АННОТАЦИЯ

«8D05301 – Химия» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) ғылыми дәрежесін алу үшін ұсынылған Жеңіс Аршынның «Жаңа көп функциялы цвиттерионды полимерлі мембрана алу» тақырыбындағы диссертациялық жұмысына

Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрінің 09.01.2023 жылғы №7 бұйрығымен бекітілген ғылыми дәрежелерді беру қағидаларының талаптарына сәйкес докторант жариялаған мақалалар топтамасы түрінде ұсынылған.

Зерттеудің өзектілігі. Әртүрлі функционалды полимерлер кластарынан цвиттериондық полимерлер өздерінің ерекше молекулалық құрылымымен ерекшеленеді, онда катиондық және аниондық топтар бір мезгілде кездеседі және жалпы нейтралды заряд сақталады.

Соңғы жылдары зерттеушілер өнімділігі жоғары және синтез жолдары қарапайым альтернативті цвиттериондық материалдарды дамытуға назар аударуда. Осындай цвиттериондық материалдардың ішінде сульфобетаинге (SB) негізделген полимерлер биомиметикалық қасиеттері, жоғары биосәйкестілігі, цитотоксиндік әсерінің болмауы, химиялық тұрақтылығы және дайындалу жеңілдігі арқасында перспективалы кандидаттар ретінде ерекшеленеді. Типтік өкілдеріне сульфобетаинметакрилат (SBMA), поли(сульфобетаинметакриламид) (pSBMAm), поли(сульфобетаин-1-винилимидазол) (pSB1VI), поли(сульфобетаин-2-винилпиридин) (pSB2VP) және поли(сульфобетаин-4-винилпиридин) (pSB4VP) жатады, олар 1,3-пропансултонның әртүрлі үшіншілік аминдермен нуклеофильдік циклдық ашылу реакциясы арқылы синтезделуі мүмкін.

Соңғы зерттеулер көрсеткендей, цвиттериондық полимерлер pH-қа тәуелсіз заряд нейтралдылығын және жоғары гидрофильділікті көрсетеді, бұл оларды мембраналық су тазарту технологиялары үшін әсіресе тиімді етеді. Олардың күшті гидратациялық қабаты және спецификалық емес адсорбцияға төзімділігі оны опресндеу, ионды бөлу және антиобрастаушы мембраналарды әзірлеу салаларында қолдануға тартымды етеді. Осылайша, сульфобетаинге негізделген цвиттериондық полимерлерді зерттеу таза су өндірісі мен тұрақты экологиялық технологияларды дамытуға байланысты жаһандық мәселелерді шешуде жоғары ғылыми және практикалық маңызға ие.

Зерттеудің мақсаты. Осы зерттеудің негізгі мақсаты – цвиттериондық мономерлер мен полимерлерді синтездеу және сипаттау негіздерін зерттеу, сонымен қатар сызықтық, винил және ароматтық гетероциклді функционалды топтарды 1,3-пропансултонмен реакциялар арқылы модификациялауға назар аудару болып табылады. Бұл синтетикалық стратегия мембраналық бөлу технологияларына жарамды, құрылымы мен физика-химиялық қасиеттері бақыланатын заманауи цвиттериондық материалдарды дамытуға мүмкіндік береді.

Сонымен қатар, зерттеу цвиттериондық полимерлерді, әсіресе SBMA, су тазарту қолданбаларына арналған жоғары өнімді, антиобрастаушы және селективті мембраналарды жобалау үшін дамытуға, түсінуге және қолдануға бағытталған. Молекулалық синтезден және құрылымдық оңтайландырудан бастап, функционалды материалдарды енгізуді, мембраналарды дайындауды және олардың өнімділігін бағалауды қоса алғанда, барлық кезеңдерді жүйелі түрде зерттей отырып, бұл жұмыс цвиттериондық материалдардың су ортасында мінез-құлқын басқаратын құрылым–қасиет–функция қатынастары туралы жан-жақты түсінік қалыптастыруға бағытталған.

Осы мақсатқа жету келесі міндеттерді шешуді қамтиды:

1. Мембраналық су тазарту үшін цвиттериондық полимерлерді қолдану бойынша жан-жақты әдеби шолу жүргізу, әсіресе олардың антиобрастау қасиеттеріне, гидратация механизмдеріне, иондық селективтілікке және нанофильтрациялық мембраналарда қолданылуына назар аудару.

2. Төрт цвиттериондық мономер және полимерді синтездеу: поли(сульфобетаинметакриламид) (pSBMAm), поли(сульфобетаин-1-винилимидазол) (pSB1VI), поли(сульфобетаин-2-винилпиридин) (pSB2VP) және поли(сульфобетаин-4-винилпиридин) (pSB4VP).

3. Синтезделген полимерлердің термиялық сипаттамасы мен өздігінен жинақталу қасиеттерін зерттеу.

4. Сульфобетаинметакрилатқа (SBMA) негізделген иерархиялық нанокомпозиттік мембрананы дамыту, оған зеолитоподобный имидазолат қаңқасы-8 (ZIF-8) және SBMA-ны полиакрилонитрил–поливинилпирролидон (PAN–PVP) матрицасына біріктіру, сондай-ақ мембраналық тазарту технологиясында оның құрылымдық, физика-химиялық және бөлшектеу көрсеткіштерін бағалау.

Зерттеу нысаны. Цвиттериондық мономерлер, функционалдандырылған мономерлер және оларға сәйкес полимерлер, сондай-ақ цвиттериондық полимерлерге негізделген гибридтік композиттік материалдар, ZIF-8 және полиакрилонитрил–поливинилпирролидон (PAN–PVP).

Зерттеу әдістері. Зерттеу барысында цвиттерионды мономерлер мен полимерлерді синтездеу үшін нуклеофильді сақина ашу реакциялары және редокс-индукцияланған полимерлену әдістері қолданылды, ал кейін олардың құрылымдық және физика-химиялық қасиеттері жан-жақты сипатталды.

Материалдарды кешенді талдау үшін заманауи физика-химиялық және құрылымдық зерттеу әдістері пайдаланылды, оның ішінде ядролық магниттік резонанс (NMR) спектроскопиясы, Фурье түрлендіру инфрақызыл (FTIR) спектроскопиясы, гель-проникациялық хроматография (GPC), термогравиметриялық талдау (TGA), дифференциалды сканерлеуші калориметрия (DSC), трансмиссиялық электрондық микроскопия (TEM), сканерлеуші электрондық микроскопия (SEM), элементтік карталау, рентгендік дифракциялық талдау (XRD), рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (XPS), зета-потенциалды өлшеу, органикалық элементтік талдау (CHNS), индуктивті байланысқан плазмалық оптикалық эмиссиялық спектрометрия (ICP-OES), сондай-ақ мембраналық фильтрация қондырғылары қолданылды.

Сонымен қатар, молекулалық деңгейдегі өзара әрекеттесулерді зерттеу және эксперименттік нәтижелерді интерпретациялауды негіздеу мақсатында тығыздық функционалы теориясы (DFT) және молекулалық динамика (MD) әдістері қолданылды.

Зерттеу гипотезасы:

1. Тиісті полимерлеу стратегияларын қолдану арқылы төрт цвиттерионды полимерді: поли(сульфобетаин метакриламиді) (pSBMAm), поли(сульфобетаин-1-винилимидазол) (pSB1VI), поли(сульфобетаин-2-винилпиридин) (pSB2VP) және поли(сульфобетаин-4-винилпиридин) (pSB4VP): сәтті синтездеуге болады.

2. Синтезделген цвиттерионды полимерлердің химиялық құрылымы олардың жылулық сипаттамасын және өзін-өзі ұйымдастыру қасиеттеріне елеулі әсер етеді, нәтижесінде pSBMAm, pSB1VI, pSB2VP және pSB4VP полимерлері үшін жылулық тұрақтылық пен өзіндік ұйымдасқан морфологиялардың айқын айырмашылықтары байқалады.

3. Сульфобетаин метакрилаты негізіндегі полимерлік матрицаға ZIF-8 енгізу цвиттерионды–металл-органикалық қаңқа (MOF) типіндегі синергетикалық интерфейсті қалыптастырып, мембраналардың жұмыс сипаттамаларын едәуір жақсартады деп күтіледі.

Иерархиялық құрылымдалған SBMA–ZIF-8 гибридті мембрана тек SBMA немесе тек ZIF-8 бар жүйелермен салыстырғанда иондар мен бояғыштарды жоғары деңгейде бөлуге, өтімділіктің артуына және антифулинг қасиеттерінің күшеюіне мүмкіндік береді. Бұл әсер MOF-тың кеуекті құрылымы мен цвиттерионды гидратациялық қабаттың бірлескен ықпалына байланысты іске асады.

Қорғауға ұсынылған диссертацияның негізгі ережелері:

1. Цвиттериондық мономерлер алғаш рет 1,3-пропансултонның нуклеофильдік циклдық ашылуы арқылы синтезделіп, сульфобетаин топтарын тиімді енгізуге мүмкіндік берді. Бұл мономерлер кейін полимерленіп, төрт цвиттериондық полимер (pSBMAm, pSB2VP, pSB3VP және pSB4VP) алынды. Функционалдау химиясы бірдей болғанына қарамастан, полимерлердің молекулалық массалары едәуір әртүрлі болып шықты: pSB2VP үшін 35 810 Да, ал pSBMAm үшін 197 241 Да, бұл полимер өсімінде негізгі тізбек құрылымының шешуші рөлін көрсетеді.
2. Цвиттериондық полимерлердің термиялық қасиеттері бір-бірінен ерекшеленді, температуралық шыны күйге көшу температуралары pSBMAm үшін 276,52 °C-тан pSB4VP үшін 313,69 °C-қа дейін көтеріліп, тізбек қозғалысының біртіндеп шектелетінін көрсетті. pH-қа тәуелді TEM зерттеулері өздігінен жинақталуда айқын айырмашылықтарды көрсетті: pSBMAm ең үлкен және ең күрделі фракталдық немесе дендриттік наноқұрылымдарды түзсе, pSB2VP кішірек және аз таралған морфологияларды жасады.
3. SBMA–ZIF-8 гибридтік мембранасы таза судың ағынын 71,96 $L \cdot м^{-2} \cdot сағ^{-1}$ деңгейінде қамтамасыз етіп, Cd^{2+} (95,6%), Cu^{2+} (93,3%), Pb^{2+} (97,8%), метил сары (98,9%) және метилен көк (98,4%) үшін жоғары бөгету тиімділігін көрсетті, сонымен қатар он үздіксіз фильтрациялық цикл барысында ~93% тұрақтылықты сақтады.

Ғылыми нәтижелер:

1. 1,3-пропансултонның нуклеофильді сақина ашу реакциясы арқылы синтезделген сульфобетаин полимерлерінің сериясы үшін «құрылым – қасиет – өзін-өзі ұйымдасу» өзара байланысы анықталды. Функционалдық топтардың химиялық табиғаты (сызықтық, винилді және ароматты гетероциклді) полимерлердің термиялық қасиеттерін, молекулалық массаларын және наноқұрылымды өзін-өзі ұйымдасуын айқындайтыны көрсетілді. pSBMAm ең жоғары молекулалық массаға және сілтілік ортада ең дамыған фракталды/дендритті құрылымдарға ие болса, pSB4VP ең жоғары термиялық тұрақтылық көрсетті.
2. SBMA негізіндегі мембраналар үшін антифулинг механизмдерін, гидратациялық мінез-құлықты және өнімділік үрдістерін біріктіретін кешенді ғылыми тұжырымдама қалыптастырылды. SBMA-ның электрлік бейтараптығы, берік гидратациялық қабаты және стерикалық тебілу әсері әртүрлі интеграциялау тәсілдерінде мембраналардың ағын қалпына келуі, фулингке төзімділігі және иондық селективтілігін анықтайтыны көрсетілді.
3. Иерархиялық құрылымдалған SBMA–ZIF-8 гибридті мембраналары әзірленіп, цвиттерионды полимер мен металл–органикалық қаңқа арасындағы синергетикалық интерфейс дәлелденді. Гибридті құрылым судың тасымалдануын және селективті бөлінуін күшейтіп, 71,96 $л \cdot м^{-2} \cdot сағ^{-1}$ жоғары су ағынын, ауыр металл иондары мен бояғыштарды тиімді ұстап қалуды және көп циклді фильтрация кезінде шамамен 93% өнімділік тұрақтылығын қамтамасыз етті.

Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығы:

Бірінші шолу мақала — «Zwitterionic SBMA-Based Nanofiltration Membranes: Synthesis Techniques, Antifouling Mechanisms, and Future Perspectives » — мембраналық технологияларда сульфобетаин метакрилатының химиялық табиғатын, морфологиясын

және интеграциялау стратегияларын жүйелі түрде талдайды. Беткі жабын, беткі егу және физикалық араластыру әдістері аясында антифулинг механизмдерін, гидратациялық қабаттың мінез-құлқын және мембраналардың жұмыс сипаттамаларын біріктіре отырып, бұл шолу SBMA негізіндегі мембраналардың «құрылым – қасиет – өнімділік» өзара байланыстарын нақтылайды. Алынған тұжырымдар жоғары ағын қалпына келу қабілеті, фулингке төзімділік және иондық селективтілікке ие жаңа буын нанофильтрациялық материалдарды мақсатты түрде жобалауға бағыт береді, бұл қазіргі заманғы су тазарту және тұзсыздандыру жүйелері үшін аса маңызды.

Екінші мақала — «Preparation of Zwitterionic Sulfobetaines and Study of Their Thermal Properties and Nanostructured Self-Assembling Features» — әртүрлі функционалдық архитектураларға ие сульфобетаин негізіндегі полимерлерді синтездеу және сипаттаудың кешенді тәсілін ұсынады. Жұмыста сызықтық, винилді және ароматты гетероциклді топтарды модификациялау арқылы термиялық өтулерді, молекулалық массаларды және pH-қа сезімтал өзін-өзі ұйымдасу процестерін дәл басқаруға болатыны көрсетілген. Бұл нәтижелер нанокұрылымдық ұйымы реттелетін цвиттерионды полимерлерді жобалауға жаңа мүмкіндіктер ашып, мембраналық инженерия, коллоидтық тұрақтандыру және жетілдірілген жұмсақ заттар жүйелері үшін жоғары ғылыми және қолданбалы маңызға ие.

Үшінші мақала — «Zwitterion–MOF Functional Interface Enabling Robust Ion and Dye Rejection in Water Filtration» — иерархиялық құрылымдалған SBMA–ZIF-8 гибридті мембрананы әзірлеуді сипаттайды, онда полимер–металл-MOF арасындағы синергетикалық өзара әрекеттесулер арқылы фильтрация тиімділігі едәуір арттырылған. Гибридті архитектура судың тасымалдануын күшейтіп, цвиттерионды гидратациялық қабаттардың тұрақтылығын қамтамасыз етеді және тиімді молекулалық електеу арналарының қалыптасуына жағдай жасайды. Нәтижесінде ауыр металл иондары мен бояғыштарды жоғары деңгейде ұстап қалумен қатар, жоғары ағындылық пен ұзақ мерзімді жұмыс тұрақтылығы қамтамасыз етіледі. Бұл жаңалық таза су өндіру мен ағын суларды тазарту саласындағы жаһандық мәселелерді шешуге бағытталған жоғары өнімді мембраналық технологияларды дамыту үшін айрықша маңызға ие.

Жұмыстың теориялық және практикалық маңыздылығы.

Зерттеу теориялық тұрғыдан маңызды үлес қосады, өйткені ол сызықтық, винилдік және ароматтық гетероциклді цвиттериондық мономер құрылымдарының өзгерістері сульфобетаиндік полимерлердің термиялық тұрақтылығын, молекулалық масса бөлінісін және өздігінен жинақталу мінез-құлқын қалай басқаратынын көрсетеді. Сондай-ақ, жұмыс цвиттериондық мембраналық жүйелерде обрастауға төзімділік, гидратациялық қабат түзілу және иондық селективтілік сияқты негізгі механизмдерді жүйелендіреді, құрылым–қасиет–өнімділік арасындағы айқын байланыстарды орнатады. Сонымен қатар, зерттеу цвиттериондық функционалды топтардың мембраналық материалдарда суды тасымалдау мен селективті бөгет процестерін қалай жақсартатынын көрсетіп, полимерлердің гидратациясы, заряд нейтралдылығы және бөлу мінез-құлқы жөніндегі ғылыми түсінікті тереңдетеді.

Практикалық тұрғыдан алғанда, алынған нәтижелер су тазарту үшін тиімдірек және төзімді мембраналық материалдарды дамыту негізін ұсынады. Цвиттериондық полимерлердің көрсеткен антиобрастау қасиеттері, күшті гидратациялық әсерлері және тұрақты бөлшектеу өнімділігі нанофильтрация және ультрафильтрация процестерінде ағынды қалпына келтіруді жақсарту, обрастауды азайту және бөгету тиімділігін арттыру жолдарын қамтамасыз етеді. Бұл нәтижелер тұздан тазарту, тұрмыстық және өндірістік қалдық суларды тазарту және су ресурстарын қайта пайдалану салаларында келесі буын мембраналық жүйелерді құруға практикалық маңызға ие.

Жұмыстың мемлекеттік ғылыми бағдарламалар жоспарымен байланысы.

Бұл зерттеу Қазақстан Республикасының Ғылым және Жоғары Білім Министрлігі қаржыландырған AP13067633 «Амфифильді полибетаиндердің өзін-өзі ұйымдастыруы мен функционалдық қасиеттерін теориялық және эксперименттік зерттеу (2022-2024)» жобасы аясында жүзеге асырылды.

Жарияланымдар және автордың зерттеуге қосқан жеке үлесі.

Осы диссертацияның нәтижелері негізінде үш ғылыми жұмыс жарияланды, оның ішінде екі зерттеу мақаласы және бір шолу мақаласы бар. Сонымен қатар, бір мақала Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған журналда жарияланды. Бірінші мақала — “Zwitterionic SBMA-based Nanofiltration Membranes: Synthesis Techniques, Antifouling Mechanisms, and Future Perspectives” атты шолу мақаласы — Polymer журналында (Q2, 82% percentile, CiteScore 7.7) жарияланды. Екінші жариялаым — “Preparation of Zwitterionic Sulfobetaines and Study of Their Thermal Properties and Nanostructured Self-Assembling Features” — Nanomaterials журналында (Q2, 85% percentile, CiteScore 9.2) жарық көрді. Үшінші мақала — “Zwitterion–MOF Functional Interface Enabling Robust Ion and Dye Rejection in Water Filtration” — ACS Applied Materials & Interfaces журналында (Q1, 91% percentile, CiteScore 14.5) басылып шықты.

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. Бұл шолу мақаласында Аршын Жеңіс бірінші автор болып табылады. Оның үлесіне тұжырымдаманы қалыптастыру, формальды талдау, деректерді жүйелеу, мақаланың бастапқы нұсқасын жазу, сондай-ақ соңғы нұсқасын өңдеу және редакциялау жұмыстары жатады.
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. Бұл мақалада сульфобетаин мономерлерін синтездеу және оларды сипаттау нәтижелері ұсынылған. Аталған жұмыста Аршын Жеңіс екінші автор ретінде деректерді жинау, эксперименттік зерттеулер жүргізу, әдістемені әзірлеу, нәтижелерді растау, визуализациялау және мақаланың бастапқы нұсқасын жазуға үлес қосты.
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 Appl Mater Interfaces 2025, https://doi.org/10.1021/acsami.5c16282. Бұл мақалада цвиттерион–MOF негізіндегі гибридті мембраналық жүйені әзірлеу нәтижелері баяндалған. Аталған жұмыста Аршын Жеңіс бірінші автор ретінде әдістемені әзірлеуге, эксперименттік зерттеулер жүргізуге және мақаланың бастапқы нұсқасын жазуға жауапты болды.
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, бұл жұмыс цвиттерион-MOF негізінен тұратын гибридтік мембраналық жүйенің жасалуын баяндайды. Аршын Жеңіс бірінші автор ретінде методологияны, эксперименттік зерттеулерді жүргізуді және түпнұсқа мақаланы дайындауды басқарды..