АННОТАЦИЯ

к диссертационной работе Жеңіс Аршын на тему «Разработка новой многофункциональной цвиттерионной полимерной мембраны», представленной на соискание ученой степени доктора философии (PhD) по образовательной программе “8D05301-Химия”

Диссертационная работа представлена в виде серии статей, опубликованных докторантом в соответствии с требованиями правил присуждения ученых степеней, утвержденных приказом министра науки и высшего образования Республики Казахстан №7 от 09.01.2023г.

Актуальность исследования. Среди различных классов функциональных полимеров особое место занимают цвиттерионные полимеры, отличающиеся уникальной молекулярной структурой, в которой одновременно присутствуют катионные и анионные группы при сохранении общего электрически нейтрального заряда.

В последние годы исследователи сосредоточили внимание на разработке альтернативных цвиттерионных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками и более простыми маршрутами синтеза. Полимеры на основе сульфобетаинов (SB) зарекомендовали себя как перспективные кандидаты благодаря своим биомиметическим свойствам, высокой биосовместимости, отсутствию цитотоксичности, химической стабильности и технологической простоте получения. Типичные представители данного класса, такие как сульфобетаинметакрилат (SBMA), поли(сульфобетаинметакриламид) (pSBMAm), поли(сульфобетаин-1-винилимидазол) (pSB1VI), поли(сульфобетаин-2-винилпиридин) (pSB2VP) и поли(сульфобетаин-4-винилпиридин) (pSB4VP), могут быть синтезированы посредством нуклеофильной реакции раскрытия цикла 1,3-пропансультона с различными третичными аминами.

Современные исследования показывают, что цвиттерионные полимеры обладают pH-независимой зарядовой нейтральностью и высокой гидрофильностью, что делает их особенно перспективными для мембранных технологий очистки воды. Формирование прочного гидратационного слоя и высокая устойчивость к неспецифической адсорбции обуславливают их привлекательность для применения в процессах опреснения, ионного разделения и разработки антиобрастающих мембран. Таким образом, исследования сульфобетаинсодержащих цвиттерионных полимеров имеют высокую научную и практическую значимость для решения глобальных задач, связанных с обеспечением доступа к чистой воде и развитием устойчивых экологических технологий.

Цель исследования. Основной целью настоящего исследования является изучение фундаментальных аспектов синтеза и характеристики цвиттерионных мономеров и полимеров с акцентом на модификацию линейных, винильных и ароматических гетероциклических функциональных групп посредством реакций с 1,3-пропансультоном. Реализация данной синтетической стратегии позволяет разрабатывать перспективные цвиттерионные материалы с контролируемыми структурными и физико-химическими свойствами, пригодные для применения в мембранных технологиях разделения.

Кроме того, работа направлена на разработку, исследование и практическое применение цвиттерионных полимеров, в частности SBMA, для создания высокоэффективных, антиобрастающих и селективных мембран, предназначенных для процессов водоочистки. Посредством систематического изучения всех этапов — от молекулярного синтеза и структурной оптимизации, включая введение функциональных материалов, до формирования мембран и оценки их эксплуатационных характеристик — данное исследование направлено на формирование целостного представления о

взаимосвязи «структура – свойства – функция», определяющей поведение цвиттерионных материалов в водных средах.

Достижение этой цели предполагает решение следующих задач:

1. Провести всесторонний обзор литературы по применению цвиттерионных полимеров в мембранной очистке воды с акцентом на их антиобрастающее поведение, механизмы гидратации, ионную селективность и применимость в нанофильтрационных мембранах.
2. Синтез четырёх цвиттерионных мономеров и полимеров: поли(сульфобетаин метакриламида) (pSBMAm), поли(сульфобетаин-1-винилимидазола) (pSB1VI), поли(сульфобетаин-2-винилпиридина) (pSB2VP) и поли(сульфобетаин-4-винилпиридина) (pSB4VP).
3. Исследование термического поведения и свойств самоорганизации синтезированных полимеров.
4. Разработать иерархически организованную нанокомпозитную мембрану на основе SBMA путём интеграции цеолитного имидазолатного каркаса (ZIF-8) и SBMA в матрицу полиакрилонитрил–поливинилпирролидон (PAN–PVP), а также оценить её структурные, физико-химические и разделительные характеристики.

Объект исследования. Цвиттерионные мономеры, функционализированные мономеры и соответствующие им полимеры, а также гибридные композитные материалы на основе цвиттерионных полимеров с ZIF-8, внедрённым в матрицу полиакрилонитрил–поливинилпирролидон (PAN–PVP).

Методы исследования. В работе для синтеза цвиттерионных мономеров и полимеров были использованы нуклеофильные реакции раскрытия цикла и окислительно-восстановительная инициируемая полимеризация, после чего проводилась их всесторонняя характеристика с целью определения структурных и физико-химических свойств.

Комплексный анализ материалов осуществлялся с применением современных методов физико-химического и структурного анализа, включая спектроскопию ядерного магнитного резонанса (NMR), инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье (FTIR), гель-проникающую хроматографию (GPC), термогравиметрический анализ (TGA), дифференциальную сканирующую калориметрию (DSC), трансмиссионную электронную микроскопию (TEM), сканирующую электронную микроскопию (SEM), элементное картирование, рентгеновскую дифракцию (XRD), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (XPS), измерения дзета-потенциала, органический элементный анализ (CHNS), а также оптико-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES).

Дополнительно для исследования межмолекулярных взаимодействий на молекулярном уровне и обоснования интерпретации экспериментальных результатов были применены методы теории функционала плотности (DFT) и молекулярной динамики (MD).

Гипотеза исследования:

1. Успешный синтез четырёх цвиттерионных полимеров — поли(сульфобетаин метакриламида) (pSBMAm), поли(сульфобетаин-1-винилимидазола) (pSB1VI), поли(сульфобетаин-2-винилпиридина) (pSB2VP) и поли(сульфобетаин-4-винилпиридина) (pSB4VP) — является достижимым при использовании соответствующих стратегий полимеризации.
2. Химическая структура синтезированных цвиттерионных полимеров оказывает существенное влияние на их термическое поведение и свойства самоорганизации, что приводит к различиям в термической стабильности и самоорганизованных морфологиях полимеров pSBMAm, pSB1VI, pSB2VP и pSB4VP.

3. Интеграция ZIF-8 в полимерную матрицу на основе SBMA приведёт к формированию синергетического интерфейса «цвиттерион – металлоорганический каркас (MOF)», обеспечивающего существенное улучшение мембранных характеристик. Ожидается, что иерархическая гибридная структура SBMA–ZIF-8 будет демонстрировать повышенную степень удерживания ионов и красителей, более высокую проницаемость и улучшенные антиобрастающие свойства по сравнению с мембранами, содержащими только SBMA или только ZIF-8, за счёт совокупного вклада пористости MOF и выраженной гидратации цвиттерионных групп.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Цвиттерионные мономеры были первоначально синтезированы посредством нуклеофильного раскрытия цикла 1,3-пропансультона, что обеспечивало эффективное введение сульфобетаиновых групп. Эти мономеры впоследствии полимеризовали с образованием четырёх цвиттерионных полимеров (pSBMAm, pSB2VP, pSB3VP и pSB4VP). Несмотря на идентичную химию функционализации, полимеры продемонстрировали заметно различающиеся молекулярные массы, варьирующие от 35 810 Да (pSB2VP) до 197 241 Да (pSBMAm), что подчёркивает решающую роль структуры основной цепи в росте полимера.

2. Цвиттерионные полимеры продемонстрировали различающиеся термические свойства, при этом температуры стеклования увеличивались от 276,52 °C для pSBMAm до 313,69 °C для pSB4VP, что указывает на постепенно ограничивающуюся подвижность цепей. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (TEM) с учётом влияния pH выявили выраженные различия в процессах самособирания: pSBMAm формировал наиболее крупные и структурно сложные фрактальные (дендритные) наноструктуры, тогда как pSB2VP собирался в более мелкие и менее разветвлённые морфологии.

3. Гибридная мембрана SBMA–ZIF-8 обеспечила поток чистой воды на уровне 71,96 $л \cdot м^{-2} \cdot ч^{-1}$ и продемонстрировала высокую эффективность удерживания ионов тяжёлых металлов и органических красителей, включая Cd^{2+} (95,6 %), Cu^{2+} (93,3 %), Pb^{2+} (97,8 %), метиловый оранжевый (98,9 %) и метиленовый синий (98,4 %). При этом мембрана сохраняла около 93 % исходных эксплуатационных характеристик после десяти последовательных циклов фильтрации, что свидетельствует о её высокой стабильности.

Научные результаты:

1. Установлена взаимосвязь «структура – свойства – самосборка» для серии сульфобетаиновых полимеров, синтезированных методом нуклеофильного раскрытия цикла 1,3-пропансультона. Показано, что химическая природа функциональных групп определяет термические характеристики, молекулярные массы и наноструктурированную морфологию полимеров: pSBMAm обладает наибольшей молекулярной массой и формирует наиболее развитые фрактальные структуры, тогда как pSB4VP характеризуется максимальной термической стабильностью.

2. Сформирована обобщающая научная концепция, описывающая антиобрастающие механизмы и эксплуатационные характеристики мембран на основе SBMA. Показано, что электрическая нейтральность и выраженный гидратационный слой SBMA являются ключевыми факторами, определяющими его эффективность в мембранах нанофильтрации при различных способах интеграции.

3. Разработаны иерархические гибридные мембраны SBMA–ZIF-8, в которых реализован синергетический эффект взаимодействия цвиттерионного полимера и металлоорганического каркаса. Мембраны демонстрируют высокий поток воды, эффективное удерживание ионов и красителей и стабильность характеристик при

циклической фильтрации, что подтверждает перспективность гибридного подхода для высокоэффективных мембранных технологий.

Новизна и важность полученных результатов:

В первой статье «Zwitterionic SBMA-based Nanofiltration Membranes: Synthesis Techniques, Antifouling Mechanisms, and Future Perspectives» проведён систематический анализ химических, морфологических и технологических аспектов интеграции сульфобетаинметакрилата (SBMA) в мембранные материалы. Обобщены взаимосвязи «структура – свойства – эксплуатационные характеристики», определяющие антиобрастающее поведение, восстановление потока и ионную селективность мембран SBMA, что важно для разработки нанофильтрационных систем нового поколения.

Во второй статье «Preparation of Zwitterionic Sulfobetaines and Study of Their Thermal Properties and Nanostructured Self-Assembling Features» предложен комплексный подход к синтезу и исследованию сульфобетаиновых полимеров с различной функциональной архитектурой. Показано, что модификация линейных, винильных и ароматических гетероциклических групп позволяет целенаправленно регулировать термические характеристики, молекулярные массы и pH-чувствительную самосборку полимеров, что открывает новые возможности для их применения в мембранной инженерии и системах мягкой материи.

В третьей статье «Zwitterion–MOF Functional Interface Enabling Robust Ion and Dye Rejection in Water Filtration» описана разработка иерархически организованной гибридной мембраны SBMA–ZIF-8, в которой реализован синергетический эффект взаимодействия цвиттерионного полимера и MOF. Показано, что данная архитектура обеспечивает повышенный поток воды, высокую степень удерживания ионов тяжёлых металлов и красителей, а также стабильность эксплуатационных характеристик, что подчёркивает её значимость для современных технологий очистки воды и сточных вод.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы состоит в выявлении влияния структуры цвиттерионных мономеров на термические свойства, молекулярную организацию и самосборку сульфобетаиновых полимеров, а также в систематизации механизмов антиобрастания, гидратации и ионной селективности в цвиттерионных мембранных системах.

Практическая значимость заключается в обосновании применения цвиттерионных полимеров для создания эффективных и устойчивых мембран нанофильтрации и ультрафильтрации, обеспечивающих улучшенное восстановление потока, снижение загрязнения и высокую степень удерживания солей и ионов тяжёлых металлов.

Связь работы с планом государственных научных программ. Данное исследование выполнено при финансовой поддержке проекта AP13067633 «Теоретические и экспериментальные исследования самоорганизации и функциональных свойств амфифильных полибетаинов (2022-2024)», финансируемого Министерством Науки и Высшего Образования Казахстан.

Публикации и личный вклад автора в исследование. На основе результатов данной диссертации было опубликовано три научные работы, включая две исследовательские статьи и один обзор. Кроме того, одна статья была опубликована в журнале, рекомендованном Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан. Первая статья — обзорная статья «Zwitterionic SBMA-based Nanofiltration Membranes: Synthesis Techniques, Antifouling Mechanisms, and Future Perspectives» — опубликована в журнале Polymer (Q2, 82-й перцентиль, CiteScore 7,7). Вторая статья «Preparation of Zwitterionic Sulfobetaines and Study of Their Thermal Properties and Nanostructured Self-Assembling Features» опубликована в журнале Nanomaterials (Q2, 85-й перцентиль, CiteScore 9,2). Третья

статья «Zwitterion–MOF Functional Interface Enabling Robust Ion and Dye Rejection in Water Filtration» опубликована в журнале ACS Applied Materials & Interfaces (Q1, 91-й перцентиль, CiteScore 14,5).

1. **Zhengis, A**.; Yergesheva, A.; Amrenova, Y.; Abutalip, M.; Nuraje, N. Zwitterionic SBMA Based Nanofiltration Membranes: Synthesis Techniques, Antifouling Mechanisms, and Future Perspectives. Polymer (Guildf) 2025, 337, No. 128944, https://doi.org/10.1016/j.polymer.2025.128944. Данная публикация представляет собой обзорную статью, в которой Аршын Жеңіс является первым автором. Её вклад включает формирование концепции работы, аналитическую обработку данных, систематизацию литературы, написание первоначального текста статьи, а также редактирование и доработку финальной версии рукописи.
2. Amrenova, Y.; **Zhengis, A.**; Yergesheva, A.; Abutalip, M.; Nuraje, N. Preparation of Zwitterionic Sulfobetaines and Study of Their Thermal Properties and Nanostructured Self Assembling Features. Nanomaterials 2025, 15 (1), 58, https://doi.org/10.3390/nano15010058. В данной работе представлены синтез и характеристика сульфобетаиновых мономеров и полимеров. Аршын Жеңіс является соавтором статьи и внесла вклад в сбор и обработку данных, проведение экспериментальных исследований, разработку методологии, валидацию результатов, визуализацию данных, а также подготовку первоначального варианта рукописи.
3. **Zhengis, A**.; Ospanova, A.; Amrenova, Y.; Askar, P.; Aldongarov, A.; Karibayev, M.; Aliyev, A.; Abutalip, M.; Nuraje, N. Zwitterion–MOF Functional Interface Enabling Robust Ion and Dye Rejection in Water Filtration. ACS Applied Materials & Interfaces 2025. https://doi.org/10.1021/acsami.5c16282, В данной работе представлена разработка гибридной мембранной системы на основе цвиттерионного полимера и металлоорганического каркаса. Аршын Жеңіс является первым автором статьи и отвечала за разработку методологии, проведение экспериментальных исследований и подготовку первоначального текста рукописи.
4. **Zhengis A,** Amrenova Y, Yergesheva A, Kanzhigitova D, Imekova G, Toktarbay Z, Toktarbaiuly O, Abutalip M, Nuraje N (2024) Structural Studies and Applications of Sulfobetaine-Based Polybetaines at Interfaces. EURASIAN JOURNAL OF CHEMISTRY. https://doi.org/10.31489/2959-0663/1-24-3, в данной работе представлен разработанный гибридный мембранный материал на основе цвиттерионного полимера и металлоорганического каркаса. Аршын Жеңіс выступила первым автором и руководила разработкой методологии, проведением экспериментальных исследований и подготовкой оригинального рукописи.