АННОТАЦИЯ

«8D05301 – Химия» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) ғылыми дәрежесін алу үшін ұсынылған Қанжігітова Дананың «Өткізгіш полимерлер негізінде жаңа функционалды гибридті материалдарды әзірлеу» тақырыбындағы диссертациялық жұмысына

Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрінің 09.01.2023 жылғы № 7 бұйрығымен бекітілген ғылыми дәрежелерді беру қағидаларының 5-1-тармағының талаптарына сәйкес докторант жариялаған мақалалар топтамасы түрінде ұсынылған**.**

Зерттеудің өзектілігі. Көптеген қолдану мүмкіндіктерінің арқасында өткізгіш полимерлерге соңғы бірнеше онжылдықта үлкен назар аударылуда. Поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT), полипиррол (PPY), полианилин (PA) және политиофен (PT) сияқты өткізгіш полимерлердің электрлік, оптикалық және ерекше наноқұрылымдары үлкен қызығушылық тудыруда. Наноқұрылымды өткізгіш полимерлерді өздігінен құрастыру, фазаны бөлу, эмульсиялық полимерлеу және мицеллаларды айқастыру сияқты әдістерді қолдану арқылы сәтті алуға болады. Өткізгіш полимерлердің қызықты сипаттамалары наноқұрылымдардың кең ауқымын дамытуға әкелді және бұл құрылымдарды жасау үшін бірнеше синтетикалық әдістер қолданылды. Жақында жүргізілген зерттеулер өткізгіш полимерлі наноқұрылымдардың өлшемділігі олардың әртүрлі электрлік қасиеттерін реттеудің маңызды параметрі екенін көрсетті, бұл өткізгіш полимерлердің ашылуымен айқын болды. Екінші жағынан, 2D наноқабықшаларын өндіру әдістері тым күрделі немесе тым қымбат. Полимерлі тізбектердің электрлік және құрылымдық сипаттамалары дәстүрлі синтез әдістерімен жасалған кездейсоқ немесе ретсіз тізбек құрылымымен одан әрі шектеледі. Құрылымды құрайтын агенттердің, бейорганикалық матрицалардың және екі бағытты үздіксіз микроэмульсиялық жүйелердің жаңа үйлесімі біздің қолымыздағы материалдардың әртүрлілігін арттырып қана қоймайды, сонымен қатар наноқұрылымды жобалау бойынша негізгі білімімізге үлес қосады.

Зерттеудің мақсаты. Бұл зерттеудің негізгі мақсаты құрылымдық модификациялар көмегімен тоқ өткізгіштікті арттыру арқылы полимерлердің өткізгіштігінің негізгі ғылыми мәселелерін зерттеу болып табылады. Жұмыста қойылған мақсатқа бірнеше бағыт арқылы қол жеткізілді. Бірінші бағытта жаңа материалдарды синтездеу және сутегі газын анықтау үшін олардың құрылымы, морфологиясы және сезімталдық қасиеттері арасындағы байланыстарды анықтау қамтылды. Екінші бағыт – тотықтырғыштың мономерге қатынасының морфологияға әсерін көрсете отырып, екі бағытты үздіксіз жүйеде наноматериалдарды жасаудың инновациялық әдістерін әзірлеу. Сонымен қатар, зерттеу реттелген полимер тізбектері арасындағы байланысты түсіну үшін бейорганикалық матрицаны пайдалана отырып ұйымдастырылған өткізгіш полимерлі тізбектерді жасауға, заряд тасымалдаушысының қозғалғыштығын жақсартуға және сутегі газын сезіну мүмкіндіктерін жақсартуға бағытталды. Үшінші бағыт - нанобөлшектер, тостаған пішінді және 2D қабықшалар сияқты әртүрлі өткізгіш полимер құрылымдарын жасау үшін құрылымды бағыттаушы агентпен манипуляциялау болып табылды.

Осы мақсатқа жету келесі міндеттерді шешуді қамтиды:

1. Өткізгіш полимер құрылымдарының құрылымы мен қасиеттеріне төрт түрлі қос бағытты үздіксіз реакторлардың, әсіресе таза, иондық емес, катиондық және аниондық интерфейстердің әсерін зерттеу. 3D полипирролды (PPY) және олардың композиттерін белгілі бір байланыстырғыштарды қос бағытты үздіксіз реакторлардың жүйесіне қосу арқылы жасау.

2. Композиттерді өткізгіш полимер/V_2O_5 интеркаляция және құрастыру әдістерімен синтездеу. Сонымен қатар, допингтің өткізгіш полимерлі композиттің құрылымдық

қасиеттеріне әсерін зерттеу және допингтің өткізгіш полимерлі композиттің құрылымдық сипаттамаларына әсерін зерттеу. Жоғарыда аталған өндірілген материалдардың құрылымы/морфологиясы мен сенсорлық қасиеттері арасындағы байланысты түсініп, заряд тасымалдаушылардың қозғалғыштығы мен сутекті анықтау тиімділігі арасындағы байланысты табу.

3. 3,3'-(октан-1,8-диилбис(окси))дианилин (3ар-С8), мономер-анилин туындысы, екі бағытты үздіксіз микроэмульсиялық жүйелер әдісімен синтездеу және алынған өткізгіш полимерге допингтің әсерін зерттеу.

Зерттеу нысаны. Өткізгіш полимерлер мен V_2O_5 матрицасына, өткізгіш полимерлер мономерлеріне және модификацияланған функционалды мономерлерге және олардың полимерлеріне негізделген гибридті композициялық материалдар.

Зерттеу әдістері. Зерттеуде полимерлердің пішіні мен сипаттамаларын бақылау үшін тотықтырғыш-мономер қатынасын манипуляциялауды қамтитын фазааралық полимерлеу әдістері қолданылды. Сонымен қатар, материалдардың кешенді сипаттамасы, сканерлеуші электронды микроскопия (SEM), трансмиссиялық электронды микроскопия (TEM), рентгендік дифракция (XRD), рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (XPS), конфокальды микроскопия, энергетикалық дисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDS) және төрт нүктелі зонд сияқты озық әдістерді қолдануды қамтиды. Синтез процестері р-толуолсульфон қышқылы сияқты құрылымды басқаратын агенттерді стратегиялық қолдану арқылы жеке наноқұрылымдарды құру үшін қолданылды.

Зерттеу гипотезасы:

1. Екі бағытты үздіксіз микроэмульсиялық жүйені пайдалану 2D және 3D өткізгіш полимерлер мен нанокомпозиттердің стратегиялық синтезін қамтамасыз етеді. Бұл жүйе өткізгіш полимерлі материалдардың морфологиясы мен электрлік қасиеттерін бақылаудың жоғары деңгейін көрсетеді. Жүйенің табиғаты, қалыңдығы, мономер/тотықтырғыш қатынасы және допинг деңгейі сияқты интерфейстерді басқару маңызды болады деп күтілуде. Сонымен қатар, арнайы жасалған байланыстырғыштарды пайдалану және нанокомпозиттер өндірісінде арнайы компоненттерді енгізу алынған өткізгіш полимерлі материалдардың сипаттамаларын жақсартуға мүмкіндік береді.

2. Ванадий пентаоксиді мен полипирролдың гибридті жұқа қабықшаларына р-толуолсульфон қышқылын (p-TS) қосу, сутегі газына сезімталдығын жақсартады. Мұндай жақсартуды композиттердің реттелген құрылымымен, сондай-ақ заряд тасымалдаушылардың қозғалғыштығының жоғарылауымен түсіндіруге болады.

3. Екі бағытты үздіксіз микроэмульсиялық реактор полианилин негізіндегі наноматериалдардың синтезін басқарады және өткізгіш полимерлердің әртүрлі наноқұрылымдарын (мысалы, тостаған, қуыс 2D қабықшалар), сондай-ақ мономерлер мен тотықтырғыштардың концентрациясы, қоспаның табиғаты және интерфейстегі екі бағытты үздіксіз жұқа қабаттардың табиғаты сияқты негізгі факторларды құруды ұсынады және өткізгіш полимер құрылымдарын басқаруға әсер етеді деп күтілуде.

Қорғауға ұсынылған диссертацияның негізгі ережелері:

1. Өндірілген таза интерфейсті реактор жүйелері (DCM жүйесі) фазааралық тосқауылдың болмауына және легирлеуші қоспалардың полимер матрицасына оңай ауысуына байланысты жоғары электр өткізгіштігін (219 S/cm) көрсетті.
2. Ванадий пентоксиді (V_2O_5) мен полипирролға (PPY) р-толуолсульф қышқылын (p-TS) қосу композиттердің реттелген құрылымын қалыптастыруға және заряд тасымалдаушылардың қозғалғыштығын 4,76 cm^2/Vs -ден 14 cm^2/Vs -ге дейін арттыруға мүмкіндік береді, ал сутегі газының реакциясы 7,88% - дан 32,43% - ға дейін өсті.
3. Екі бағытты үздіксіз жүйені пайдалана отырып, полианилин туындыларының әртүрлі наноқұрылымдарын (нано қуыс сфералар, нанобөлшектер және

нанотостақтар) алу әдісі олардың морфологиясы мен пішінін нанобөлшектен жабысқақ қабықша құрылымдарына дейін бақылауға мүмкіндік береді.

Ғылыми нәтижелер:

1. Алғаш рет 2D және 3D өткізгіш полимерлер мен олардың нанокомпозиттерін жобалаудың әмбебап, қарапайым және масштабталатын синтетикалық әдістемесі жасалды. Бұл зерттеу тәсілі төрт түрлі реакторларға таза, иондық емес, катиондық және аниондық интерфейстерге негізделген. Интерфейстегі таза екі бағытты үздіксіз жүйелерді қолдана отырып жасалған 2D наноқабықшалары үшін алынған өткізгіштік төрт түрлі жүйенің ішіндегі ең жоғарысы болды және 2D қабықшаларының өткізгіш полимерлері үшін әдебиетте көрсетілген мәндерден әлдеқайда жоғары болды. PPY 2D наноқабықшалары үшін алынған оңтайлы тоқ өткізгіштік 219 S/cm болып, осы уақытқа дейін жарияланған ең жоғары мән болып есептелінеді. 3D PPY материалдары реактордың екі бағытты үздіксіз жүйесінде бірегей байланыстырғыштарды қолдану арқылы сәтті әзірленді. Нанокомпозит дисперсті фазаның функционалды компоненттерін мономерлер мен байланыстырғыштардың қосу арқылы жасалды. Ұсынылған әдіс жақсартылған өткізгіштігі бар полимерлерді және олардың 2D, 3D және масштабтау мүмкіндіктері бар нанокомпозиттерін жасауға жол ашуы мүмкін.

2. Бірегей жоғары өнімді H_2 сенсоры VOH-PPY гибридті жұқа қабықшасының p-TS допингімен сәтті шығарылды. Микроқұрылымдық зерттеулер p-TS болуы тор қашықтығының ұлғаюымен PPY тізбектерінің айтарлықтай құрылымдық өзгерістері мен кеңеюін тудыратынын, композиттің бетінің ауданын ұлғайтатынын және оның газды анықтау өнімділігін жақсартатынын көрсетті. Сонымен қатар, p-TS-ті VOH-PPY қабыршақтарында допинг қоспа ретінде әрекет ете алады, заряд қозғалысына төзімділікті төмендетеді және зарядтардың өткізгіштігі мен қозғалғыштығын қамтамасыз етеді. Азот ортасындағы сутегі мөлшері миллионға 5-тен 250 бөлікке дейін болатын концентрациясын, p-TS допингі қосылу арқылы, жауап беру уақыты мен сезімталдығын 88 секундта 8% - дан 43 секундта 32% - ға дейін арттырылды. Газ сенсоры тасымалдаушының жоғары концентрациясында сутегі газының төмен концентрациясын анықтай алады.

3. Қуыс сфералар, нанотостақтар және олардан құралған 2D қабықшалар, 3D және олардың композиттері сияқты әртүрлі өткізгіш полимерлі наноқұрылымдарды жасау үшін қарапайым синтез әдісі жасалынды. Анилин туындысының мономерін полимерлеу кезінде реакция жағдайларының өзгеруі (pH, мономер мен тотықтырғыштың концентрациясы, p-TS концентрациясы) жоғарыда көрсетілген наноқұрылымдардың пайда болуына әкелді, фазааралық полимерлеу және өзін-өзі құрастыру әдістерін қолдана отырып, өткізгіш полимерлердің әртүрлі наноқұрылымдарын алу үшін негіз ретінде микроэмульсиялық екі бағытты үздіксіз реактор қолданылды. Интерфейстің жұқа қабатының үлгісін жасау әдісі қуыс сфералық және екі өлшемді қабыршақ наноқұрылымдарын жасау үшін оңтайландырылды. Бұл гекондардың саусақтарының жабысқақтығымен салыстыруға болатын адгезиясы (шамамен 8 $Н/см^2$) болатын алғашқы өткізгіш полимерлі материал болып табылады.

Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығы:

"Strategic Synthesis of 2D and 3D Conducting Polymers and Derived Nanocomposites" атты бірінші мақалада өткізгіш полимерлі наноқұрылымдарды өндіру үшін екі бағытты үздіксіз микроэмульсиялық жүйелерді пайдалану, фазааралық полимерленуден ерекшеленетін инновациялық және масштабталатын технология болып табылады. Тотықтырғыш пен мономердің арақатынасын реттеу арқылы құрылымды манипуляциялау, өткізгіш полимерлі наноқұрылымдардың сипаттамаларын өзгертуге мүмкіндік береді, бұл олардың электроника, сенсорлар және материалдарды зерттеу саласында потенциалды пайдалану мүмкіндіктерін ашады.

"P-Toluenesulfonic acid doped vanadium pentoxide/polypyrrole for highly sensitive hydrogen sensor" деп аталатын екінші мақалада нәтижелер сутегі газының аз мөлшерін анықтай алатын жоғары сезімтал өткізгіш полимер сенсорын жасаудың жаңа және

қарапайым әдісін ұсынылды. Гибридті жұқа қабыршақтарды өндіру кезінде p-TS қосу арқылы жылдам жауап беру және қалпына келтіру уақытымен сенсорлық қабілеттері жақсарылды. Алынған материал сутекті потенциалды энергия көзі ретінде қарастырған кезде, газды анықтау технологиялары саласында өте маңызды болып табылады. Композиттердің жақсы ұйымдастырылған орналасуы, қозғалыс пен заряд тасымалдаушылардың көптігімен бірге сутегі газын анықтаудың ерекше сипаттамаларын ұсынады. Және қолданудың кең ауқымы үшін тиімді және дәл газ сенсорларын әзірлеуге айтарлықтай потенциалға ие.

"Controlled Synthesis of Polyaniline-based Nanomaterials with Self-assembly and Interface-Manipulation" атты үшінші мақала өздігінен құрастыру және интерфейсті өзгерту әдістері арқылы полианилин негізіндегі наноматериалдарды дәл құрудың жаңа әдісін ұсынады. Бұл әдіс наноқұрылымдар, нанобөлшектер, қуыс сфералық нанобөлшектер және жабысқақ наноқабыршақтар сияқты өткізгіш полимерлерден тұратын әртүрлі наноқұрылымдарды жасау үшін бірегей құрылымды қамтамасыз етеді. Қуыс нанобөлшектерден екі өлшемді қабыршаққа дейін алынған әртүрлі наноқұрылымдар морфологияны ерекше бақылауды көрсетеді. Жаңа наноқұрылымдар дәрі-дәрмектерді жеткізу, энергияны сақтау және жабысқақ материалдар жасау сияқты көптеген өнеркәсіптік қолданбалар үшін айтарлықтай потенциалға ие.

Жұмыстың теориялық және практикалық маңыздылығы. Зерттеудің теориялық маңызы бар, өйткені өткізгіш полимерлер және олардың наноқұрылымдарының архитектурасы туралы іргелі білімді дамытуға ықпал етеді. Наноқұрылымды материалдар өткізгіштігін жақсартып, тиімді электронды құрылғылардың дамуына мүмкіндік беретін келесі буын электронды компоненттеріне жол аша алады. Өткізгіш полимерлі композиттерді қолдану, әсіресе сутегі газын өлшеу үшін, қоршаған ортаны бақылау, денсаулық сақтау және өнеркәсіптік қауіпсіздікті қоса алғанда, әртүрлі қосымшалар үшін күрделі және жылдам жауап беретін сенсорлық технологияларды жасауға көмектеседі. Бұл материалдар энергияны сақтау сыйымдылығын, зарядтау/разряд жылдамдығын жақсартуға және батареялардың қызмет ету мерзімін ұзартуға мүмкіндік береді, осылайша энергияны сақтаудың экологиялық таза және тиімді әдістерін дамытуға ықпал етеді.

Жұмыстың мемлекеттік ғылыми бағдарламалар жоспарымен байланысы. Бұл жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің No.AP09258910, "Multifunctional Desulfurization Polymer Nanocomposites" жобасы бойынша қаржылай қолдауына ие болды. Сонымен қатар, Назарбаев Университетінің Faculty Development Competitive Research Grant аясында ref. no. 021220FD4551, "Crosslinked 3D Nanoporous Conducting Polymer Materials via Bicontinuous Microemulsion-based Approach" жобасы аясында жасалынды.

Жарияланымдар және автордың зерттеуге қосқан жеке үлесі. Үш ғылыми мақала жарияланды. "2D және 3D Conducting Polymers and Derived Nanocomposites" атты алғашқы мақала импакт-факторы 32 және Q1 болатын Advanced Materials журналында жарияланды. "p-Toluenesulfonic acid doped Vanadium Pentoxide/polypyrrole for highly sensitive hydrogen sensor" атты екінші мақала импакт-факторы 20 және Q1 болатын Advanced Composites and Hybrid Materials журналында жарияланды. "Controlled Synthesis of Polyaniline-based Nanomaterials with Self-assembly and Interface-Manipulation" атты үшінші мақала импакт-факторы 3,9 және Q1 болатын ACS Langmuir журналында жарияланды. Бұл ретте үш жұмыстың екеуінде докторант Дана Қанжігітова бірінші автор болып табылады.

M. Abutalip, G. Zhigerbayeva, **D. Kanzhigitova**, P. Askar, Y. Yeszhan, T. T. Pham, S. Adilov, R. Luque, N. Nuraje, Strategic Synthesis of 2D and 3D Conducting Polymers and Derived Nanocomposites. Adv. Mater. 2023, 35, 2208864. https://doi.org/10.1002/adma.202208864 Advanced Materials импакт-факторы 32, Q1 және ең жоғары процентилі 99% құрайды, бұл оны өз саласындағы ең жақсы журналдардың 1% қатарына қосады. Қанжігітова осы жұмыстың бірлескен авторы. Докторант өткізгіш полимерлерді синтездеу үшін беттік белсенді заттар қосылмаған микроэмульсия деп аталатын озық синтез әдісін қолданды.

Сонымен қатар, ол композитті көміртегі нүктелерін (s doped carbon dots) қосу арқылы жасады.

Kanzhigitova, D., Askar, P., Tapkharov, A. et al. p-Toluenesulfonic acid doped vanadium pentoxide/polypyrrole film for highly sensitive hydrogen sensor. Adv Compos Hybrid Mater 6, 218 (2023). https://doi.org/10.1007/s42114-023-00796-0. Advanced composites and hybrid materials импакт-факторы 20, Q1 және ең жоғары процентилі 97% құрайды. Бұл жұмыста докторант бірінші автор.

Дана Қанжігітова эксперименттік базаны әзірлеп, композициялық материалдардың синтезін жасады. Сонымен қатар, зерттеуші, материалдың сипаттамалары туралы жиналған деректерді мұқият талдады, нәтижелерді түсіндірді және қорытындылады, алынған эксперименттік нәтижелер туралы пікірталастарға қатысты.

Dana Kanzhigitova, Munziya Abutalip, Faisal Nazir, Magzhan Amze, Perizat Askar, Yelriza Yeszhan, Tri Thanh Pham, Raikhan Rakhmetullayeva, Salimgerey Adilov, Nurxat Nuraje. Controlled Synthesis of Polyaniline-based Nanomaterials with Self-assembly and Interface-Manipulation. Langmuir 2024 https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c03167. ACS Langmuir журналы импакт-факторы 3,9, Q1 және ең жоғары процентилі 83% құрайды. Докторант осы мақаланың бірінші авторы және эксперименттердің идеясы мен дизайнына, деректерді жинауға, талдауға және түсіндіруге, сондай-ақ қолжазбаны зияткерлік мазмұн тұрғысынан құрастыруға және өңдеуге айтарлықтай үлес қосты.