесінше коллапстың болуына, секіру түрінде қисықтарға бекітіледі. RAFT-агентінің қатысуымен синтезделген АҚ және МАҚ бар п-ПГФФ екілік жүйелерінің сыртқы ерітіндіде термодинамикалық нашар еріткіштің болуына жоғары сезімталдығының дәлелі болып табылады.

Тұтастай алғанда, RAFT-агентінің қатысуымен (әртүрлі концентрациядағы) алынған п-ПГФФ–АҚ және п-ПГФФ –МАҚ сополимерлері температураның өзгеруінің, сыртқы ортаның қышқылдық/сілтілік деңгейінің, сыртқы ерітіндідегі төменгі молекулалық бейорганикалық тұздардың және әртүрлі полярлы органикалық еріткіштердің болуының әсерінен оның конформациялық күйін өзгертуге сезімтал полимерлер деп қорытындылай аламыз.

3.5 Сызықтық құрылымды АҚ және МАҚ бар п-ПГФФ сополимерлерінің металл иондарына сорбциялық қабілетін зерттеу

Үлгілердің сорбциялық қабілеті металл ерітінділерінің тұздарында ортаның pH мәндерін 3-9 аралығында өзгерту арқылы анықталды. Осы мақсатта өлшенген сополимерлердің мөлшері стандартты әдіс бойынша [99] әртүрлі концентрациядағы металл тұздарының дайындалған ерітінділеріне түсіп, белгілі бір уақыттан кейін аликвоттар алынды. Ерітінділердің сорбентпен жанасу уақыты 1-ден 24 сағатқа дейін өзгерді. Жұмыста келесі металдардың тұздарының ерітінділерін қолдандық: Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}. Металл иондарының концентрациясы 200–450 нм толқын ұзындығы диапазонында LAES MATRIX SPECTROMETER спектрофотометрі арқылы кондуктометриялық титрлеу және атомдық эмиссиялық спектроскопия арқылы анықталды [125].

Сызықтық құрылымды АҚ және МАҚ бар п-ПГФФ негізінде зерттелетін үлгілерді қамтитын сорбция процесінің селективтілігін бағалау үшін құрамында металл қоспалары бар ерітінділерден, атап айтқанда, суды жұмсарту үшін Ca^{2+} және Mg^{2+} иондарыдан, және тікелей оны тазарту мақсатында Zn^{2+} , Cu^{2+} иондардан сорбциялау жүргізілді. Сондай ақ ~3 бірлікті құрайтын п-ПГФФ –АҚ және п-ПГФФ –МАҚ есептелген орташа молекулалық ұзындығы оларды сорбент ретінде пайдаланудың тиімділігіне үміттенуге мүмкіндік беретінін айта кеткен жөн.

Зерттеу нәтижелері 9, 10, 11, 12-кестелерінде берілген. «Су көздеріне, шаруашылық-ауыз су алу орындарына, шаруашылық-ауыз сумен жабдықтауға және мәдени-тұрмыстық суды пайдалану орындарына және су объектілерінің қауіпсіздігіне қойылатын санитариялық-эпидемиологиялық талаптар» Қазақстан Республикасы Денсаулық сақтау министрінің 2023 жылғы 20 ақпандағы №26 бұйрығымен енгізілген және Қазақстан Республикасының Әділет министрлігінде 2023 жылғы 20 ақпанда №31934 болып тіркелген [153] санитариялық қағидаларына сәйкес мыстың шекті рұқсат етілген концентрациясы 1,0 мг/л, мырыш – 5 мг/л болып енгізілді.

Сонымен бірге кальций мен магнийдің мөлшері негізінен судың кермектігін анықтайды, бұл оның құрамындағы еріген тұздардың мөлшерімен байланысты қасиеттердің жиынтығы. Сонымен қатар, кальций сүйек, тіс және тырнақ үшін негізгі құрылыс материалы болып табылады. Ол сондай-ақ бұлшықеттердің жұмысы мен метаболизмі үшін қажет, тамырлардың өткізгіштігін төмендетуге және ағзаның инфекциялар мен токсиндерге төзімділігін арттыруға көмектеседі. Магний жүйке жүйесі мен жүрек бұлшықетінің қалыпты жұмысын қамтамасыз етуге қатысады, қан тамырларын кеңейтетін әсерге ие, организмнен холестеринді кетіруге және кальцийдің сіңуіне ықпал етеді. Бірақ бұл химиялық элементтердің тұздарының (көп жағдайда карбонаттардың) табиғаты олардың қайнау процесінде шөгінділер деп аталатын шкаласын түзуіне әкеледі. Бұл жағдайда ол қыздыру ыдысында (шәйнек, ыдыс-аяқ, қазандық және т.б.) бірнеше рет қайнағаннан кейін ғана пайда болады. СанПИН мәліметтері бойынша кальций иондарының мөлшері 30–140 мг/л, магний – 20–85 мг/л аралығында болуы керек. Ішуге жарамсыз тазартылған су ғана қабыршақ қалдырмайды. Сондықтан суда тұздар болуы керек. Ең бастысы, олардың мазмұны рұқсат етілген концентрациядан аспауы керек.

Қанықпаған карбон қышқылдарымен п-ПГФФ сызықтық сополимерлерінің сорбциялық қабілетін зерттеуде металл иондарының максималды сорбциясына п-ПГФФ -МАҚ-мен салыстырғанда ~24 сағаттан кейін АҚ-мен п-ПГФФ сополимерін қолданғанда қол жеткізілетіні анықталды. Металл тұздарының ерітінділерінде сополимер үлгілерінің одан әрі тұру уақыты олармен комплекс түзу арқылы металл иондарының елеулі сорбциясымен қатар жүрмейді.

Төмен pH мәндерінде металл иондарының полимермен комплекске қосылу реакциясын бақылау pH мәні жоғары ерітінділерге қарағанда процесстің төмен жылдамдықпен жүретінін көрсетті. Мұны ерітінділердің түсінің өзгеруі арқылы да көрнекі түрде бағалауға болады. Атап айтқанда, тәжірибе нәтижелерінен (9, 10, 11, 12-кестелері) қышқыл ортада (pH 3) металл иондарының сорбциясы іс жүзінде болмайтыны анық.

Кесте 9 – $CuCl_2$ және $ZnCl_2$ (0,01 М), $CaCl_2$ және $MgCl_2$ (0,05 М) ерітінділерінен Me^{2+} иондарының п-ПГФФ–АҚ 32,5:67,5 мол.% сополимерімен сорбциясы

Ерітінді көлемі, V, мл	Уақыт, t,сағ	Ерітінді pH	Сорбцияға дейін ерітіндідегі Me^{2+} катиондарының мөлшері, мг/л				Сорбциядан кейінгі ерітіндідегі Me^{2+} катиондарының мөлшері, мг/л				Me^{2+}катиондарының сорбциялану дәрежесі, %			
			Cu	Zn	Ca	Mg	Cu	Zn	Ca	Mg	Cu	Zn	Ca	Mg
200	1	3.1	127.0	130.8	400.8	243.1	127.0	130.8	400.8	243.1	0.0	0.0	0.0	0.0
	3						126.9	130.2	400.7	243.0	0.1	0.4	0.0	0.0
	6						126.8	129.8	400.4	242.3	0.2	0.7	0.1	0.3
	9						126.3	129.2	399.7	241.8	0.6	1.2	0.2	0.6
	12						125.8	128.5	399.2	241.2	0.9	1.7	0.4	0.8
	24						125.5	127.9	398.8	240.8	1.2	2.1	0.5	0.9
200	1	7.0	127.0	130.8	400.8	243.1	80.6	80.7	312.7	188.8	36.5	38.3	21.9	22.3
	3						58.4	57.3	258.4	155.4	54.0	56.2	35.5	36.1
	6						47.2	46.8	241.2	145.2	62.9	64.2	39.8	40.3
	9						43.6	43.6	233.6	140.5	65.7	66.7	41.7	42.2
	12						40.6	40.2	227.9	136.8	68.1	69.3	43.1	43.7
	24						40.2	40.0	227.2	136.2	68.3	69.4	43.3	43.9
200	1	9.1	127.0	130.8	400.8	243.1	92.5	93.7	334.3	198.8	27.2	28.3	16.6	18.2
	3						78.2	78.6	303.5	179.4	38.5	39.9	24.3	26.2
	6						65.3	66.4	286.3	169.2	48.6	49.3	28.6	30.4
	9						60.9	60.5	271.6	160.5	52.1	53.8	32.2	33.9
	12						57.4	57.9	260.5	155.8	54.8	55.7	35.0	35.9
	24						57.2	57.6	260.3	155.2	54.9	55.9	35.1	36.2

Кесте 10 – $CuCl_2$ және $ZnCl_2$ (0,01 М), $CaCl_2$ және $MgCl_2$ (0,05 М) ерітінділерінен Me^{2+} иондарының п-ПГФФ–МАҚ 35.3:64.7 мол.% сополимерімен сорбциясы

Ерітінді көлемі, V, мл	Уақыт, t,сағ	Ерітінді pH	Сорбцияға дейін ерітіндідегі Me^{2+} катиондарының мөлшері, мг/л				Сорбциядан кейінгі ерітіндідегі Me^{2+} катиондарының мөлшері, мг/л				Me^{2+}катиондарының сорбциялану дәрежесі, %			
			Cu	Zn	Ca	Mg	Cu	Zn	Ca	Mg	Cu	Zn	Ca	Mg
200	1	3.1	127.0	130.8	400.8	243.1	127.0	130.8	400.8	243.1	0.0	0.0	0.0	0.0
	3						127.0	130.8	400.8	243.1	0.0	0.0	0.0	0.0
	6						126.6	130.4	400.5	242.9	0.4	0.3	0.1	0.1
	9						126.2	130.0	400.3	242.6	0.6	0.6	0.1	0.2
	12						126.1	129.7	400.1	242.4	0.8	0.9	0.2	0.3
	24						125.9	129.3	399.9	242.3	0.9	1.1	0.2	0.4
200	1	7.0	127.0	130.8	400.8	243.1	90.4	90.4	326.5	196.3	28.8	30.8	18.5	19.3
	3						69.5	68.8	274.1	162.6	45.2	47.4	31.6	33.2
	6						58.4	57.2	256.7	147.6	54.1	56.3	35.9	39.3
	9						55.7	54.7	247.3	144.2	56.1	58.2	38.3	40.7
	12						53.2	52.9	241.2	142.5	58.1	59.5	39.8	41.4
	24						53.1	52.7	240.6	142.1	58.2	59.7	39.9	41.6
200	1	9.1	127.0	130.8	400.8	243.1	103.1	102.6	369.6	218.8	18.8	21.5	7.8	10.0
	3						89.4	89.1	319.2	191.4	29.6	31.8	20.4	21.3
	6						75.6	75.2	301.5	179.5	40.5	42.5	24.8	26.2
	9						73.0	71.6	285.7	170.7	42.5	45.3	28.7	29.8
	12						71.8	70.9	273.5	165.3	43.5	45.8	31.8	32.0
	24						71.3	70.7	273.3	165.1	43.8	45.9	31.8	32.1

Кесте 11 – $CuCl_2$ және $ZnCl_2$ (0,01 М), $CaCl_2$ және $MgCl_2$ (0,05 М) ерітінділерінен Me^{2+} иондарының п-ПГФФ–АҚ 44.7:55.3 мол.% сополимерімен сорбциясы

Ерітінді көлемі, V, мл	Уақыт, t,сағ	Ерітінді pH	Сорбцияға дейін ерітіндідегі Me^{2+} катиондарының мөлшері, мг/л				Сорбциядан кейінгі ерітіндідегі Me^{2+} катиондарының мөлшері, мг/л				Me^{2+}катиондарының сорбциялану дәрежесі, %			
			Cu	Zn	Ca	Mg	Cu	Zn	Ca	Mg	Cu	Zn	Ca	Mg
200	1	3.1	127.0	130.8	400.8	243.1	127.0	130.8	400.8	243.1	0.0	0.0	0.0	0.0
	3						127.0	130.8	400.8	243.1	0.0	0.0	0.0	0.0

13-кестеде, ұсынылған нәтижелерден металл иондарының бөлінуі сорбенттер ретінде ұсынылатын сополимерлердің физика-химиялық сипаттамаларына тікелей тәуелді екендігі шығады. Құрамында п-ПГФФ басым үлгілердің регенерациялау қабілеті төмен және олардың десорбциялану дәрежесі айтарлықтай төмендейді, бұл оларды қайта пайдалануға болатын сорбент ретінде пайдаланудың қажетсіздігін көрсетеді.

Осылайша, п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ бар сополимерлеріне негізделген жаңа селективті катионалмастырғыш шайырлар алынды. Олардың өтпелі металдар үшін сорбциялық қабілеті бағаланды. п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ бар сополимерлерінің сорбциялық және десорбциялық қабілетін зерттеу нәтижесінде алынған нәтижелер өтпелі металл иондары үшін сорбент ретінде пайдалану перспективасын көрсетеді.

3.6 п-ПГФФ-тың АҚ-мен тігілген сополимерлерінің термиялық ыдырауын зерттеу

Жұмысты жалғастыруда кинетикалық және термодинамикалық сипаттағы процестің пайда болу шарттарын анықтау үшін п-ПГФФ-тің АҚ-мен айқаспалы сополимерінің термиялық ыдырауын зерттеу, сонымен қатар материалдың тозу процесін, оның қартаю жылдамдығын және сипаттамаларын бақылауға мүмкіндік беретін факторлар.

Қазіргі уақытта полимер материалдарын қолдану көлемінің ұлғаюын ескере отырып, олардың пайдалы қасиеттерінің бастапқы жиынтығын сақтай отырып, олардың беріктігі мәселесі өткір мәселеге айналды. Полимерлердің ескіру проблемасы үлкен практикалық маңызға ие. Бұл полимер қосылыстарының уақыт өте келе бірқатар физикалық-химиялық және механикалық қасиеттерін жоғалтуында, түс өзгеруінен және сызаттардың пайда болуынан және теріс факторлардың әсерінен әртүрлі деформациялармен және толық жойылуымен аяқталады. Тағы бір практикалық мәселе – полимерлі материалдардың жанғыштығы, көбінесе қоршаған ортаға зиянды, улы қосылыстардың бөлінуімен бірге жүреді, бұл олардың кең таралуына кедергі жасайды [156, 157]. Полимерлі материалдарды негізінен ұзақ мерзімді пайдалануына қарамастан, жоғарыда аталған мәселелер полимерлерді олардың мақсаты бойынша пайдалануды айтарлықтай шектейді. Өнімдерді пайдаланғаннан кейін қайта өңдеу мәселесі де маңызды. Сондықтан кинетикалық және термодинамикалық сипаттағы процестерді зерттеу, атап айтқанда, торлы құрылымның АҚ-мен п-ПГФФ қатайған екілік жүйесінің термогравиметриялық талдауын (ТГА) жүргізу маңызды.

Қазіргі уақытта активтену энергиясының табиғаты мен сипаттамаларын анықтаудың бірқатар ғылыми тәсілдер танылған және патенттелген әдістері бар. Ғылыми тұрғыдан ең өзектісі полимерлердегі молекулалық қозғалғыштық процестерінің активтену энергиясын анықтау әдісі [158]. Бұл әдіс полимерлердің молекулалық қозғалғыштығы термиялық деструкцияға тікелей байланысты екендігіне негізделген, өйткені полимер молекулалары термиялық ыдырау нәтижесінде байланыстың үзілуіне байланысты үлкен қозғалғыштыққа ие болады. Өз кезегінде, молекулалық қозғалғыштық молекулалық релаксация уақытына кері пропорционалды, сондықтан осы сипаттаманы зерттеу процесінде - молекулалық релаксация уақытында - молекулалық қозғалғыштық пен термиялық деградация процестерін зерттеу мүмкін болады.

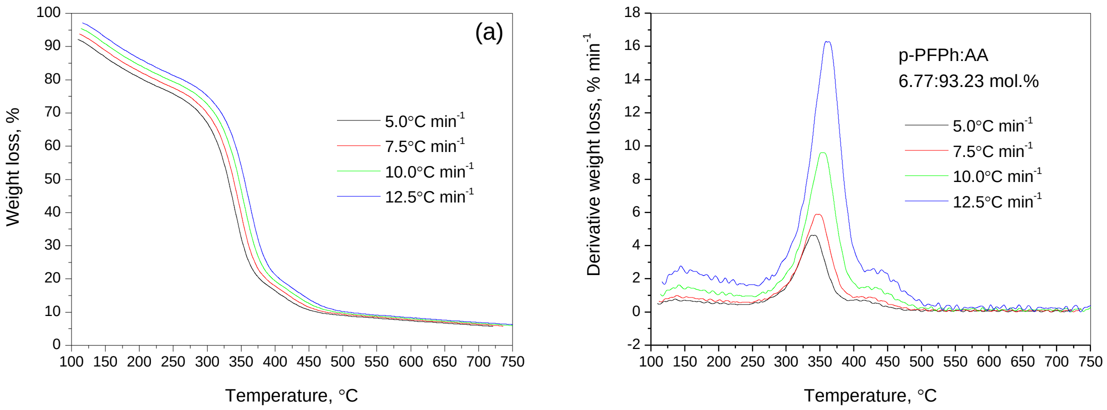
Дегенмен, бұл әдіс материалдардың тек бір класын – полимер электролиттерін қамтитын қолдануда шектеулерге ие. Сондай-ақ хроматография-масс-спектрометрия көмегімен анықталған қартаю кезінде полимерден орын ауысатын ұшпа органикалық қосылыстардың жалпы газ бөлінуінің және уыттылығының динамикасына негізделген полимер материалдарының қартаю (тозу) процестерін бағалау және болжау әдісі қызығушылық тудырады [159]. Бұл әдіс тиісті полимерлік материалдарды пайдаланудағы экологиялық шектеулермен байланысты белгілі бір аумақты қамтиды, бұл материалдардың термиялық бұзылуының газ тәрізді өнімдерін мұқият зерттеу қажеттілігін тудырады. Бұл әдістегі уақыт аралығы климаттық қартаюдың СО (мемлекеттік стандарт) 9.707-81 жеделдетілген сынақ әдісіне сәйкес таңдалады, нәтижесінде, бұл әдісті жүзеге асыру хроматографиялық-масса-спектрометриялық зерттеулерді жүргізуге кететін шығындарды есепке алмай, уақыт пен ресурстардың айтарлықтай шығынымен де байланысты болды.

Бұл жұмыстың мақсаты термиялық талдау және инфрақызыл және масс-спектроскопияны қолдану арқылы п-ПГФФ-тың АҚ -мен сополимерлерінің термиялық ыдырауының бастапқы кезеңдерінің кинетикасы мен механизмін зерттеу, оның ішінде құрамын сандық анықтау және термиялық деструкция өнімдерінің және осы процестің бастапқы кезеңдерінің кинетикалық параметрлерін әртүрлі қыздыру жылдамдығында анықтау.

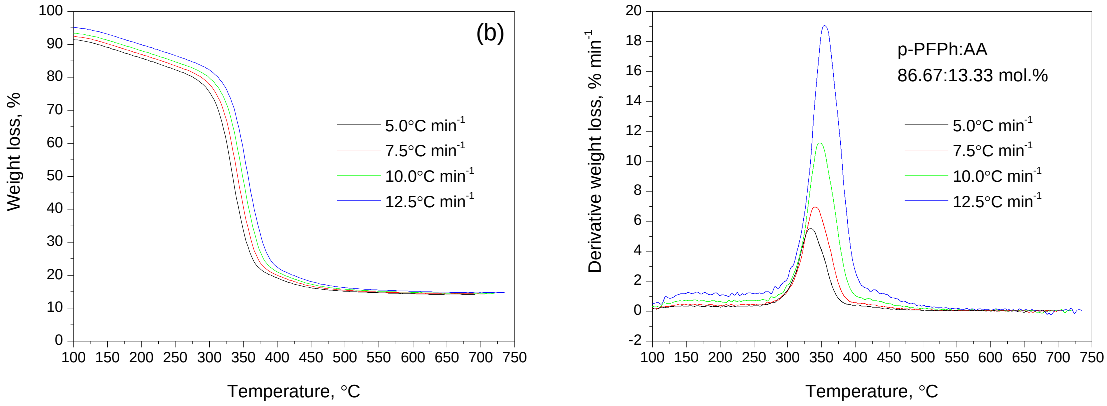
Өнімдердің құрамы және п-ПГФФ–АҚ сополимерлерінің термиялық ыдырау кинетикасы инфрақызыл және масс-спектроскопия (ТГА/ДСК–ИК және ТГА/ДСК–МС) көмегімен термиялық талдау арқылы зерттелді. Олардың басқа зерттеу әдістеріне қарағанда артықшылығы - нәтижесінде газ тәрізді өнімдерді бір мезгілде анықтау арқылы конденсацияланған заттардың ыдырауының кинетикалық параметрлерін анықтау мүмкін болады.

Осы зерттеу барысында 6,8:93,2 моль.% және 86,7:13,3 моль.% құрамдарының изоконверсия үлгілерін пайдалана отырып, RAFT-агентінсіз синтезделген (M_W=2500 Da) тігілген п-ПГФФ–АҚ сополимерлерінің ыдырауының негізгі кинетикалық параметрлері анықталды.

Алынған термогравиметриялық талдау және ыдырау жылдамдығының қисықтары 25-суретте көрсетілген.



а



ә

п-ПГФФ–АҚ құрамы: а – 6.8:93.2; ә – 86.7:13.3 мол.%

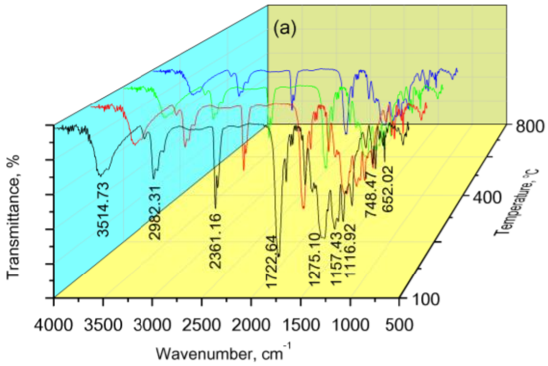
Сурет 25 – п-ПГФФ–АҚ сополимерлерінің ТГ және ДТГ қисықтары (азот атмосферасында)

25а-суретінде көрсетілгендей, құрамы 6,8:93,2 мол.% п-ПГФФ –АҚ сополимерінің үлгісі ~100°C температурада инертті азот атмосферасында ыдырай бастайды. Содан кейін температураның ~150°C дейін көтерілуімен оның массасының аздап төмендеуі байқалады, бұл ұшқыш заттардың бөлінуімен байланысты. Құрамы 6,8:93,2 мол.% п-ПГФФ–АҚ сополимерінің термиялық ыдырауының негізгі кезеңі ~250–450°C температура диапазонында жүреді. Осыдан кейін үлгі массасының тұрақтануы байқалады.

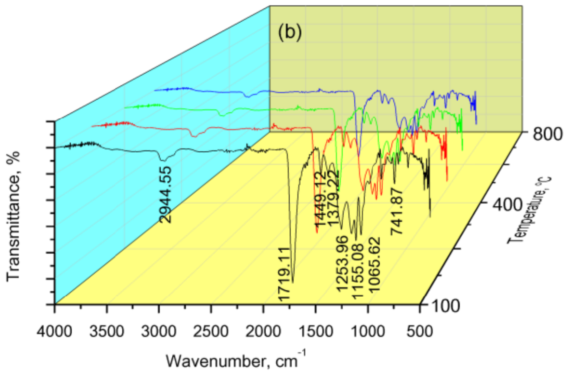
Құрамы 86,7:13,3 мол.% п-ПГФФ АҚ сополимеріне қатысты 25б-суретте келтірілген массаның жоғалу жылдамдығы қыздыру жылдамдығының жоғарылауымен ол 5°C/минуттан 12,5°C/минутқа дейін өзгеретінін байқауға болады. Сондай-ақ осы графиктерді талдай отырып, оларда қисықтардың жоғары температура аймағына ығысуын анық көрсететінін атап өтуге болады, бұл массаның жоғалу шыңының пішінімен дәлелденеді. Пиктердің симметриялы жақтары бар екенін ескере отырып, сополимер ыдырауының күрделі механизмін қарастыруға болады: оның негізгі кезеңдері ~300°C температурада ыдырайтын күрделі эфирлік байланыстың үзілуі есебінен жүреді. Кейбір ұшпа заттарды күшті инфрақызыл жұтылу шыңы арқылы анықтауға болады, мұнда газ пиролизінің өнімдері негізінен CO_2 (2300 см$^{-1}$)

және C=O (1720 см$^{-1}$) болып табылады. Бұл болжам ИҚ спектроскопиялық талдау арқылы расталады.

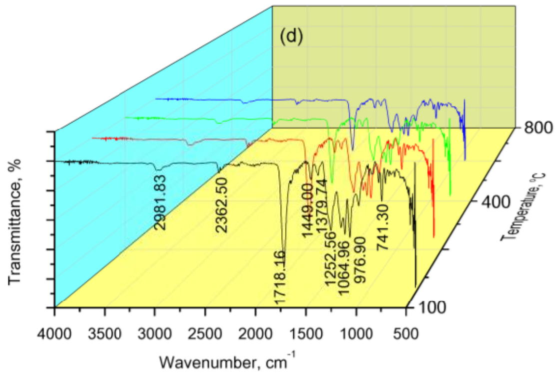
26а-суретте көрсетілген құрамы 6,8:93,2 мол.% п-ПГФФ–АҚ сополимерінің ыдырау өнімдерінің ИҚ спектроскопиялық деректеріне сәйкес, спектрлерде карбонил тобының C=O созылу тербелістеріне жататын максимум 1719,11 см$^{-1}$ кең сызық бар. CH– және CH_2 топтарындағы C–H байланыстарының тербелістерін созу үшін 2944,55 см$^{-1}$ жұтылу жолағы, сондай-ақ C–O және C–O –C-тобындағы C–H байланыстарының иілу тербелісі үшін 1450, 1155, 1060 см$^{-1}$ жұтылу жолақтары бар. Құрамы 86,7:13,3 мол.% п-ПГФФ–АҚ сополимерінің термиялық ыдырауы дәл осылай жүреді, тек осы құрамның п-ПГФФ –АҚ сополимерінің тіркелген ИҚ спектрінде ыдырау 400-ден 600°C-қа дейінгі температурада жүреді, ал CO_2 тобының (2360 см$^{-1}$) валентті тербеліс сызықтарының қарқындылығы артады.



а



ә



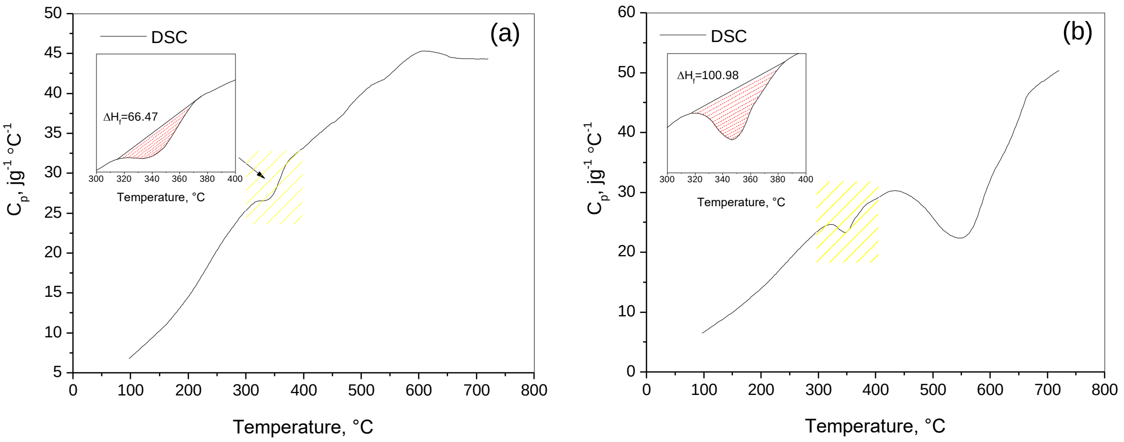
б

п-ПГФФ–АҚ құрамы: а – п-ПГФФ; ә – 6.8:93.2; б – 86.7:13.3 мол.%

Сурет 26 – 0-ден 800°C-қа дейінгі температурада п-ПГФФ–АҚА ыдырау өнімдерінің ИҚ спектрлері

Құрамы 6,8:93,2 мол.% және 86,7:13,3 мол.% болатын п-ПГФФ–АҚ сополимерлерінің термограммалары 27а, 27ә-суреттерде көрсетілген, олар полимерге п-ПГФФ және АҚ қосылуына сәйкес келетін жылу эффектілерін көрсетеді.

27а, 27ә-суреттерде келтірілген термограммаларға сәйкес, өзгерту кезінде, атап айтқанда, п-ПГФФ бар сополимерлердегі АҚ құрамының төмендеуімен термиялық әсерлердің тіркелуі жоғары температура аймағына ауысады, және сополимерлердің балқу температуралары да жоғарылайды. Бұл нәтижелер 10-кестеде берілген п-ПГФФ мономерінің және АҚ бар сополимерлердің балқу температураларын тікелей анықтаумен, сондай-ақ п-ПГФФ-АҚ сополимерлерінің термиялық ыдырау өнімдерінің ИҚ-спектроскопиялық зерттеулерінің нәтижелерімен сәйкес келеді.



а ә

п-ПГФФ–АҚ құрамды: а – 6.8:93.2; ә – 86.7:13.3 мол.%

Сурет 27 – Жылу сыйымдылығының п-ПГФФ–АҚ сополимерлерінің температурасына тәуелділігі

Кесте 10 – 10°С/мин қыздыру жылдамдығында әртүрлі мольдік құрамның (M_1:M_2) п-ПГФФ–АҚ сополимерлерінің жылу сыйымдылығы

Үлгі		Балқу аумағы		Балқу энтальпиясы	Жылу сыйымдылық
M_1	M_2	T_i, °C	T_f, °C	ΔH_f, Дж/г	ΔC_p, Дж/г °C
6.8	93.2	313.5	373.9	66.5	26.5
86.7	13.3	315.6	382.8	100.9	25.4

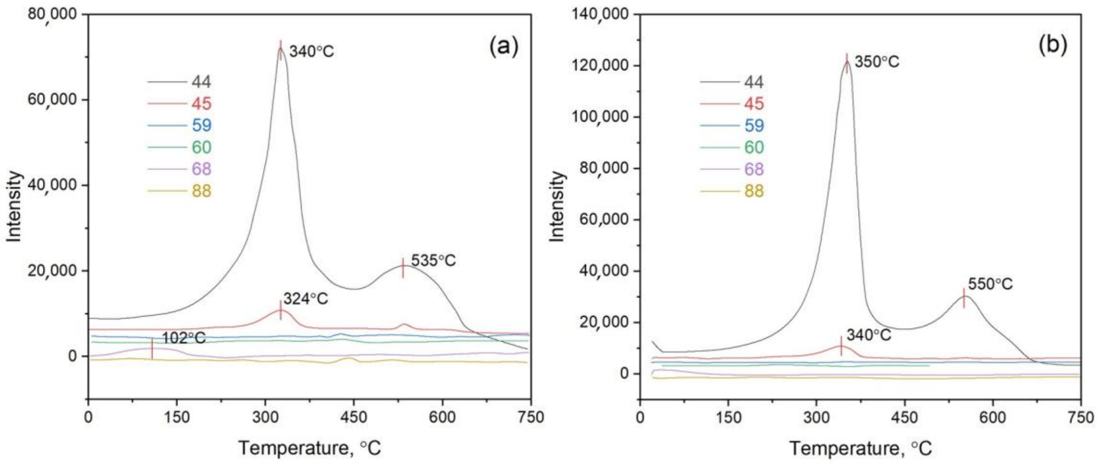
Қосылыстардың ыдырауы үлгілерден бірінші су молекулаларын, содан кейін акрил қышқылын алудан басталады, содан кейін ғана тікелей қанықпаған полиэфирдің, п-ПГФФ термиялық деструкциясы басталады.

Дифференциалды термиялық талдау (ДТА) нәтижелерінен көрініп тұрғандай (10-кесте, 27а, 27ә-суреттер), құрамы 6,8:93,2 мол.% п-ПГФФ–АҚ сополимерлері үшін ΔC_p=26.50 Дж/г·°С, онда құрамы 86,7:13,3 мол.% п-ПГФФ–АҚ екілік жүйесі үшін ΔСр=25,37 Дж/г °С. Термограмма кристалдық фазаның ең жоғары балқу аймағында ең маңызды өзгерістерге ұшырайды. Сонымен қатар, егер құрамы 6,8:93,2 мол.% п-ПГФФ–АҚ сополимері үшін $\Delta T_{\max}$=340°С кең асимметриялық балқу шыңы байқалса (ΔH_f мәні 66,47 Дж/г), онда құрамы 86,7:13,3 мол.% п-ПГФФ–АҚ жүйесі үшін $\Delta T_{\max}$=350°С (ΔH_f мәні

100,98 Дж/г болды). Біз қарастырып отырған екілік жүйелердің балқу температураларының жақын мәндері балқу шыңының еніне негізінен әсер ететін кристаллиттер дисперсиясының шамасы екі сополимер үшін де бірдей деген қорытынды жасауға мүмкіндік береді.

Органикалық заттардың химиялық құрылымы туралы ақпаратты алудың тағы бір қолжетімді және дәл әдісі масс-спектрометрияны қолдану болып табылады. ТГА/ДСК масс-спектрометриямен (МС) тіркесімі қоспалардың аз ғана мөлшерін анықтау қабілетіне байланысты барған сайын танымал бола түсуде.

28а, 28ә-суреттер хроматограммада п-ПГФФ–АҚ сополимерінің әртүрлі фрагменттері мен полимер тізбегінің әртүрлі ұзындықтарына сәйкес келетін пиктердің аз саны бар екенін көрсетеді. Ең қысқа сақтау уақыты жеңілірек құрамдастарға сәйкес келетіні анық. Бұл нақты жағдайда п-ПГФФ–АҚ сополимерлерінің «ең жеңіл» фрагменттері қыздыру процесінің ең басында десорбцияланады. 28а, 28ә-суреттерде әртүрлі мольдық құрамдардағы п-ПГФФ –АҚ сополимерлерінің термиялық ыдырау өнімдерінің массалық спектрлері көрсетілген. п-ПГФФ –АҚ сополимерінің массалық спектрінде құрамы 6,8:93,2 мол.% (28а-сурет), $T_{\max}$ = 340°С кезінде интенсивті шың (M/Z = 44) байқалады, ал п-ПГФФ –АҚ жүйесі үшін құрамы 86,7:13,3 мол.% - $T_{\max}$ = 350°С кезінде (28ә-сурет). Бірдей температура диапазонында M/Z=45 шыңы байқалады, бірақ қарқындылығы төмен. Массалық спектрлер бойынша (28-сурет) ең қарқынды шыңдар массасы 44 Da болатын молекулаларға немесе иондарға сәйкес келеді. NIST масс-спектрлік деректер базасын талдау бұл шыңның көмірқышқыл газына (CO_2) сәйкес келетінін көрсетеді. 6,8:93,2 мол.% құрамдағы п-ПГФФ – АҚ сополимері үшін CO_2 аз мөлшерінің бөлінуі ~538°С температурада да байқалады және ~550°С кезінде – 86,7:13,3 мол.% құрамды п-ПГФФ–АҚ жүйесі үшін.



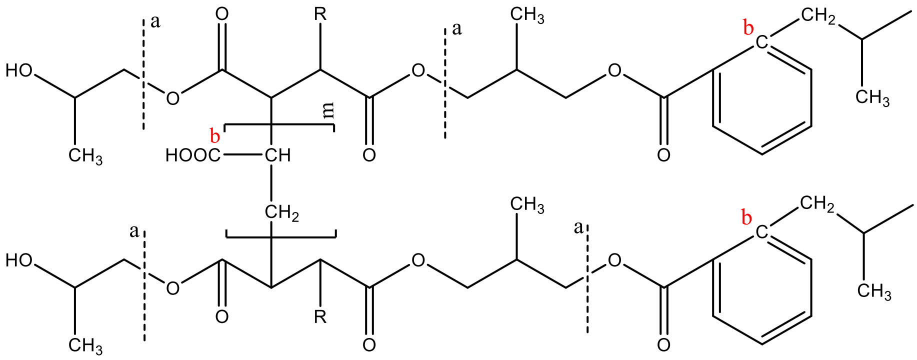
а

ә

п-ПГФФ–АҚ құрамды: а – 6.8:93.2; ә – 86.7:13.3 мол.%

Сурет 28 – п-ПГФФ–АҚ сополимерлерінің пиролиз өнімдерінің хроматограммасы

27-суретте келтірілген үлгілердің термограммаларын салыстыра отырып, п-ПГФФ–АҚ сополимерлері термиялық тұрақты деп қорытынды жасауға болады. Азотты атмосферада 800°C дейін қыздырылған әр түрлі құрамдағы п-ПГФФ–АҚ сополимерлерінің ИҚ-спектрлерінің салыстырмалы талдауы көрсетті. Температураның жоғарылауымен C–O тобының болуын сипаттайтын 1155 см$^{-1}$ жолақтарының қарқындылығы бірте-бірте төмендейді, бұл қанықпаған полиэфир п-ПГФФ негізінен эфирлік байланыстар бойымен жойылғанын көрсетеді. Эфир байланысы арқылы полимердің жойылу процесін, сонымен қатар термиялық деструкция кезінде көмірқышқыл газының бөлінуін келесі диаграммамен көрсетуге болады (29-сурет):



$$2COOH \longrightarrow CO + CO_2 + H_2O$$

a – эфирлік байланыстың үзілуі; ә – CO_2 бөлінуі

Сурет 29 – Эфир байланысы арқылы полимерді жою процесі

Газ тәріздес өнімдердің термиялық деструкциясын талдау п-ПГФФ–АҚ сополимерлерінің термиялық ыдырауы нәтижесінде (T_{max} = 340−350°C) көміртегі тотығы CO және көмірқышқыл газы CO_2 түрінде улы газ тәрізді өнімдер түзілетінін көрсетеді.

ТГА/ДСК–МС талдауы бойынша п-ПГФФ–АҚ сополимерінде 6,8:93,2 мол.% құрамдағы акрилат бірліктерінің көбеюі көміртегі тотығы CO және көмірқышқыл газы CO_2 сияқты екі есеге жуық улы газ тәрізді өнімдердің түзілуінің төмендеуіне әкеледі.

Компоненттік қатынасы 6,8:93,2 мол.% және 86,7:13,3 мол.% п-ПГФФ–АҚ сополимерлерінің термиялық деструкция процесін объективті талдау процесті белсендіру энергияларын салыстыру жағдайында мүмкін болады, өйткені бұл параметр тікелей салыстыру үшін қолдануға болатын сенімді критерий ғана. Кинетикалық талдау ICTAC-2000 [160–164] және [165] протоколын ескере отырып жүргізілді.

ТГ қисығы бойынша кинетикалық параметрлерді есептеу формальды кинетикалық теңдеуге (33) негізделген:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta\frac{d\alpha}{dT} = k(T)\cdot f(\alpha) = A\exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{RT}\right)\cdot f(\alpha), \qquad (33)$$

мұнда α – процесті аяқтау кезеңі;

t – уақыт (мин.);

T – температура (К);

β – жылыту жылдамдығы (К/мин);

$f(\alpha)$ – кинетикалық модель;

$k(T)$ – А параметрлері бар (предэкспоненциалды көбейткіш) Аррениус теңдеуіне сәйкес температураға байланысты жылдамдық тұрақтысы;

$E_а$ – (активтену энергиясы);

R – универсал газ тұрақтысы.

Изотермиялық жағдайлар үшін дифференциалдық кинетикалық теңдеу келесідей (34):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha_i), \tag{34}$$

мұнда α_i – сол t_i моменттегі реакцияның аяқталу дәрежесі.

(34) теңдеуді түрлендіру және интегралдау (35) кинетикалық теңдеудің интегралдық түріне өтуге мүмкіндік береді:

$$\int_0^{\alpha_i} \frac{d\alpha}{f(\alpha_i)} = k(T) \cdot \int_0^{t_i} dt(\alpha_i) \text{ немесе } g(\alpha_i) = k(T) \cdot t_i, \tag{35}$$

Тұрақты қыздыру жылдамдығымен жүргізілетін изотермиялық емес тәжірибе үшін (34) және (35) теңдеулерін түрлендіру келесі түрде ұсынылуы мүмкін:

$$g(\alpha_i) = \frac{A}{\beta} \int_{T-T_0}^{T_i} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT, \tag{36}$$

мұнда T_0 – α_i =0 шартына сәйкес температура.

(35) интегралдық теңдеудің оң жағының шешімін тек қатарды (37) кеңейту арқылы шамамен табуға болады:

$$g(\alpha_i) = \frac{AE}{\beta R}\left[\exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT_i}\right)\right]\sum_{i=1}^{\infty}(-1)^{i+1} i!\left(\frac{RT_i}{E}\right), \tag{37}$$

Бастапқы аналитикалық теңдеу (БАТ) [166] деп аталатын бұл теңдеу, егер RT өнімімен анықталған жылу энергиясы Е-ден әлдеқайда аз болса, қатардағы мүшелер санымен шектелуі мүмкін. i=1 шарты орындалғанда , кинетикалық теңдеудің интегралдық түрі жеңілдетілген (38):

$$g(\alpha_i) = \frac{ART_i^2}{\beta R} \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right), \tag{38}$$

Бірнеше қатар-параллель кезеңдерді қамтитын күрделі процестерді зерттеген жағдайда изоконверсиялық дифференциалды Фридман әдісі (ФР) [167] және изоконверсиялық интегралдық Озава-Флинн-Уолл әдісі (ОФУ) [168] сияқты изоконверсия әдістерін қолдану ұсынылады [168, p. 323-327; 169].

Изоконверсия әдістері процестің механизміне және оны сипаттайтын f(α) функциясына қарамастан, көрінетін активтену энергиясының процестің тереңдігіне тәуелділігін алуға мүмкіндік береді.

Фридман әдісін қолданғанда теңдеу (39) түрінде беріледі:

$$\ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right)=\ln\left\{A_\alpha f\left(\alpha\right)\right\}-\frac{E_\alpha}{RT}, \tag{39}$$

мұнда A және E_α – тиісінше кинетикалық параметрлер, предэкспоненциалды көбейткіш және активтену энергиясы;

R – универсал газ тұрақтысы;

T – t уақытындағы абсолютті температура;

α – процесті аяқтау кезеңі;

β – жылыту жылдамдығы (К/мин);

f(α) – кинетикалық модель;

$d\alpha/dT_\alpha$ – ауысу жылдамдығы.

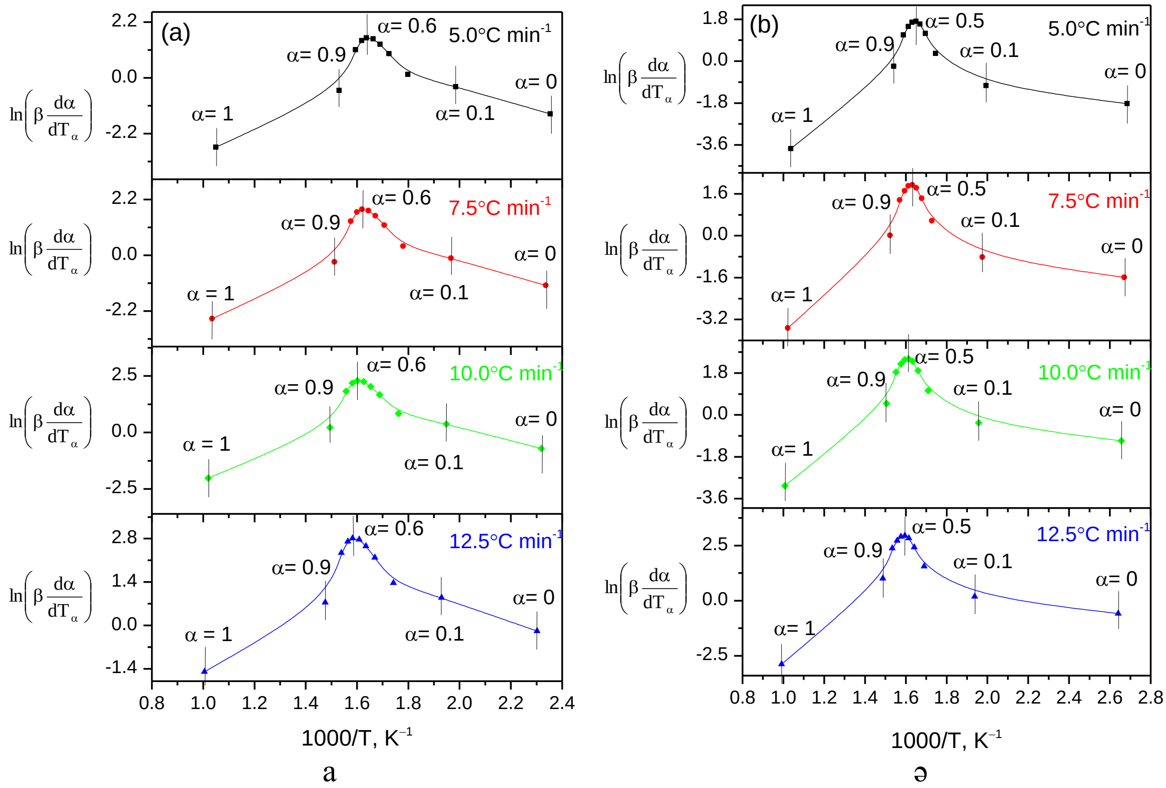
f(α) кез келген тіркелген α үшін тұрақты мән болғандықтан, dα/dt түрлендіру коэффициентінің логарифмін қабылдағанда әрбір қыздыру жылдамдығы β үшін 1/T-ға тәуелділік түзу болады, ал түзудің көлбеу коэффициенті E_a/R тең. Бұл жағдайда ордината осі бойымен осы түзумен кесілген кесінді $\ln\left\{A_\alpha f\left(\alpha\right)\right\}$-ге тең болады. Экспоненциалды факторлық бағалау әдетте барлық динамикалық қыздыру жылдамдығын орташа алатын бірінші ретті реакцияны болжайтын Аррениус теңдеуі $f\left(\alpha\right)=\left(\alpha-1\right)$ негізінде орындалады (30-сурет).

Озава-Флинн-Уолл әдісі келесі түрдегі (40) интегралдық теңдеуді пайдаланады:

$$\log\beta=-1.052\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\cdot5.3305+\ln\left\{\frac{R}{AE_\alpha}\int_0^1\frac{d\alpha}{f\left(\alpha\right)}\right\}, \tag{40}$$

мұнда f(α) – интегралды түрлендіру функциясы.

(40) теңдеуіне сәйкес, α тұрақты түрлендіру коэффициенттерінде әртүрлі қыздыру жылдамдықтарында β өлшеулер қатарында алынған деректер үшін ln(β) 1/T-ге тәуелділігі $-1.052\frac{E_\alpha}{R}$-ге тең көлбеу коэффициенті бар түзу болады.



п-ПГФФ–АҚ құрамды: а – 6.8:93.2; ә– 86.7:13.3 мол.%

Сурет 30 – Әртүрлі қыздыру жылдамдығында f(α) функциясын Фридман әдісімен анықтау

Алынған мәліметтерді Аррениус координатасында талдау термиялық кинетикалық ыдырау теңдеуінің параметрлерін береді $k = A \cdot \exp^{-E_\alpha/RT}$, оның сандық мәндері 11-кестеде және 30а, 30ә-суретте берілген.

α белгілі және таңдалған қыздыру жылдамдықтарында $\ln \beta \dfrac{d\alpha}{dT_\alpha}$ - (1000/T) графигі түзу болады. Әртүрлі реакция жылдамдығына тәуелділікті (34) графикалық түрде көрсету арқылы (31а, 31ә-суреттер) процестің әртүрлі сатыларына сәйкес келетін активтендіру энергиясының орташа мәндерін алуға болады. 11-кестеде тәуелділік графиктерінің сәйкес түзу сызықтарының көлбеу бұрыштарын бағалауға сәйкес алынған біз зерттеген екі үлгі үшін көрінетін активтену энергиясының ($E_а$) мәндері берілген (30а, 30ә-суреттер).

Кесте 11 – Сутегі ортасындағы әртүрлі молярлық композициялардың (M_1:M_2) п-ПГФФ –АҚ сополимерлері үшін активтендіру энергиясының мәндері

Үлгі		$\overline{A}$, с$^{-1}$	$\overline{E}$ ФР, кДж·моль$^{-1}$	$\overline{A}$, с$^{-1}$	$\overline{E}$ ОФУ, кДж·моль$^{-1}$
M_1	M_2				
100	0	(1.8±0.1)×10^{18}	237.6±0.1	22.4±0.2	234.4±0.2
6.7	93.3	(3.5±0.1)×10^{28}	204.0±0.2	15.9±0.1	202.9±0.1
86.7	13.3	(6.1±0.1)×10^{29}	198.5±0.1	14.9±0.1	195.7±0.1

11-кестедегі мәліметтерге сәйкес, бастапқы ҚШ – п-ПГФФ ең жоғары орташа активтену энергиясына $\overline{E}_{ФР}$ ие және 237,62 кДж моль$^{-1}$ тең, нәтижесінде п-ПГФФ молекулалары күрделі эфир байланысын үзу үшін көбірек энергияны қажет етеді деген қорытынды жасауға болады. Құрамы 6,8:93,2 мол.% және 86,7:13,3 мол.% болатын п-ПГФФ–АҚ сополимерлерінің салыстырмалы түрде жақын активтену энергияларын олардың түзілуі бірдей молекулааралық реакциялар арқылы жүретінімен түсіндіруге болады (11-кесте). Бұл ретте құрамы 86,7:13,3 мол.% п-ПГФФ –АҚ сополимерінің активтену энергиясы бастапқы п-ПГФФ -тен төмен, бұл молекулааралық байланыстардың әлсіз екенін көрсетеді.

Зерттеуді жалғастыруда көрінетін активтену энергиясының сандық мәндерін анықтау үшін параметрлік емес кинетикалық әдіс қолданылды. Осылайша, 27-суретте берілген термогравиметриялық қисықтарды математикалық өңдеу (33) теңдеу негізінде параметрлік емес кинетикалық әдісті (41) қолданып көрінетін активтендіру энергиясын анықтауға мүмкіндік береді:

$$r = k(T) \cdot f\left(\alpha\right), \tag{41}$$

Бұл әдіс бір дифференциалды термогравиметриялық қисық негізінде бір сатылы процестің барлық кинетикалық параметрлерін есептеуге мүмкіндік береді (27 (а, б)-суреттер). Бұл әдістің артықшылығы мынада, реакция ретінің шамасына және кинетикалық теңдеу функциясының сәйкестігіне қатысты арнайы болжамдар қажет емес. NPK әдісін қолданатын реакцияда жылдамдықты матрица (42) түрінде көрсетуге болатыны [170] көрсетілген:

$$M = \left\{m_{ij}\right\} = \left\{k\left(T_i\right) \cdot f\left(\alpha_j\right)\right\}, \tag{42}$$

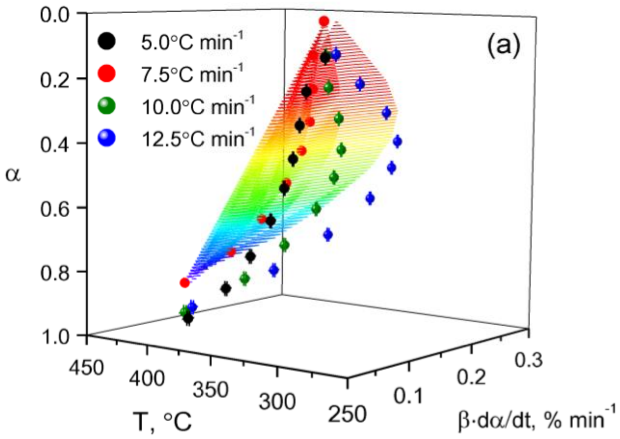
Бұл әдістің ең маңызды ерекшелігі NPK әдісінде сингулярлық мәнді декомпозициялау (SVD) алгоритмін қолдану фактісі болып табылады (43-теңдеу) [171, 172]:

$$M = USV^T, \tag{43}$$

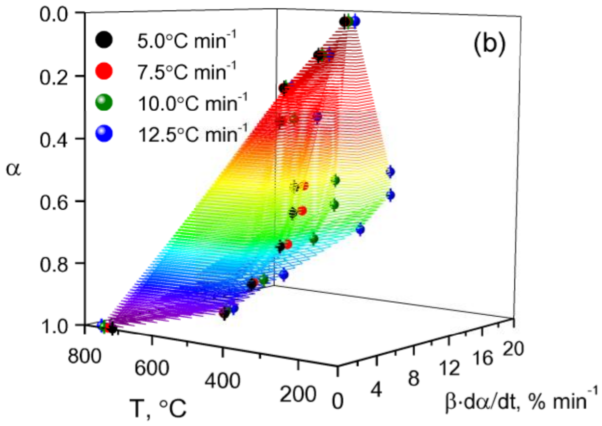
Берілген U және V матрица элементтері келесі өрнектермен берілген (44) теңдеу:

$$f\left(\alpha\right) = \left[u_1, u_2, \ldots u_i\right] \text{ и } k\left(T\right) = \left[w_1 v_1, w_1 v_2, \ldots w_1 v_i\right], \tag{44}$$

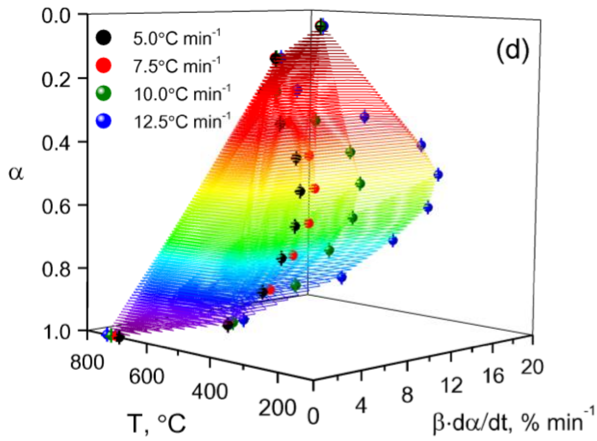
Осылайша әртүрлі қыздыру жылдамдықтарында алынған реакция жылдамдығының мәндері NPK әдісімен жуықталады және үш өлшемді кеңістікте (3D) ($\beta \frac{d\alpha}{dT}$, α, T) бет ретінде интерполяцияланады (31а, 31ә, 31б) суреттер). Бұл беткей $i \times j$ матрицасы ретінде құрылады, мұнда сызықтар α_1-ден α_i -ге дейінгі әртүрлі түрлендіру жылдамдығына, ал бағандар T_1-ден T_j -ге дейінгі әртүрлі температураларға сәйкес келеді.



а



ә



б

п-ПГФФ–АҚ құрамды: а– п-ПГФФ; б – 6.8:93.2; в – 86.7:13.3 мол.%

Сурет 31 – Үш өлшемді кеңістіктегі п-ПГФФ –АҚ сополимерлерінің беті: реакция жылдамдығының ($\beta \frac{d\alpha}{dT}$) температураға (Т) және ауысу жылдамдығына (α) тәуелділігі

Айқын индукциялық кезеңнің болуымен сипатталатын реакцияларды дұрыс сипаттайтын теңдеулердің бірі процесс жылдамдығының жылдам өсуімен сипатталатын жалпыланған Шестак-Бергрен кинетикалық теңдеуі [173], оны түрлендіруден кейін Проут пен Томпкинсон [174] олардың атауларымен келесі (45) теңдеуін алды:

$$f\left(\alpha_i\right)=\alpha_i^m\left(1-\alpha_i\right)^n\left[-\ln\left(1-\alpha_i\right)^p\right], \quad (45)$$

Бұған дейін [175, 176] үш экспоненциалды мүшені қамтитын кинетикалық теңдеу кез келген термиялық талдау қисықтарын сипаттай алады деп есептелді. Әрі қарай (40) термиялық аналитикалық теңдеудің математикалық талдауы екі кинетикалық көрсеткіштен артық қарастырудың қажеті жоқ екенін көрсетті. Осылайша, (45) теңдеудегі үшінші көрсеткіштік мүшені жойғаннан кейін (46) кинетикалық теңдеудің соңғы түрі шығады:

$$f\left(\alpha_i\right)=\alpha_i^m\left(1-\alpha_i\right)^n \ , \tag{46}$$

Кинетикалық параметрлер ретінде өлшенген термиялық талдау қисықтарының пішінін сипаттайтын m және n дәрежелері алынды. (45) теңдеуімен анықталатын Шестак – Берггрен (Ш–Б) моделін $f\left(\alpha_i\right)$ түрінде де түсінуге болады, мұндағы $\alpha_i(\alpha_i)$ кез келген функция, α_i^m, $\left(1-\alpha_i\right)^{1-n}$ және/немесе $\left[-\ln\left(1-\alpha_i\right)^p\right]$ формасын қабылдай алады.

Авторлардың бірінің пікірінше [172, p. 1-11], бұл теңдеуді эмпирикалық деп санау керек, дегенмен, бастапқы аналитикалық теңдеу арқылы есептелген кезде полиномды жуықтауды қолдануға негізделген кинетикалық сипаттаудың бірнеше әдістері осы салыстырмалы қарапайым түрге келтіріледі. Сонымен қатар, m мәндері 1 ≥ m ≥ 0 [177] диапазонында және мүмкін болатын қосынды m + n = 2 [177, p. 47-59] болғандықтан, (45) теңдеуді келесі интегралдық түрге түрлендіруге болады (47) :

$$g\left(\alpha_i\right)=\frac{1}{n-1}\left(\frac{\alpha_i}{1-\alpha_i}\right)^{n-1}=k\left(T\right)\cdot t \quad , \tag{47}$$

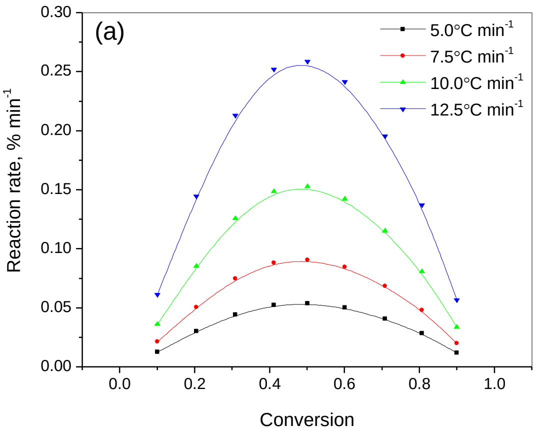
n жуық мәнін [177, p. 47-59] ұсынылған процедура арқылы анықтауға болады. Осылайша, (46) теңдеудің коэффициенттік қатынасы келесі (48) теңдеуіне сәйкес келуі керек:

$$\frac{m}{n}=\frac{\alpha_{\max}}{1-\alpha_{\max}} \ , \tag{48}$$

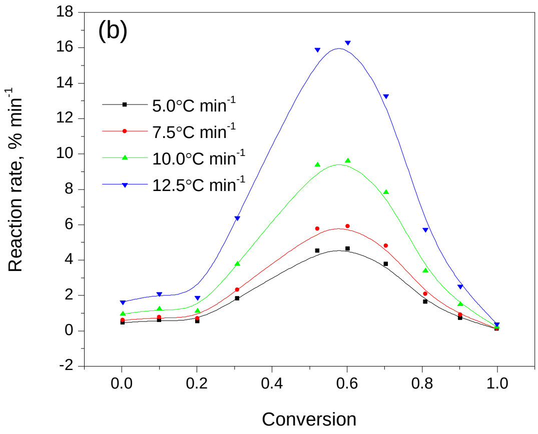
мұнда $\alpha_{\max}$ – реакцияның максималды жылдамдығына сәйкес келетін реакцияның аяқталу дәрежесі.

m + n = 2 болғандықтан, n мәнін қарапайым қатынастан $n=2\left(1-\alpha_{\max}\right)$ табуға болады.

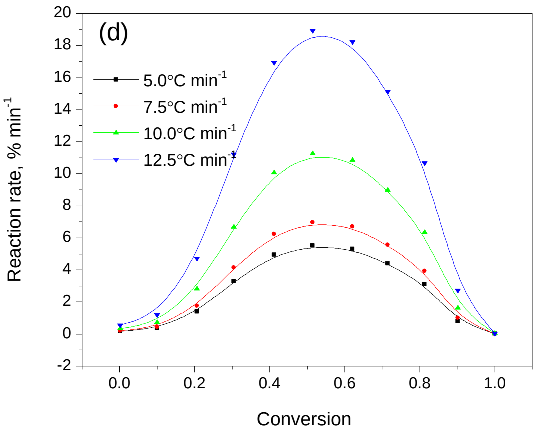
Функцияны таңдау координаттардағы ең қолайлы үлгіні таңдау арқылы жүзеге асырылды $\frac{d\alpha}{dt}$ – α әр түрлі қыздыру жылдамдығында β. $f\left(\alpha\right)$функцияны (46) теңдеуде қолдануға болады. m және n параметрлері қисық шыңының пішіні мен орнына әсер етеді $\frac{d\alpha}{dt}$ (32а, 32ә, 32б-сурет). Кинетикалық талдау нәтижелері 32 (а–в) суретте және 12-кестеде келтірілген:



а



ә



б

п-ПГФФ–АҚ құрамы: а – п-ПГФФ; ә – 6.8:93.2; б – 86.7:13.3 мол.%

Сурет 32 – Ауысу жылдамдығы кезіндегі (α) реакция жылдамдығының ($\frac{d\alpha}{dT}$) қисық сериялары

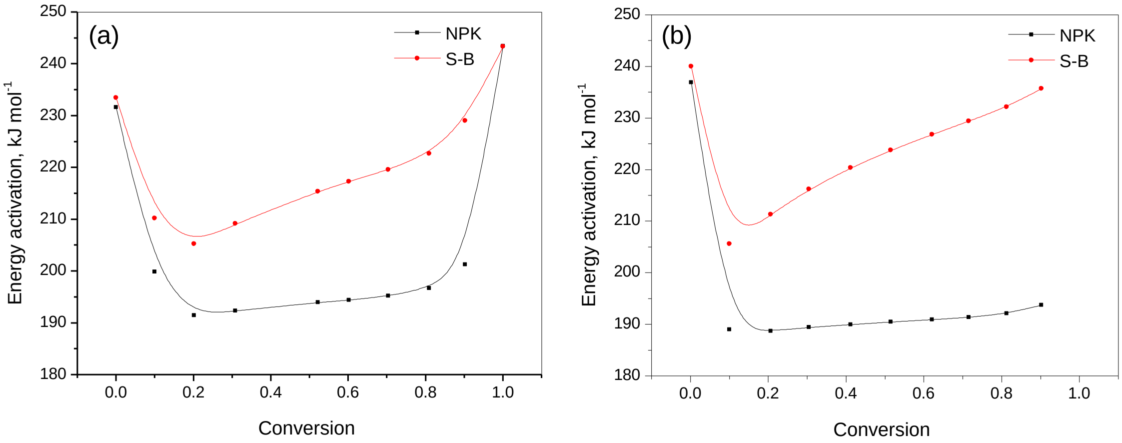
Кесте 12 – NPK әдісімен есептелген әртүрлі қатынаста (M_1:M_2) п-ПГФФ–АҚ сополимерлерінің термиялық ыдырауының кинетикалық параметрлері

Үлгі		$\overline{E}_{NPK}$, кДж·моль$^{-1}$	$\overline{A}$, с$^{-1}$	Шестак–Берггрен $\alpha^m(1-\alpha)^n$		$\overline{E}_{Ш–Б}$, кДж·моль$^{-1}$	$\overline{A}$, с$^{-1}$
M_1	M_2			m	n		
100	0	237.62±0.10	(1.82±0.10)×10^{18}	0.98	1.01	237.84±0.02	(4.29±0.02)×10^{18}
6.8	93.2	204.01±0.17	(3.70±0.15)×10^{28}	0.60	1.40	205.50±0.04	(1.75±0.05)×10^{30}
86.7	13.3	198.82±0.05	(3.81±0.11)×10^{29}	0.52	1.48	203.74±0. 05	(2.65±0.03)×10^{31}

Құрамы 6,8:93,2 мол.% болатын п-ПГФФ –АҚ сополимерлері үшін (12-кесте, 32ә-сурет) ең қолайлы функция $\alpha^{0.60}(1-\alpha)^{1.40}$-, ал құрамы 86,7:13,3 мол.% п-ПГФФ –АҚ сополимерлері үшін– $\alpha^{0.52}(1-\alpha)^{1.48}$. 33ә-суретінен көрініп тұрғандай, бастапқыда жылдамдық өзіндік үдеу есебінен тез артып, α_{max} = 0,60 максималды мәнге жетеді, содан кейін толық дерлік ыдырағанша тез төмендейді. Құрамы 86,7:13,3 мол.% п-ПГФФ–АҚ сополимерлерінің ыдырау процесі де α_{max} = 0,50 максималды мәніне дейін өздігінен үдеу көрсетеді. Осыдан кейін жылдамдық біртіндеп төмендейді (32б-сурет).

33а, 33ә-суреттерінен көрініп тұрғандай, екі п-ПГФФ–АҚ сополимерлері үшін әртүрлі түрлендіру коэффициенттеріндегі активтену энергияларының тәуелділік қисықтарының даму үрдістері ұқсас. Атап айтқанда, сополимерлердің термиялық деструкциясы реакциясының басында активтену энергиясының мәндері жоғары болады, бұл күрделі эфирлік байланыстардың үзілуіне және көміртегі тотығының бөлінуіне байланысты болуы мүмкін. Содан кейін бастапқы тізбектің элементтерін және аралық деструкция өнімдерін имитациялайтын қосылыстардың термиялық деструкциясына жұмсалатын активтендіру энергиясының біртіндеп төмендеуі байқалады. α>0,5 кезінде шамалы өсу байқалады, бұл жаңа, ішінара байланысқан құрылымдардың пайда болуымен бастапқы полимердің термиялық түрленуі деп санауға болады.

Әрі қарай, біз E_a орташа мәні ретінде анықталған орташа белсендіру энергиясы сияқты маңызды кинетикалық параметрді зерттедік. NPK әдісімен есептелген сополимердің орташа активтену энергиясы п-ПГФФ –АҚ сополимерінің 6,8:93,2 мол.% құрамды үлгісі үшін 204,01 кДж/моль және құрамы 86,7:13,3 мол.% п-ПГФФ–АҚ жүйесі үшін 198,82 кДж/моль болды. Шестак-Бергрен әдісімен алынған E_a мәндері 205,50 кДж/моль (құрамы 6,8:93,2 мол.% п-ПГФФ–АҚ сополимері үшін) және 203,74 кДж/моль (құрамы 86,7:13,3 мол.% п-ПГФФ–АҚ жүйесі үшін), орташа E_a мәндеріне өте жақын, бұл п-ПГФФ–АҚ сополимерлерінің деструкция процестерін талдау үшін изотермиялық емес және изоконверсия әдістерінің қолданылуын дәлелдейді. п-ПГФФ–АҚ екілік жүйесінің әртүрлі құрамдары үшін алынған активтендіру энергияларын салыстыру қанықпаған полиэфирдің (құрамы 6,8:93,2 мол.%п-ПГФФ–АҚ) төменірек сополимерлердің E_a мәндерінің жоғары екенін көрсетеді.



а б

п-ПГФФ–АҚ құрамы: а – 6.8:93.2; б – 86.7:13.3 мол.%

Сурет 33 – п-ПГФФ –АҚ сополимерлері үшін активтену энергиясының (E_a) ауысу жылдамдығына (α) тәуелділігі

Осылайша, қорытындылай келе, біз қарастырып отырған әртүрлі молярлық құрамдағы п-ПГФФ-тың АҚ бар екілік жүйелері термиялық тұрақты, ал олардың термиялық тұрақтылығы олардың құрамына байланысты деп қорытынды жасауға болады. Кинетикалық параметрлер Фридман және Озава-Флинн-Уолл әдістерімен, сондай-ақ параметрлік емес кинетикалық (NPK) әдісімен есептелді, ол ыдырау процесінің реакция реті туралы білімді пайдаланбай, п-ПГФФ–АҚ екілік жүйесінің термиялық ыдырауы сияқты күрделі процестер нәтижесінде алынған термогравиметриялық деректерді кинетикалық интерпретациялауға мүмкіндік береді. Әртүрлі әдістермен алынған кинетикалық параметрлердің мәндері жақсы жинақтылыққа ие екенін ескере отырып, алынған нәтижелер сенімді деп қорытынды жасауға болады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Әдебиеттерді шолу полипропиленгликольфумаратфталаттың акрил және метакрил қышқылдарымен сополимерлену реакциясын RAFT-агентінің қатысуымен және онсыз зерттеу бұрын жүргізілмегенін көрсетті, сондықтан бұл жұмыс жаңа болып табылады.

Полипропиленгликольфумаратфталаттың акрил және метакрил қышқылдарымен радикалды сополимерлену реакциясын RAFT-агентін қолдана отырып және қолданбай жүргізу реакцияның жүру барысын, сондай-ақ торлық және сызықтық сополимерлердің шығымының арақатынасын бақылау мүмкіндігін көрсетті. Сонымен қатар торлық құрылымы бар сополимерлер сыртқы факторлардың әсеріне жоғары сезімталдығы бар «интеллектуалды» полимерлі материалдар екенін дәлелдеді. Металдарды сызықтық полимерлермен сорбциялаудың анықталған қабілеті оларды сорбент ретінде пайдалануға мүмкіншіліктерді ашады.

Қазіргі уақытта «интеллектуалды» полимерлер ауыл шаруашылығынан бастап медицинаға дейін әртүрлі салаларда қолдануды тапты, сондықтан бұл бағытта зерттеулер жүргізу кезек күттірмейтін және перспективалы міндет болып табылады. Олар ғылымға да үлкен қызығушылық танытады, мұнда олар химия өнеркәсібінде нанокатализатор ретінде қолданылатын металл-полимер кешендерін синтездеу кезінде әртүрлі дәрілік заттарды немесе наноөлшемді белсенді металл бөлшектерін полимерлік желіге иммобилизациялау үшін ынталандыруға сезімтал субстрат ретінде қызмет ете алады.

Сызықтық сополимерлерді кейіннен ағынды суларды тазартуда сәтті қолдануға болатын ион алмастырғыш ретінде пайдалану мақсатында синтездеу де өзекті болып табылады.

Осылайша, реакцияның жүруін бақылау мүмкіндігінің арқасында практикалық тапсырмаға байланысты бір уақытта әртүрлі құрылымды сополимерлерді алуға немесе RAFT-агентінің мөлшерін өзгерту арқылы торлық және сызықтық сополимерлердің шығымдылығын арттыруға болады.

Диссертациялық зерттеудің бір бөлігі ретінде алынған эксперименттік деректерге сүйене отырып, келесі қорытындыларды жасауға болады:

– синтез шарттарын өзгерту арқылы поликонденсация реакциясы арқылы алғаш рет қанықпаған полиэфирлер – полипропиленгликоль фумараты фталаттары – әртүрлі молекулалық салмақтар алынды. Поликонденсация катализатор – мырыш хлоридінің қатысуымен жүргізілді, бұл 423–433 К төмен температурада синтезді жүргізуге мүмкіндік берді. Реакция инертті азотты ортада жүргізілді, бұл қажетсіз желатиндену процесін болдырмайды;

– алынған п-ПГФФ молекулалық массасы, гельді өткізгіштік хроматография, турбидиметрия және жанама түрде поликонденсация процесі кезінде бөлінген су көлемі арқылы қышқыл санымен анықталатын, сәйкесінше, M_{W1} = 2497,64 Da және M_{W2} = 8995,60 Da болды. Жоғарыда аталған әдістерді қолдану арқылы алынған мәліметтер бір-бірімен жақсы корреляцияланады, бұл алынған нәтижелердің сенімділігін көрсетеді;

– п-ПГФФ идентификациясы 1H ЯМР және ИҚ спектроскопиясы арқылы жүзеге асырылды;

– п-ПГФФ -ның АҚ және МАҚ-мен радикалды сополимерлену реакциясы диоксан ерітіндісінде қосымша реагенттердің әртүрлі молярлық қатынасында радикал түзуші инициатор – бензоил асқын тотығының қатысуымен 333 К температурада 52 сағат бойы жүргізілді;

– реакция кинетикасы дилатометриялық әдіспен зерттелді. Қанықпаған полиэфир құрамының жоғарылауымен сополимерлену реакциясының жылдамдығы айтарлықтай төмендейтіні анықталды;

– алынған сополимерлер бірқатар органикалық еріткіштерде ерімейтіндіктен, олардың кеңістіктік көлденең байланысқан құрылымы бар екені анықталды (бензол, этилацетат, диметилформамид, изопропил спирті, гексан, сондай-ақ осы еріткіштердің әртүрлі пропорциядағы қоспасы). Сонымен бірге синтезделген сополимерлер судың белгілі бір мөлшерін сіңіру қабілетін, яғни ісіну қабілетін көрсетті;

– синтезделген екілік жүйелердің құрамы п-ПГФФ–АҚ және п-ПГФФ–МАҚ ЖТСХ әдісімен реакцияға түспеген бастапқы полимер-мономер қоспасының қалдықтарынан тазарту мақсатында алынған диоксандағы аналық ерітінділерді талдау арқылы анықталды. Бастапқы реакциялық қоспаның кез келген қатынасында сополимер винил мономер тізбектерімен байытылатыны анықталды;

– r_1 және r_2 сополимерлерінің белсенділік константалары Майо-Льюис интегралдық әдісімен есептелді. АҚ және МАҚ радикалы немесе молекулалары п-ПГФФ-пен салыстырғанда белсендірек және полимер торының түзілуі кезінде аралық көпірлердің ұзаруымен сополимерлену реакцияларына да, ішінара гомополимерленуге де енетіні анықталды. Макромолекула құрылымындағы тізбектердің таралу блоктық түрін көрсететін $r_1 \cdot r_2 < 1$ өнімі. Белсенділік константалары мен құрамының негізінде ұқсас тізбектердің ұзындығы және әртүрлі құрылымдардың пайда болу ықтималдығы есептелді;

– үлгілерді идентификациялау ИҚ-спектроскопия көмегімен жүзеге асырылды. 1570–1590 см$^{-1}$ және 1060–1150 см$^{-1}$, сонымен қатар 1680–1720 см$^{-1}$ диапазонына тән сіңіру жолақтарының болуы сополимер құрылымында қанықпаған қос байланыстың, күрделі эфир және карбоксил топтарының бар екенін көрсетеді;

– сополимер құрамындағы қанықпаған полиэфир мөлшерінің жоғарылауымен өнімділік пен ылғалды сіңіру дәрежесі төмендейтіні анықталды. Өз кезегінде, бромидті-броматтық әдіспен анықталатын қанықпау дәрежесі, керісінше, артады;

- синтезделген сополимерлердің әрекетіне әртүрлі сыртқы факторлардың (қоршаған ортаның температурасы мен pH мәндерінің өзгеруі, сыртқы ерітіндіде моно-, би-, поливалентті тұздардың және әртүрлі полярлық органикалық еріткіштердің болуы) әсерін зерттеу олардың ынталандыруға сезімталдығын көрсетті. Атап айтқанда, сополимерлердің құрамындағы п-ПГФФ мөлшері жоғарылаған сайын ісіну дәрежесі төмендейтіні анықталды.

Сондай-ақ, M_{W2} = 9000 Da бар п-ПГФФ бар зерттелетін үлгілердің ылғал сіңіру қабілеті M_{W1} = 2500 Da бар п-ПГФФ негізінде синтезделген сополимерлерден төмен;

– температура ауытқуларының әсерін зерттеу барысында п-ПГФФ синтезделген сополимерлерінің АҚ және МАҚ-мен аралас әрекеті анықталды. Атап айтқанда, температураның 30-35ºC дейін жоғарылауы синтезделген сополимерлердің ыдырауына әкеледі. Температураның 45ºC дейін одан әрі жоғарылауы, керісінше, полимер желісінің көлемінің ұлғаюына ықпал етеді, яғни үлгілер ісінеді;

– п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ бар сополимерлеріне қоршаған ортаның pH әсерін зерттеу қышқылдық ортаның гельдердің ыдырауына әкелетін карбоксил тобының иондануын басуға көмектесетінін көрсетті. Керісінше, pH жоғары ығысуы (сілтілі ортаға) полимер торының көлемінің ұлғаюына, яғни зерттелетін үлгілердің ісінуіне әкеледі. Бұл жағдай біз синтездеген қосылыстардың полиэлектролиттік гельдер екенін көрсетеді. Сондай-ақ, біз зерттеген барлық сополимер үлгілері үшін ортаның сілтілілігінің жоғарылауымен ісіну дәрежесінің жоғарылауы байқалды, сонымен бірге pH 4-7 мәндері диапазонында ісіну қисықтарында секіріс байқалды;

– біз синтездеген гельдердің полимерлі торының өлшемдеріне төмен молекулалы электролиттердің (моно-, би- және үш валентонды тұздар) қатысуының әсерін зерттеу төмен молекулалық тұздың төмен концентрациясында гельдің полимерлі торының өлшемдеріне айтарлықтай әсер етпейтінін көрсетті, бұл ретте оның тегіс жиырылуы байқалады. Енгізілген төмен молекулалы электролит концентрациясы белгілі бір шекке дейін жоғарылағанда, күрт секіріс тәрізді коллапс пайда болады, нәтижесінде полимер гель үлгісінің мөлшері айтарлықтай төмендейді. Ерітіндідегі моно, екі және үш валентті тұздар мөлшерінің одан әрі жоғарылауымен сополимерлердің коллапс қисықтарының жүруіне айтарлықтай әсер етпейді. Сонымен қатар, $CaCl_2$ және $FeCl_3$ екі және үш валентті тұздарын қосқанда, п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ бар негізіндегі сополимерлердің ыдырауы 10^{-2}–10^{-3} дәрежесінде электролит концентрациясында байқалады;

– п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ бар негізінде синтезделген сополимерлер сыртқы ерітіндідегі органикалық еріткіштердің болуына сезімталдық танытатындығы анықталды. Атап айтқанда, әртүрлі полярлы органикалық еріткіштердің (ДМСО, ДМФА, этанол) біз синтездеген сополимерлердің әрекетіне әсері зерттелді, нәтижесінде сыртқы ерітіндідегі органикалық компонент мөлшерінің жоғарылауы гельдердің коллапстанған күйге ауысуына әкелетіні анықталды. Бұл жағдайда ісіну дәрежесінің органикалық еріткіш концентрациясына тәуелділігі шектен шығады;

– алғаш рет RAFT-агентінің қатысуымен п-ПГФФ (M_{W1} = 2500 Da) АҚ және МАҚ-мен радикалды сополимерлеу жүргізілді. Реакция диоксан ерітіндісінде ҚШ–ВМ қосымша реагенттерінің бастапқы молярлық қатынасында ~10:90, 50:50 және 90:10 мол.% радикал түзуші инициатор - бензоил тотығының қатысуымен, 333 K температурада 52 сағат бойы жүргізілді. Бұл жағдайда RAFT-агенті ретінде 2-циано-2-пропилдодецил тритиокаронаты таңдалды, оның мөлшері $20 \cdot 10^{-3}$-тен $60 \cdot 10^{-3}$ моль/л-ге дейін өзгерді;

– RAFT-агентін қолдану нәтижесінде п-ПГФФ АҚ және МАҚ бар полимерлеу кезінде торлық және сызықтық құрылымдардың сополимерлері алынды. Сызықтық сополимерлердің шығымы RAFT-агентінің құрамына тікелей тәуелді екендігі анықталды;

– п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ бар торлық сополимерлері үшін r_1 және r_2 белсенділік константалары есептелді. Қанықпаған карбон қышқылдарының белсенділік константалары п-ПГФФ -тің осы параметрінен жоғары екендігі анықталды, бұл АҚ және МАҚ қатысуымен бүйірлік гомореакциялардың пайда болуын түсіндіреді, бұл көлденең байланыстар ұзындығының ұлғаюына әкеледі;

– үлгілерді идентификациялау ИҚ-спектроскопия көмегімен де жүргізілді;

– RAFT-агентінің құрамында соңғысының әр түрлі болуы кезінде алынған ~50:50 моль.% құрамды п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ бар сополимерлерінің әрекетіне әртүрлі факторлардың әсері зерттелді. Бұл сополимерлердің ынталандыруға сезімтал гельдер екендігі анықталды;

– температураның жоғарылауымен п-ПГФФ-тың АҚ және МАҚ бар сополимерлерінің әрекеті «ісіну – коллапс – ісіну» түріне сәйкес аралас сипатта болады. Қышқыл ортада зерттелетін үлгілер шөгеді, ал ортаның сілтілігінің жоғарылауы олардың ісінуіне әкеледі. Сыртқы ерітіндідегі төмен молекулалық электролит немесе органикалық компоненттің болуы бұрын суда сақталған зерттелетін сополимерлердің үлгілерінің коллапс күйіне өтуіне әкеледі. Сонымен қатар, қосылған тұздың немесе еріткіштің концентрациясы неғұрлым жоғары болса, соғұрлым тезірек коллапс жүреді;

– п-ПГФФ сополимерлерінің АҚ-мен термиялық ыдырауы зерттелді. Сополимерлердің термиялық тұрақтылығы сополимерлердің құрамында қанықпаған полиэфир мөлшерінің жоғарылауымен төмендейтіні анықталды. Ыдырау процесі ақыры ~600°-та аяқталады;

– п-ПГФФ –АҚ 32,5:57,5 моль.% және 44,7:55,3 мол.% құрамдарының, сонымен қатар п-ПГФФ –МАҚ 32,5:67,5 мол.% және 46,5:53,5 мол.% құрамдарының сызықтық сополимерлерін пайдалану сорбент ретінде сыналған. Металлдың сорбциясы мен одан кейінгі десорбциясын зерттеу нәтижесінде анықталғаны п-ПГФФ –АҚ 44,7:55,3 мол.% және п-ПГФФ –МАҚ 46,5:53,5 мол.% сополимерлерінің мысалында тазалау қабілеті п-ПГФФ –АҚ 32,5:67,5 мол.% және п-ПГФФ–МАҚ 35,3:64,7 мол.%. құрамды сополимерлерден төмен. Бұл ретте МАҚ бар п-ПГФФ сополимерлерінің сорбциялық қабілеті АҚ-мен п-ПГФФ сополимерлері арқылы металл катиондарын сорбциялаудың сәйкес қабілетінен біршама төмен. Осылайша, құрамы 32,5:57,5 мол.% п-ПГФФ –АҚ негізіндегі сызықты сополимер металл иондары үшін ең тартымды сорбенттер болып шықты.

Жоғарыда айтылғандарды қорытындылай келе, біз акрил және метакрил қышқылдары бар полипропиленгликольфумаратфталат негізінде синтезделген сополимерлердің ылғалды сіңіру және сыртқы жағдайларды өзгерту арқылы олардың қасиеттерін бақылауға мүмкіндік беретін сыртқы факторлардың әсеріне сезімталдықты көрсету, сол арқылы болашақта оларды әртүрлі салаларда пайдалану тиімділігін арттыру қасиеттері жақсы деген қорытынды жасауға болады.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1 Athawale A. A., Pandit J. A. Unsaturated Polyester Resins, Blends, Interpenetrating Polymer Networks, Composites, and Nanocomposites: State of the Art and New Challenges // Unsaturated Polyester Resins. – Elsevier, 2019. – P. 1–42.

2 Rizzo G., Dattilo S., Prasad V., Yasar M., Ivankovic A., Latteri A., Cicala G. Enhancing Sustainability in Unsaturated Polyester Resin: A Way to Use Biobased Curing Agents for Reduced Styrene Content and Improved Recyclability Properties // ACS Applied Polymer Materials. – 2024. – Vol. 6, №10. – P. 5714–5725. – DOI: 10.1021/acsapm.4c00388.

3 Rubeš D., Vinklárek J., Podzimek Š., Honzíček J. Bio-based unsaturated polyester resin from post-consumer PET // RSC Advances. – 2024. – Vol. 14. – P. 8536–8547. – DOI: 10.1039/D3RA08500G.

4 Eyiler E. Synthesis of unsaturated bio-based polypropylene fumarate/kaolinite nanocomposites via in situ polymerization // Polymer Bulletin. – 2025. – Vol. 82. – P. 8031–8049. – DOI: 10.1007/s00289-025-05849-6.

5 Thomas S., Pothan L. A., Hu N. (eds.). Unsaturated Polyester Resins: Fundamentals, Design, Fabrication, and Applications. – Amsterdam: Elsevier, 2019. – 450 p.

6 Pilato L. A. Unsaturated Polyester Resins – Chemistry and Technology // Polymer Reviews. – 2020. – Vol. 60, №3. – P. 411–445.

7 Sonnenschein M. F., Whelan A. Polyesters and Polyurethanes. – New York : Springer, 2021. – 320 p.

8 Кочетков Н. К., Кулёв В. В. История становления и развития химии высокомолекулярных соединений. – М. : Наука, 1982. – 320 б.

9 Seymour R. B., Carraher C. E. Polymer Chemistry: An Introduction. – New York: Marcel Dekker, 2003. – 800 p.

10 Брагинский О. И. Химия и технология полиэфиров. – Л.: Химия, 1974. – 280 б.

11 Carothers W. H. Polymers and polyfunctionality. – New York: American Chemical Society, 1936. – 210 p.

12 Mark H. F. et al. (eds.) Encyclopedia of Polymer Science and Technology. – New York : Wiley, 2015. – Vol. 11. – P. 45–60.

13 Panic V. V. et al. Simple one-pot synthesis of fully biobased unsaturated polyester resins based on itaconic acid //Biomacromolecules. – 2017. – Т. 18. – №. 12. – P. 3881-3891.

14 Stamatakis G. et al. Analysis and aging of unsaturated polyester resins in contemporary art installations by NMR spectroscopy //Analytical and bioanalytical chemistry. – 2010. – Т. 398. – №. 7. – P. 3203-3214.

15 Chirayil C. J. et al. Rheological behaviour of nanocellulose reinforced unsaturated polyester nanocomposites // International journal of biological macromolecules. – 2014. – Т. 69. – P. 274-281.

16 Manikumar R., Rao T. N. Unsaturated polyester resin synthesis for enhanced fiber-reinforced composite performance // Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB). – 2024. – Т. 19. – №. 3.

17 Ali J. B. et al. Physico-mechanical properties of unsaturated polyester resin reinforced maize cob and jute fiber composites //Journal of Natural Fibers. – 2022. – T. 19. – №. 9. – P. 3195-3207.

18 Mohammadi Dehcheshmeh I. et al. Synthesis and characterization of flame retardant unsaturated polyester-allyloxysilane resin for wood coatings //Scientific Reports. – 2024. – T. 14. – №. 1. – P. 13410.

19 González-López L. et al. On the mechanism of the steady-state gamma radiolysis-induced scissions of the phenyl-vinyl polyester-based resins //Frontiers in Chemistry. – 2022. – T. 9. – P. 803347.

20 Chu F. et al. Fully bio-based and intrinsically flame retardant unsaturated polyester cross-linked with isosorbide-based diluents //Chemosphere. – 2023. – T. 344. – P. 140371.

21 Embirsh H. S. A. et al. Synthesis, characterization and application of biobased unsaturated polyester resin reinforced with unmodified/modified biosilica nanoparticles //Polymers. – 2023. – T. 15. – №. 18. – P. 3756.

22 Dowbysz A. et al. Recent developments of nano flame retardants for unsaturated polyester resin //Materials. – 2024. – T. 17. – №. 4. – P. 852.

23 Spasojevic P. et al. Optimization of reactive diluent for bio-based unsaturated polyester resin: A rheological and thermomechanical study //Polymers. – 2021. – T. 13. – №. 16. – P. 2667.

24 Ramadan N. et al. Towards selection charts for epoxy resin, unsaturated polyester resin and their fibre-fabric composites with flame retardants //Materials. – 2021. – T. 14. – №. 5. – P. 1181.

25 Pączkowski P. et al. Synthesis, characterization and testing of antimicrobial activity of composites of unsaturated polyester resins with wood flour and silver nanoparticles //Materials. – 2021. – T. 14. – №. 5. – P. 1122.

26 Calabrese E. et al. Thermal and electrical characterization of polyester resins suitable for electric motor insulation //Polymers. – 2023. – T. 15. – №. 6. – P. 1374.

27 Chu F. et al. Exploration on structural rules of highly efficient flame retardant unsaturated polyester resins //Journal of Colloid and Interface Science. – 2022. – T. 608. – P. 142-157.

28 Śmiga-Matuszowicz M. et al. Novel bioactive polyester scaffolds prepared from unsaturated resins based on isosorbide and succinic acid //Materials Science and Engineering: C. – 2014. – T. 45. – P. 64-71.

29 Wang X. L. et al. Recycling waste thermosetting unsaturated polyester resins into oligomers for preparing amphiphilic aerogels //Waste Management. – 2021. – T. 126. – P. 89-96.

30 Blanco M. et al. Thermal and photocatalytic performance of unsaturated polyester resins modified with TiO_2 nanoparticles as panel bodies for vehicles //Polymers. – 2021. – T. 13. – №. 13. – P. 2036.

31 Kirshanov K. et al. Unsaturated polyester resin nanocomposites based on post-consumer polyethylene terephthalate //Polymers. – 2022. – T. 14. – №. 8. – P. 1602.

32 Zhu J., Wang X., Chen M. Low-density unsaturated polyester resin with the presence of dual-initiator //Materials. – 2023. – T. 16. – №. 13. – P. 4677.

33 Ruiz-Bustos R. et al. The mechanical performance of recycled slate waste fiber composites based on unsaturated polyester resins //Materials. – 2023. – T. 16. – №. 17. – P. 6041.

34 Wang R. et al. Characterization of Properties and Kinetic Analysis of Unsaturated Polyester Resin Synthesized from PET Alcoholysis Waste //Polymers. – 2025. – T. 17. – №. 6. – P. 820.

35 Gañán P. et al. The evolution and future trends of unsaturated polyester biocomposites: A bibliometric analysis //Polymers. – 2023. – T. 15. – №. 13. – P. 2970.

36 Wylezek M. et al. Vinyl methyl oxazolidinone and dimethyl itaconate as styrene substitutes for conventional high-temperature unsaturated polyester resins //Journal of Applied Polymer Science. – 2025. – T. 142. – №. 3. – P. e56363.

37 Flory J.P. Molecular size Distribution in Linear Condensation Polymers // J. Am. Chem. Soc. – 1941. – Issue 63. – P. 3083-3090.

38 Воробьева Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов. – М.: Химия, 1981. – 296 с.

39 Дринберг А.Я., Гриневич В.М. Способы получения лакокрасочных покрытий // Журнал прикл. химии. – 1944. – Т. 17, №11-12. – С. 606-611.

40 Навяжская Э.А. и др. Лакокрасочные материалы и их применение // Журнал прикладной химии. – 1968. – №3. – С. 59-60.

41 Жебровский В.В. и др. О некоторых свойствах покрытий на основе эпоксидных и уретановых смол // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1966. – №3. – С. 37-38.

42 Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М. и др. Ненасыщенные полиэфирные смолы в реакциях радикальной сополимеризации: монография. – Караганда: НОИЦ «Parasat – M», 2016. – 96 с.

43 Кац Г.С., Милевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. – М.: Наука, 1981. – 736 с.

44 Студенцов В.Н., Черемухина И.В., Левкин А.Н. Композиционный материал на основе ненасыщенной полиэфирной смолы // Информационный листок. – 2003. – №5. – С. 58-65.

45 Козик В.В., Борило Л.П. Композиционные материалы на основе природных силикатов и ненасыщенной полиэфирной смолы // Матер. 8-й всеросс. науч. конф. «Наука и образование». – Томск, 2004. – С. 43-44.

46 Заболотская А.В. и др. Композиционные материалы на основе волластонита и ненасыщенной полиэфирной смолы // Матер. всеросс. конф. «Химия для автомобильного транспорта». – Новосибирск, 2004. – С. 52-55.

47 Уржумцев Ю.С., Майборода В.П. Технические средства и методы определения прочностных характеристик конструкций из полимеров. – М.: Машиностроение, 1984. – 168 с.

48Погосян А.К. Трение и износ наполненных полимерных материалов. – М.: Машиностроение, 1977. – 138 с.

49Acita T., Oishi S. Tetrachlorophtalic anhydride // J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect. – 1955. – Vol. 58, Issue 4. – P. 315-316.

50 Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. – Л.: Химия, 1985. – 280 с.

51 Гуль В.Е., Акутин М.С. Основы переработки пластмасс. – М.: Химия, 1985. – 400 с.

52 Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. – М.: Химия, 1987. – 347 с.

53 Тагер А.А. Физикохимия полимеров. – М.: Химия, 1978. – 544 с.

54 Турапов А. Исследование процесса отверждения ненасыщенных полиэфирных смол: дис. … канд. техн. наук: 05.00.00. – М., 1966. 102 с.

55 Burkeev M.Zh., Kovaleva A.K. et al. Synthesis and study of the properties of copolymers of polypropylene glycol maleate phthalate with styrene as the basis of composite materials // J. Appl. Chem. – 2018. – Vol. 91, Issue 11. – P. 1528-1536.

56 Браун Д., Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров / пер. с нем. – М.: Химия, 1976. – 256 с.

57 Воробьева Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов. – М.: Химия, 1981. – 296 с.

58 Анисимов Ю.Н., Вонсович Н.А., Грехова О.Б. Привитая сополимеризация винилацетата с ненасыщенной олигоэфирной смолой и характеристики отвержденных композиций// Журнал прик. химии. – 1996. – Т. 69, №2. – С. 312-316.

59 Копырина С.Е. Исследование структуры и свойств бинарных систем отверждающихся термореактивных смол: автореф. … канд. техн. наук: 05.17.06. – М., 2002. – 21 с.

60 Скубин В.К., Кутепов Д.Ф., Редько В.П. и др. Синтез ненасыщенных полиэфиров в присутствии производных ферроцена // Высокомол. соед. – 1973. – Т. 15, №1. – С. 3-4.

61 Насиров Ф.А., Рафиева С.Р., Асланбейли А.М. и др. Новые инифертеры для получения полиалкилакрилатов с регулируемой молекулярной массой // Kimya Probleml Əri. – 2016. – Issue 2. – С. 131-138.

62 Braunecker W.A., Matyjaszewski K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives // Progress in Polymer Science. – 2007. – Vol. 3. – P. 93-146.

63 Kuchanov S.I., Zaremsky M.Yu., Olenin A.V. et al. Kinetics of radical polymerization with participation of iniferters // Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1989. – Vol. 309. – P. 371-375.

64 Zaremski M.Yu., Mel'nikov S.M., Olenin A.V. et al. On the absence of the gel-effect in free-radical polymerization with participation of iniferters // Vysokomol. Soedin. – 1990. – Vol. 32. – P. 404-405.

65 Kuchanov S.I., Olenin A.V. Application of iniferters for synthesis of compositionally homogeneous copolymers // Vysokomol. Soedin. – 1991. – Vol. 33. – P. 563-564.

66 Zaremski M.Yu., Olenin A.V., Garina E.S. et al. Mechanism of photoinitiated polymerization of styrene in the presence of iniferter of benzyl dithiocarbamate // Vysokomol. Soedin. – 1991. – Vol. 33. – P. 2167-2175.

67 Kuchanov S.I., Olenin A.V. Application of iniferters for obtaining composition homogeneous copolymers // Polym. Bull. – 1992. – Vol. 28. – P. 449-450.

68 Kuchanov S.I. Quantitative theory of radical copolymerization with participation of iniferters // Vysokomol. Soedin. – 1993. – Vol. 35. – P. 87-94.

69 Kuchanov S.I. Quantitative theory of iniferter polymerization. I. Kinetics // Journal of Polymer Science Part. – 1994. – Vol. 32. – P. 1557-1588.

70 Chernikova E.V., Tarasenko A.V., Garina E.S. et al. Controlled radical polymerization of styrene mediated by dithiobenzoates as reversible addition-fragmentation chain-transfer agents // Polymer Science, Ser. A. – 2006. – Vol. 48. – P. 1046-1057.

71 Tsarevsky N.V., Matyjaszewski K. “Green” Atom Transfer Radical Polymerization: From Process Design to Preparation of Well-Defined Environmentally Friendly Polymeric Materials // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107. – P. 2270-2299.

72 Chernikova E.V., Terpugova P.S., Garina E.S. et al. Controlled radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate mediated by trithiocarbonates // Polymer Science. – 2007. – Vol. 49. – P. 108-119.

73 Lu C., Wang C., Yu J. et al.. Integration of renewable cellulose and rosin towards sustainable copolymers by “grafting from” ATRP // Green Chem. – 2014. – Vol. 16. – P. 1854-1864.

74 Achi N.E., Bakkour Y., Adhami W. et al. Metal-Free ATRP Catalyzed by Visible Light in Continuous Flow // Front. Chem. – 2020. – Vol. 8. – P. 740-750.

75 Phommalysack-Lovan J., Chu Y., Boyer C. et al. PET-RAFT polymerisation: towards green and precision polymer manufacturing // Chem. Commun. – 2018. – Vol. 54. – P. 6591-6606.

76 Hahn S.M., Krishna C.M., Samuni A. et al. Potential use of nitroxides in radiation oncology // Canser Res., Suppl. – 1994. – Vol. 54. – P. 2006-2010.

77 Soule B.P., Hyodo F., Matsumoto K.-I. et al. Therapeutic and clinical applications of nitroxide compounds // Antioxid. Redox. Signal. – 2007. – Vol. 9, Issue 10. – P. 1731-1744.

78 Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F. et al. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process // Macromolecules. – 1998. – Vol. 31. – P.5559-5562.

79 Pat. 9801478 A1. Polymerization with living characteristics / Le T.P., Moad G., Rizzardo E. et al.; publ. 15.01.98.

80 Pat. WO9858974. Block polymer synthesis by controlled radical polymerization / Corpart P., Charmot D., Biadatti T. et al.; publ. 15.01.98.

81 Benaglia M., Chiefari J., Chong Y.K. et al. Universal (switchable) RAFT agents // J of The American Chemical Society. – 2009. – Vol. 131. – P. 6914-6915.

82 Keddie D.J., Moad G., Rizzardo E. et al. RAFT Agent design and synthesis // Macromolecules. – 2012. – Vol. 45. – P. 5321-5342.

83 Handbook of RAFT polymerization 7 ed. by C. Barner-Kowollik. – Weinheim: WILEY-VCH, 2008. – 541 p.

84 Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Uyen Nguyen T.L. et. al. Kinetic investigations of reversible addition fragmentation chain transfer polymerizations: cumyl phenyldithioacetate mediated homopolymerizations of styrene and methyl methacrylate // Macromolecules. – 2001. – Vol. 34. – P.7849-7857.

85 Monteiro M.J., Brouwer H. Intermediate radical termination as the mechanism for retardation in reversible addition − fragmentation chain transfer polymerization // Macromolecules. – 2001. – Vol. 34. – P.349-352.

86 Kuchanov S.I., Zharnikov T.V. Scattering properties of gradient heteropolymers obtained by "living" free-radical copolymerization // Europ. Phys. J., Ser.E. – 2002. – Vol. 7. – P. 183-202.

87 Zharnikov T.V., Yakovlev A.S., Kuchanov S.I. Quantitative theory of "living" free-radical polymerization. III. Calculation of copolymerization products' spinodal // J. Polym. Sci., Part B. – 2003. – Vol. 41. – P. 892-902.

88 Жарников Т.В. Термодинамическое описание синтетических градиентных сополимеров: дис. … канд. физ.-мат. наук: 02.00.06. – М., 2003. – 143 с.

89 Семендяева Н.Л., Кучанов С.И. Математическое моделирование RAFT-полимеризации // Прикладная математика и информатика: сб. ст. – М., 2014. – С. 60-76.

90 Когановский А.М., Клименко Н.А. и др. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. – М.: Химия, 1983. – 288 с.

91 Ласкорин Б.Н., Громов Б.В., Цыганков А.П., Сенин В.Н. Проблемы развития безотходных производств. – М.: Стройиздат, 1985. – 236 с.

92 Юшманова О.А. Комплексное использование и охрана водных ресурсов. – М.: Агропромиздат, 1985. – 303 с.

93 Василенко Л.В., Никифоров А.Ф., Лобухина Т.В. Методы очистки промышленных сточных вод: учеб. пос. – Екатеринбург, 2009. – 174 с.

94 Вейцег Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. – М.: Стройиздат, 1984. – 202 с.

95 Черняев Ю.Б., Босько Е.О., Лысенко Н.А. Применение флокулянтов в процессе флотации, как одного из методов обогащения полезных ископаемых // Тез. 15-й междунар. науч.-практ. конф. по обогащению полезных ископаемых. – Бердянск, 2012. – С. 361-365.

96 Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.

97 Rault J., Le-Huy H.M. Polyamide-polyether block copolimers swollen by water. I. Properties // J. Macromol. Sci. B. – 1996. – Vol. 35, Issue 1. – P. 89-114.

98 Burkeev M.Zh., Zhumanazarova G.M. et. al. Synthesis and research of polypropylene fumarate phthalate // Procced. internat. conf. «Modern problems of

chemistry and technology of organic substances and materials». – Almaty, 2019. – P. 63.

99 Торопцева А.В., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1972. – 416 с.

100 Пат. 31052 РК. Способ получения ненасыщенных полиэфирных смол на основе пропиленгликоля, фталевого ангидрида и фумаровой кислоты / Буркеев М.Ж., Ковалева А.К., Тажбаев Е.М. и др.; опубл. 15.04.16, Бюл. №4. – 5 с.

101 Торосян В.Ф. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: практ. руков. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 195 с.

102 А.С. 1707018 A1 СССР SU. Способ получения полималеинового ангидрида / Л.В. Семушкина, Н.И. Дувакина, Д.А. Булкин и др.; опубл. 23.01.92. Бюл. №3. – 3 с.

103 Тарасевич В.Ф. ИК спектры основных классов органических соединений. – М.: МГУ. – 2012. – 54 с.

104 Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ / пер. с англ. – М.: Мир, 1992. – 300 с.

105 Bloch F., Hansen W.W., Packard M. Nuclear Induction // Phys. Rev. – 1946. – Vol. 69. – P. 127.

106 Филиппова О.Е. «Умные» полимерные гели // Природа. – 2005. – №8. – С. 11-17.

107 Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Изд. 2-е испр. и доп. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.

108 Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: учеб. – Изд. 4-е, испр. и доп. – СПб.: Лань, 2010. – 416 с.

109 Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия / пер. с англ. – М.: Химия, 1977. – 559 с.

110 Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии: хроматографические методы анализа: учеб. пос. – Воронеж, 2000. – 336 с.

111 Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии: в 2 кн. – Изд. 2-е, перер. и доп. – М.: Высш. школа, 1999. – Кн. 1. – 351 с.

112 Благодатских И.В. Гель-проникающая хроматография полимеров: задачи спецпрактикума. – М.: ИЭОС, 2010. – 9 с.

113 Sarsenbekova A.Z. Zhumanazarova G.M. et al. RAFT agent effect on graft poly (acrylic acid) to polypropylene glycol fumarate phthalate // Chemical Papers. – 2024. – Vol. 78, Issue 6. – P. 3831-3843.

114 Sarsenbekova A. Z. Zhumanazarova G.M. et al. Research the thermal decomposition processes of copolymers based on polypropyleneglycolfumaratephthalate with acrylic acid // Polymers. – 2023. – Vol. 15, Issue 7. – P. 1725-1-1725-16.

115 Кабанова В.А. Практикум по высокомолекулярным соединениям. – М.: Химия, 1985. – 224 с.

116 Зайцев С.Д. Развитие теории радикальной сополимеризации: электр. учеб. пос. – Нижний Новгород, 2010. – 50 с.

117 Тыжигирова В.В. Анализ органических соединений из класса фенолов: учеб. пос. – Иркутск: ИГМУ, 2017. – 34 с.

118 Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. – М.: Наука, 1974. – 340 с.

119 Mayo F., Lewis F., Walling C. Copolymerization. VIII. The Relation Betwee Structure and reactivity of monomers in copolymerization // J. Amer. Chem. Soc. – 1948. – Vol. 70, Issue 4. – P. 1529-1533.

120 Спасский С.С., Карась Л.Я. К вопросу об индивидуальной количественной характеристике активности ненасыщенных соединений в реакциях сополимеризации // Высокомолекулярные соединения. – 1961. – Т. 3, №4. – С. 505-514.

121 Alfrey T., Price C. Relatives reactivities in vinyl copolymerization // J. Polymer Sci. – 1947. – Vol. 2. – P. 101-106.

122 Price C. Copolymerization characteristics of ethyl vinyl ether and its beta-bromo and beta-carbethoxy derivatives // Journal Polymer Sci. – 1955. – Vol. 16. – P. 577-588.

123 Ковалева А.К., Буркеев М.Ж., Алдангуров А.К. Исследование радикальной терполимеризации полипропиленгликольмалеинатфталата с метакриловой кислотой и акриламидом // Матер. 28-й междунар. науч.-практ. конф. «Advances in Science and Technology». – М.: Науч.-изд. центр Актуальность, 2020. – Ч. 1. – С. 39-41.

124 Ульянова Н.И., Олисова Г.Н. Буферные растворы: метод указ. – Великий Новгород, 2006. – 7 с.

125 Пискарева С.К. Аналитическая химия: учеб. – М.: Высшая школа, 1994. – 192 с.

126 Доспехов Б.А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). – Изд. 5-е, доп. и перер. – М.: Агропромиздат, 1985. – 351 с.

127 Зайдель А.Н. Элементарные оценки ошибок измерений. – Л.: Наука, 1968. – 96 с.

128 Zhumanazarova G. et al. Influence of external factors on binary systems during RAFT polymerization // Chemical Journal of Kazakhstan. – 2024. – Issue 2. – P. 115-124.

129 Пат. 31052 РК. Способ получения ненасыщенных полиэфирных смол на основе пропиленгликоля, фталевого ангидрида и фумаровой кислоты / Буркеев М.Ж., Ковалева А.К., Тажбаев Е.М. и др.; опубл. 15.04.16, Бюл. №4. – 5 с.

130 Burkeev M.Zh., Zhumanazarova G.M. et al. Synthesis of copolymers based on polypropylenefumaratephtalates with metacrylic acid // Procced. of 8th internat. sympos. on Specialty Polymers (Specialty Polymers for Environment Protection, Oil Industry, Bio-, Nanotechnology and Medicine). – Karaganda, 2019. – P. 114.

131 Sarsenbekova A. Z., Zhumanazarova G.M. et al. 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. – Vol. 28, Issue 1(109). – P. 51-58.

132 Илларионова Е.А., Сыроватский И.П. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Теоретические основы. Практическое применение метода: учеб. пос. – Иркутск: ИГМУ, 2013. – 84 с.

133 А.С. 1707018 А1 СССР SU. Способ получения полималеинового ангидрида / Л.В. Семушкина, Н.И. Дувакина, Д.А. Булкин и др.; опубл. 23.01.92. Бюл. №3. – 3 с.

134 Burkeev M.Zh., Zhumanazarova G.M., Kudaibergen G.K. et. al. Determination of the molecular weight of polypropylenefumaratephthalates // 22th All-Russian conference of young chemical scientists (with international participation): abstr. of rep. – Nizhnij Novgorod, 2020. – P. 36.

135 Burkeev M.Zh., Zhumanazarova G.M., Kudaibergen G.K. et. al. Poly(propylene fumarate phthalate) and acrylic acid radical copolymerization constants and parameters / Bulletin of the Karaganda university. – 2020. – Vol. 1, Issue 97. – P. 68-74.

136 Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Жакупбекова Э.Ж., Ковалева А.К. и т.д. Исследование реакции радикальной сополимеризации полипропиленгликольмалеинатфталата с акриловой кислотой // Химический журнал Казахстана. – 2014. – №4(45). – С. 104-111.

137 Филиппова О.Е. Восприимчивые полимерные гели // Высокомолекулярные соединения. – 2000. – Т. 42, №12. – С. 2328-2352.

138 Буркеев М.Ж., Ковалева А.К., Копбосынова А.А. и др. Синтез и исследование сополимеров полипропиленгликольмалеинатфталата с метакриловой кислотой // Матер. 4-й всеросс. конф. с междунар. уч. «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». – Чебоксары, 2014. – С. 138-139.

139 Буркеев М.Ж., Магзумова А.К., Тажбаев Е.М. Термочувствительные гидрогели на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и виниловых мономеров // Матер. 1-й междунар. росс.-казахс. конф. по химии и химической технологии. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – С. 240-244.

140 Burkeev M.Zh., Zhumanazarova G.M., Kudaibergen G.K. et. al. Research of the influence of external factors on copolymers based on unsaturated polyester resins // Bulletin of the Karaganda university. – 2020. – Vol. 2, Issue 98. – P. 51-57.

141 Philippova O.E., Hourdet D., Audebert R. et al. pH-Responsive gels of hydrophobically modified poly(acrylic acid) // Macromolecules. – 1997. – Vol. 30. – P. 8278-8298.

142 Хохлов, А.Р. Восприимчивые гели // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – №11. – С. 138-142

143 Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. Сильнонабухающие полимерные гидрогели – некоторые современные проблемы и перспективы: обзор // Журнал прикл. химии. – 1997. – Т. 70, №4. – С. 529-539.

144 Крамаренко Е.Ю., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. Полиэлектролитные сетки как высокочувствительные полимеры // Высокомолекулярные соединения. – 2006. – Т. 48, №7. – С. 1216-1240.

145 Хохлов, А.Р. Полиэлектролитные гели как суперабсорбенты // Восприимчивые гели // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – №11. – С. 138-139.

146 Буркеев М.Ж., Магзумова А.К. Влияние pH-среды и ионной силы раствора на сополимеры полиэтиленгликольмалеината с акриловой и метакриловой кислотами // Фундаментальные исследования и инновации в национальных исследовательских университетах: матер. всеросс. науч.-метод. конф. – СПб.: Изд-во: Политехн. Ун-та, 2012. – С. 26-28.

147 Dondos A., Patterson D. Polyammonium salts obtained by cationic deactivation of living poly(tetrahydrofuran) // J. Polym. Sci. – 1969. – Vol. 7. – P. 206-241.

148 Okazaki Y., Ishizuki K., Kawauchi S. et al. Ion specific swelling and deswelling behaviours of ampholytic polymer gels // Macromolecules. – 1996. – Vol. 29, Issue 26. – P. 8391-8397.

149 Будтов В.П., Будтова Т.В., Френкель С.Я. О набухании цепей полиэлектролитов при изменении концентрации растворов // Высокомолекулярные соединения. – 1990. – Т. 32, №5. – С. 1100-1106.

150 Тарасов А.И., Афанасьев А.М., Власова М.А. и др. Конформационные переходы в водно-этанольных смесях редкосшитых полиэлектролитов // Высокомолекулярные соединения. – 1992. – Т. 34, №6. – С. 4-11.

151 Смирнов С.А. Влияние элементов структуры полимера и растворителя на их взаимодействие // Высокомолекулярные соединения. – 1993. – Т. 35, №5. – С. 14-21.

152 Василевская В.В., Рябина В.А., Стародубцев С.Г. и др. Коллапс полимерных сеток в смешанном растворителе // Высокомолекулярные соединения. – 1989. – Т. 31, №4. – С. 713-718.

153 Буркеев М.Ж., Ковалева А.К., Буркеева Г.К. и др. Синтез сополимеров на основе полипропеленгликольмалеинатфталата с акриловой кислотой и исследование pH среды на их поведение // Procced. internat. scient.-pract. conf. «Innovative Technologies in Science». – Dubai, 2015. – P. 109-112.

154 Приказ Министра здравоохранения Республики Казахстан. Об утверждении Санитарных правил «Санитарно-эпидемиологические требования к водоисточникам, местам водозабора для хозяйственно-питьевых целей, хозяйственно-питьевому водоснабжению и местам культурно-бытового водопользования и безопасности водных объектов»: утв. 20 февраля 2023 года, №31934 // https://adilet.zan.kz/rus/docs/V2300031934. 11.10.2024.

155 Буркеев М.Ж., Хамитова Т.О., Жуманазарова Г.М. и др. Синтез и исследование металл-полимерных комплексов на основе сополимеров полиэтилен-(пропилен)-гликольмалеинатов с акриловой кислотой и их каталитические свойства // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, №1. – С. 5-12.

156 Krishnan P.S.G., Kulkarni S.T. Polyester Resins // In book: Polyesters and Polyamides. – Cambridge, 2008. – P. 3-40.

157 Abu-Jdayil B. Unsaturated Polyester Microcomposites // In book: Unsaturated Polyester Resins. – Amsterdam, 2019. – P. 67-100.

158 Пат. 2216012 РФ. Способ определения энергии активации процессов молекулярной подвижности в полимерах / Ивановский В.А., Зеленв Ю.В.; опубл. 10.11.03. – 7 с.

159 Пат. 2554623 РФ. Способ оценки и прогнозирования процессов старения (деструкции) полимерных материалов по динамике суммарного газовыделения и токсичности летучих органических соединений (Лос), мигрирующих из полимера в процессе старения, детектируемых методом хроматомасс-спектрометрии / Мухамедиева Л.Н., Баранцева М.Ю., Озеров Д.С. и др.; опубл. 27.06.15, Бюл. №18. – 10 с.

160 Vyazovkin S. How Much Is the Accuracy of Activation Energy Affected by Ignoring Thermal Inertia // Int. J. Chem. Kinet. – 2020. – Vol. 52. – P. 23-28.

161 Koga N., Vyazovkin S., Burnham A. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal decomposition kinetics // Thermochim. Acta. – 2023. – Vol. 719. – P. 179384-1-179384-23.

162 Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M. et al. ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Performing Kinetic Computations on Thermal Analysis Data // Thermochim. Acta. – 2011. – Vol. 520. – P. 1-19.

163 Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M.L. et al. ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Collecting Experimental Thermal Analysis Data for Kinetic Computations // Thermochim. Acta. – 2014. – Vol. 590. – P. 1-23.

164 Vyazovkin S., Burnham A.K., Favergeon L. et al. ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Analysis of Multi-Step Kinetics // Thermochim. Acta. – 2020. – Vol. 689. – P. 178597.

165 Carrasco F. The Evaluation of Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data: Comparison between Established Methods and the General Analytical Equation // Thermochim. Acta. – 1993. – Vol. 213. – P. 115-134.

166 Muravyev N.V., Vyazovkin S. The Status of Pyrolysis Kinetics Studies by Thermal Analysis: Quality Is Not as Good as It Should and Can Readily Be // Thermo. – 2022. – Vol. 2. – P. 435-452.

167 Friedman H.L. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic // J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp. – 1964. – Vol. 6. – P. 183-195.

168 Flynn J.H., Wall L.A. A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data // J. Polym. Sci. B Polym. Lett. – 1966. – Vol. 4. – P. 323-328.

169 Ozawa T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1965. – Vol. 38. – P. 1881-1886.

170 Serra R., Nomen R., Sempere J. The Non-Parametric Kinetics A New Method for the Kinetic Study of Thermoanalytical Data // J. Therm. Anal. Calorim. – 1998. – Vol. 52. – P. 933-943.

171 Wall M.E., Rechtsteiner A., Rocha L.M. Singular value decomposition and principal component analysis // In book: A practical approach to microarray data analysis. – NY., 2003. – P. 91-109.

172 Zhumanazarova G. M., Sarsenbekova A. Z. et al. Study of Mathematical Models Describing the Thermal Decomposition of Polymers Using Numerical Methods //Polymers. – 2025. – T. 17. – №. 9. – P. 1197.

173 Šesták J., Kratochvíl J. Rational approach to thermodynamic rrocesses and constitutive equations in isothermal and non-isothermal kinetics // Journal of Thermal Analysis. – 1973. – Vol. 5. – P. 193-201.

174 Šesták J. Errors of kinetic data obtained from thermogravimetric curves at increasing temperature // Talanta. – 1966. – Vol. 13. – P. 567-579.

175 Dollimore D. Thermal Analysis, Vol. XII. Part D. Thermophysical Properties of Solids, Their Measurement and Theoretical Analysis // Thermochim. Acta. – 1985. – Vol. 86. – P. 392-393.

176 Málek J. The kinetic analysis of non-isothermal data // Thermochim. Acta. – 1992. – Vol. 200. – P. 257-269.

177 Montserrat S., Málek J. A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin // Thermochim. Acta. – 1993. – Vol. 228. – P. 47-60.