

ӘОЖ.577.678.541.186.18

БІРТЕКТІ НЕМЕСЕ ӘРТЕКТІ ФУНКЦИОНАЛДЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТТЕРДІҢ КЕЙБІР ФИЗИКАЛЫҚ ЖӘНЕ КОЛЛОИДТЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

А. Асанов, Э.К. Аубакирова

М.Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті, Тараз, Қазақстан.

Функционал топтарының біртектілігі немесе әртектілігі, сондай-ақ, орналасуымен тығыздығы, диссоциациялану дәрежесімен ерекшеленуші ПЭ үлгілерінің кейбір физикалық, коллоидты-химиялық қасиеттері ерітінді концентрациясына, рН көрсеткішіне қарап зерттеліп, олар арасындағы ұқсастықтар, айырмашылықтар заңдылықтарының келіп шығу себептерімен салдарлары макромолекуланың конформациялық күйіне әсер етуші қарсы және леспе иондарының түрлеріне, табиғатына, мөлшеріне байланысты болатындығы анықталды.

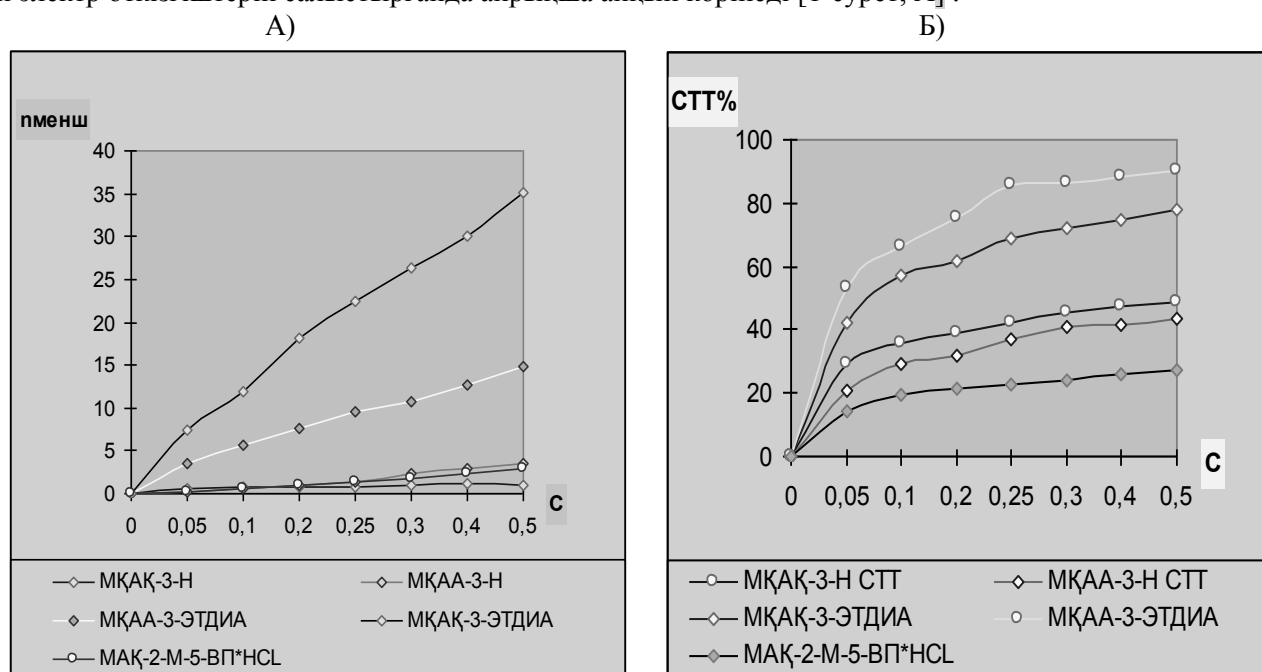
Суда еритін полимерлердің соның ішінде біртекті немесе әртекті функционалды тобы бар полиэлектролиттік түрлерінің теориялық және тәжірибелік тұрғыдан алғанда аса маңызды қасиеті дисперстік жүйелермен өзара әрекеттесу қабілет көрсетуі, әсіресе эрозияланған топырақтың құрылымдық құрамын жақсартуы болып табылады /1, 2/. Өйткені соңғы жылдары өндірістің, шаруашылықтың қарқынды дамуы себепті кең орын алып отырған топырақтың эрозиялану – құрылымсыздану үдерісінің күшеюі салдарынан қоршаған ортаға, яғни аэро, гидро экологиялық залалды әсер артуымен бірге өнімділігінің күрт кемуі айқын байқалып келеді /3/. Соған байланысты соңғы жылдары топырақтың эрозиясын болдырмау немесе эрозияланған топырақтың құрылымдық құрамын жақсарту әлемдік түйінді мәселелердің біріне айналды. Бұл түйінді мәселені шешудің аса тиімді жолдарынан болып есептелетіні полиэлектролиттер [ПЭ] қатысында топырақтың құрылымдық құрамын қажетті жағдайда сақтау немесе құрылымсызданған топырақтың құрылымдық құрамын қайта қалпына келтіру екенін ғылыми тәжірибелік зерттеулер нәтижелері көрсетіп отыр /4/. Себебі бұл әдіс-тәсілдің қолданылуы технологиялық тұрғыдан қарапайым әрі жылдам болуымен бірқатарда пайдаланылатын ПЭ-дің өте аз мөлшерде қажет ететіндігі экологиялық залалсыз, экономикалық тиімділігін қамтамасыз етеді. Бірақ ПЭ-дің құрылымдаушы қасиеті негізінен макромолекуласының тізбегін түзуші буындардың мольдік арақатынасына, осы буындардың құрамындағы функционал топтардың орналасу тәртібіне, табиғатына, яғни қарсы немесе леспе иондарының түріне, сонымен қатар функционал топтардың біртектілігі мен әртектілігіне де байланысты болады. Дегенмен, Қазақстан Республикасында жоғары құрылымдаушы қасиеті бар мұндай ПЭ түрлері өндірістік жағдайда шығарылмайды. Оның басты себептерінің бірі осы бағыттағы ғылыми тәжірибелік зерттеулердің қажетті, жүйелі деңгейде жүргізілмеуімен бір қатарда ПЭ-ді алу үшін керекті бастапқы зат ретінде пайдаланылатын химиялық қосылыстардың жеткіліксіздігі.

Соған байланысты бұл жұмыста зертханалық қарапайым әдіс-тәсілмен өндірістік жағдайда шығарылатын химиялық қосылыстарды пайдаланып, құрамында қарсы иондарымен ерекшеленуші біртекті немесе әртекті функционалды тобы бар ПЭ үлгілері алынып, олардың ғылыми теориялық және тәжірибелік тұрғыдан үлкен маңызға ие болған, физикалық қасиеттері және топырақты құрылымдаушы қабілеті зерттеліп, олардың арасындағы байланыстарды анықтаушы заңдылықтарды табудың бірге, оның келіп шығу себеп–салдарларын түсіндіру жолдары қарастырылды. Өйткені бұл заңдылықтардың келіп шығу себеп–салдарларын білу ПЭ-ді мақсатты, бағытты түрде синтездеу және қасиеттерін жоспарлы түрде реттеуге негіз бола алады.

Сондықтан бір буынның өзінде цис- күйінде орналасқан диссоциациялану дәрежесімен ерекшеленуші белсенді екі карбоксид функционалды тобы бар малейн қышқылын [МК] буынның құрамында бір белсенді карбоксид тобы бар акрил қышқылымен [АК] немесе буынның құрамында бір амид функционалды тобы болған акриламидпен [АА] алдын ала анықталған / 5/ оңтайлы [1,0:4,0] мольдік ара қатынаста, сулы ортада бастапқы рН көрсеткішінде реакцияны бастап беруші калий персульфатының $[K_2S_2O_8]$ қатысында сополимерлеу арқылы теріс зарядты біртекті карбоксид функционалды тобы бар полиэлектролит МҚАҚ -3-Н және карбоксид тобымен бірқатарда әлсіз ионданушы амид функционалды тобы бар МҚАА-3-Н алынып, осы ПЭ-ді органикалық аминдер сыныбына кіруші этилендиаминнің [ЭТДИА] сулы ерітіндісін қосып, рН=8,0-8,5 дейін бейтараптау арқылы МҚАҚ-3-ЭТДИА және МҚАА-3-ЭТДИА түріндегі үлгілері дайындалды. Сонымен бірге теріс зарядты бір карбоксид функционалды тобы бар метакрил қышқылын [МАК] буынның

құрамында оң зарядты амин функционалды тобы бар 2-метил-5-венил перидин гидрохлоридімен [2-М-5-ВП;HCL] [1,0:1,0] мольдік арақатынасында сополимерлеу әдісі арқылы МАҚ:2-М-5-ВП*HCL деп шартты түрде белгіленген әртекті функционалды тобы бар ПЭ үлгісі де алынды. Көрсетілген әдіс-тәсілдермен алынған макро тізбегінің құрамындағы функционал топтарының заряд белгілерімен және біртекті немесе әртектілігімен, сондай-ақ қарсы иондарының түрлерімен ерекшеленуші ПЭ-дің кейбір физикалық, коллоидты-химиялық қасиеттерінің ерітінді концентрациясымен рН көрсеткішіне қарап өзгеруін салыстырмалы түрде зерттеу жүргізілді.

Өткізілген тәжірибе нәтижелері ПЭ үлгілерінің меншікті тұтқырлығы $[\eta]_{\text{менш}}$ концентрация өсуімен артып баратынын көрсетеді [сурет-1,А]. Бірақ ПЭ-дің меншікті тұтқырлығының $[\eta]_{\text{менш}}$ концентрацияға қарап өзгеруі бір-бірінен айтарлықтай ерекшеленеді. Бұл ерекшеліктер негізінен макромолекуланы құраушы буындардың функционал топтарының біртектілігімен және әртектілігімен, сондай-ақ қарсы иондарының түрлерімен байланысты. Ал келтірілген тұтқырлықтың $[\eta]_{\text{келт}}$ керісінше, ерітінді концентрациясы өсуімен кеміп баратыны байқалды. Осындай заңдылықты меншікті электр өткізгіштік $[\chi]_{\text{менш}}$ пен келтірілген электр өткізгіштігінің $[\chi]_{\text{келт}}$ сандық мәндерінің ерітінді концентрациясына қарап өзгеруін сараптағанда да көру қиын емес. Бұл ұқсастықтың келіп шығуына себепші, ерітінді концентрациясының азаюымен өзгеретін ион күшімен байланысты. Оған әдебиетте келтірілген/6/ теңдеулер арқылы есептеліп табылған макромолекуланың өзгеру дәрежесі $[K_{\text{мод}}]$ және электр тогын өткізу қабілетінің $[K_{\text{эток}}]$ өзгеруін сипаттаушы сандық мәндерді салыстыру арқылы көз жеткізу мүмкін. Өйткені ерітінді концентрациясы кемуімен туындайтын ион күшінің азаюы макротізбектің бойында орналасқан функционал топтардың диссоциациялануына оңтайлы жағдай тудыратындығы салдарынан макротізбек бойында ионданған еркін функционал топтардың көбеюін келтіріп шығарады. Сол себепті макромолекула салыстырмалы түрде алғанда оралған конформациялық пішіннен жазылған конформациялық күйге өтеді, соған байланысты келтірілген электр өткізгіштік $[\chi]_{\text{келт}}$ артып, сәйкесінше келтірілген тұтқырлықтың $[\eta]_{\text{келт}}$ өсуіне жағдай туындайды. Бірақ молекулалық массасы, макротізбек бойындағы буындардың мольдік арақатынасы бір-біріне тең болған ПЭ үлгілерінің бірдей концентрациядағы тұтқырлығы $[\eta]$ мен электр өткізгіштігі арасында айтарлықтай айырмашылықтар бар екенін көру қиын емес. Мұндай айырмашылықтар ПЭ макромолекуласының буындарының құрамына кіруші функционал топтардың табиғаты біртекті болып келетін МҚАҚ-3-Н және МҚАҚ-3-ЭТДИА үлгілерінің тұтқырлықтары $[\eta]$ мен электр өткізгіштерін салыстырғанда айрықша айқын көрінеді [1-сурет, А].



1-сурет. Полиэлектролит үлгілерінің меншікті тұтқырлығы (А) мен топырақтың суға төзімді түйіршіктелген (Б) мөлшерінің ерітінді концентрациясына [г/дл] қарап өзгеруі

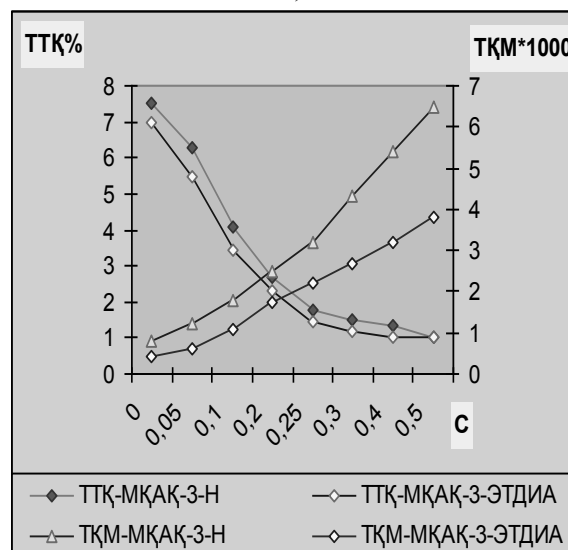
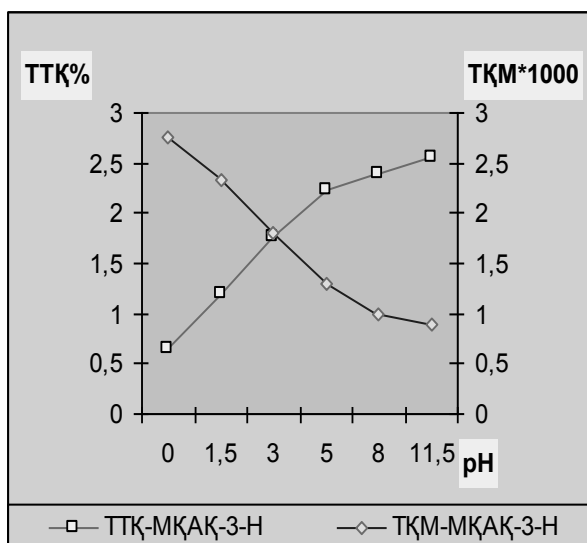
Бұл айырмашылықтар негізінен функционал топтардың табиғатымен және олардың қарсы иондарымен байланысты өзгерістерден келіп шығады. Өйткені ПЭ үлгілері зерттелген концентрация аралығында өзінің гомоген ерітінді күйін сақтап қалады, оған ерітіндінің оптикалық тығыздығының

[Д] нолге немесе соған жақын сандық мәнге ие болатындығы дәлел. Ал ерітіндінің рН көрсеткіші концентрациямен карбоксид және амин функционал топтарының қарсы иондарының түріне қарап белгілі заңдылыққа сай өзгереді.

Полиэлектролит үлгілерінің физикалық қасиеттері арасындағы ерекшеліктерді бірдей концентрациядағы ерітінділерінің рН көрсеткішінің өзгеруіне қарап тұтқырлығын $[\eta]$, электр өткізгіштігін, оптикалық тығыздығын [Д] зерттегенде де байқауға болады. Бұл ерекшеліктерді функционал топтарының табиғаты біртекті МҚАҚ-3-Н және соған жақын болып келетін МҚАА-3-Н полиэлектролиттерінің тұтқырлығының $[\eta]$, электр өткізгіштігінің және оптикалық тығыздығының [Д] ерітінді рН көрсеткішіне қарап өзгеруін зерттегенде көру қиын емес. Негізінен бұл ПЭ үлгілерінің тұтқырлығы $[\eta]$ бейтарап, әлсіз қышқылды немесе сілтілік ортада ең көп, ал электр өткізгіштігі ең аз сандық мәндерге ие болса, иондық күші жоғары өте сілтілі, әсіресе қышқылды рН ортада тұтқырлық $[\eta]$ ең кем сандық мәндерге тең болғанымен, ерітіндінің гомогендік күйі сақталынады. Функционал топтары әртекті болып келетін МАҚ-2-М-5-ВП*HCL полиэлектролит үлгісінің тұтқырлығы $[\eta]$ ерітіндінің рН көрсеткішімен иондық күшіне қарап, МҚАҚ-3-Н және МҚАА-3-Н полиэлектролит үлгілерімен салыстырғанда өте күрделі заңдылықпен өзгереді. Яғни әлсіз ион күшімен, қышқылдық немесе сілтілік ортада тұтқырлықтың $[\eta]$ сандық мәні жоғары болса, бейтарап, сондай-ақ күшті ион күшімен қышқылды, сілтілі ортада тұтқырлықтың $[\eta]$ өте төмен болатыны байқалды. Сонымен бірге бейтарап рН ортада ерітіндінің оптикалық тығыздығы [Д] біршама жоғары болады. Мұндай күрделі өзгерістер макромолекула тізбегінің бойында орналасқан әртас зарядты функционал топтардың бір-біріне көрсететін әсерлерінің салдарынан туындайды. Бұл байқалған ерекшеліктер ПЭ функционал топтарының біртектілігі немесе әртектілігімен, қарсы иондарының түрлерімен, рН көрсеткішіне және ион күшіне қарап өзгертін макромолекуланың конформациялық күйімен байланысты екендігін берілген тендеу арқылы [7] есептеліп табылған макромолекуланың өзгеру дәрежесі $[K_{\text{мод}}]$ мен электр тогын өткізу қабілетін $[K_{\text{эток}}]$ сипаттаушы сандық мәндер айқын көрсетеді.

А)

Б)



2-сурет. Полиэлектролит үлгілерінің ТТҚ-сы және ТҚМ-і сандық мәндерінің ерітінді концентрациясы мен рН көрсеткішіне байланысты өзгеруі

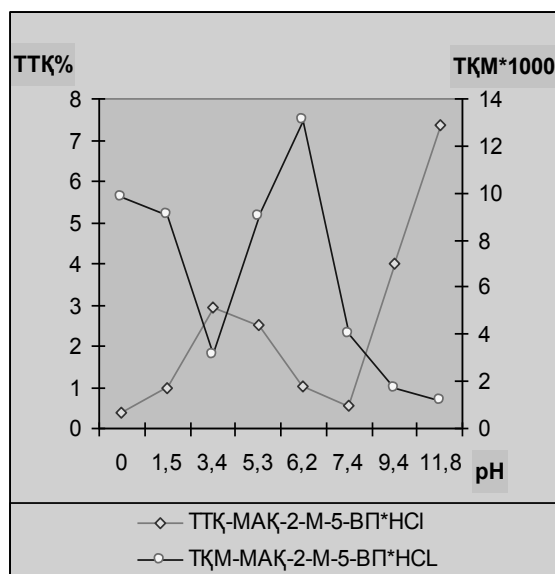
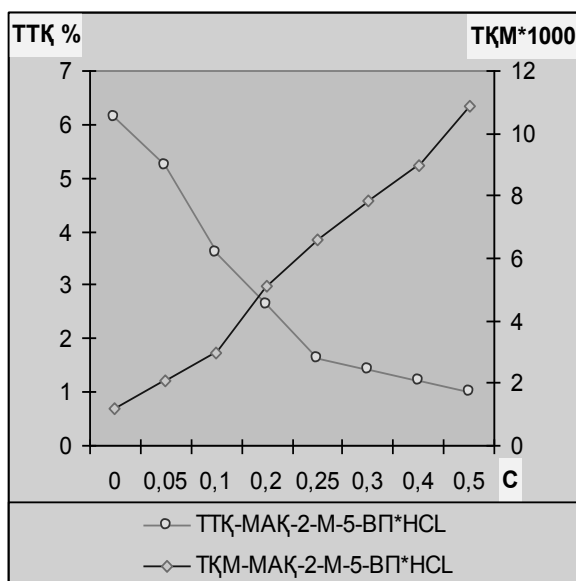
Зерттелген ПЭ үлгілерінің функционал топтары мен қарсы иондарының түрлері ерітінді концентрациясы, рН көрсеткіші тек олардың физикалық қасиеттеріне ғана емес, осы ПЭ-дің құрылымсызданған топырақтың құрылымдық құрамын өзгерту қабілетіне де әсер етеді. Ол құрылымсыз топырақтың суға төзімді түйіршіктелген [СТТ] мөлшерінің қосылған ерітінді концентрациясына қарап өзгертін сандық мәндерді сараптағанда анық көрінеді. Негізінен қосылған ПЭ-дің ерітінділерінің концентрациясы өскен сайын топырақтың СТТ мөлшері де көбейеді [сурет-1,Б]. Бірақ СТТ-ның қосылған ПЭ концентрациясына қарап өсуі бастапқыда пропорционалды түрде артып барса, ерітінді концентрациясы одан ары өскенде бұл үдерістің баяулайтынын көру қиын емес.

Бұл құбылыс ерітінді концентрациясының өзгеруімен байланысты болатын макромолекуланың конформациялық күйінен келіп шығатын өзгерістер салдарынан болады. Өйткені ерітінді

концентрациясы артқан сайын, ПЭ функционал топтарының ішкі және молекула аралық өзара әрекеттесу үдерісі орын алатындықтан құрылымдаушы қабілеті біршама төмендейді. Мұның себебі ерітінді концентрациясы артуымен жалпы ион күші өседі, соның салдарынан функционал топтардың диссоциациялануы азаяды, соған сәйкес макромолекула салыстырмалы түрде алғанда жазылған пішіннен оралған күйге өтеді. Нәтижеде топырақтың майда бөлшектерімен әрекеттесіп байланыс түзетін еркін белсенді функционал топтар азаяды. Мұны МҚАҚ-3-Н, МҚАА-3-Н әсіресе, МАҚ-2-М-5-ВП*HCL үлгілерінің құрылымдаушы қабілетінің ерітінді концентрациясына қарап өзгеруін сараптағанда ерекше байқауға болады. Бірақ МҚАҚ-3-ЭТДИА әсіресе МҚАА-3-ЭТДИА үлгілерінің макромолекуласының құрамындағы буындарының мольдік арақатынасы мен функционал топтарының түрлері бірдей болған МҚАҚ-3-Н, МҚАА-3-Н үлгілерімен салыстырғанда түйіршік тұзу қабілетінің ТТҚ] жоғары болуы олардың карбоксид функционалды тобындағы қарсы ионның табиғатымен байланысты. Сонымен қатар МҚАА-3-ЭТДИА полиэлектrolит үлгісінің МҚАҚ-3-ЭТДИА полиэлектrolит үлгісіне қарағанда да жоғары құрылымдаушы қасиет көрсету себебі, макротізбектің бойында теріс зарядты карбоксид функционалды тобынан басқа топырақтың майда бөлшектерімен әрекеттесу қабілеті күштірек әлсіз оң зарядталған амид функционалды тобының болуынан келіп шығады. Өйткені МҚАҚ-3-ЭТДИА полиэлектrolит үлгісінің топырақты құрылымдаушы қасиетінің МҚАА-3-ЭТДИА полиэлектrolит үлгісімен салыстырғанда кем болуы макроионының теріс зарядтылығы күшті болуы салдарынан, аттас зарядты топырақ майда бөлшектерімен әрекеттесіп байланыс тұзу қабілеті біршама төмендейді. Бұған МҚАА-3-ЭТДИА мен МҚАҚ-3-ЭТДИА полиэлектrolитінің түйіршік тұзу қабілеті [ТТҚ] және бірдей массалы топырақтың майда бөлшектерін түйіршіктеуге қажетті мөлшердің [ТҚМ] сандық мәндерін сараптау арқылы көз жеткізуге болады [сурет-2;А]. Бірақ бұл заңдылық бастапқы рН күйіндегі МҚАҚ-3-Н және МҚАА-3-Н полиэлектrolит үлгілерінің құрылымдаушы қасиетін салыстырғанда кейбір концентрация аралығында сақталмайтындығын көруге болады [сурет-1;Б]. Осындай байланыс МАҚ-2-М-5-ВП*HCL полиэлектrolитінің құрылымдаушы қабілетін ТТҚ-сы мен ТҚМ-нің сандық мәндерінің концентрацияға қарап өзгеруін сараптағанда да байқалады [сурет-3;А].

А)

Б)



Сурет-3. Полиэлектrolит үлгілерінің ТТҚ-сы және ТҚМ-і сандық мәндерінің ерітінді концентрациясы мен рН көрсеткішіне байланысты өзгеруі.

Осы айырмашылықтар ерітіндінің рН көрсеткішімен және рН көрсеткішін реттеуші қарсы ионның себебінен болатындығын тереңірек анықтау мақсатында ПЭ үлгілерінің құрылымдаушы қасиетінің рН көрсеткішіне қарап өзгеруі де зерттелді. Нәтижелер күшті қышқылдық ортада МҚАҚ-3-Н, МҚАА-3-Н полиэлектrolит үлгілерінің топырақты құрылымдаушы қабілеті өте аз болатыны, әлсіз қышқылдық-сілтілік, сондай-ақ бейтарап ортада суға төзімді түйіршіктер [СТТ] тұзу қасиеті күшейетіндіктен бірдей массалы топырақты түйіршіктеуге қажетті мөлшер [ТҚМ] аз болатындығын көрсетті [сурет-2;Б]. Дегенмен күшті сілтілік ортада ерітінді ион күшінің жоғары болуына байланысты макромолекуланың жазылған сызықты конформациялық күйден жарым оралған

глобулярлы күйге өтуін бейнелеуші $K_{\text{мод}}$ –тің сандық мәні кем болуына карамастан, түйіршік тұзу қабілеті жоғары күйде сақталып қалатындықтан, бірдей массалы топырақты түйіршіктеуге қажетті мөлшер [ТКМ] бірте-бірте кеміп барады. Бірақ құрамында әртекті функционалды тобы бар МАҚ-2-М-5-ВП*НСL полиэлектролитінің құрылымдаушы қабілеті ерітінді рН көрсеткішіне қарап тұтқырлығы сияқты өте күрделі заңдылықпен өзгеретінін көрсетті. Яғни өте қышқылды және бейтарап ортада құрылымдаушы қабілеті өте төмен болса, әлсіз қышқылда, сондай-ақ әлсіз сілтілік ортада құрылымдаушы қабілеті жоғары болатынды байқалды. Бұл заңдылық ерітіндінің рН көрсеткішіне қарап өзгеретін макромолекуланың конформациялық күйін сипаттаушы тұтқырлықпен $[\eta]$ соның негізінде есептеліп табылған $K_{\text{мод}}$ -тің өзгеруімен сәйкес келетінін көру қиын емес [сурет-3;Б].

Сонымен тәжірибе нәтижелері ПЭ үлгілерінің құрылымдаушы қасиеті макромолекуланы құраушы буындардың құрамындағы функционал топтарының біртектілігі мен әртектілігіне сондай-ақ диссоциациялану дәрежесіне әсер етуші қарсы және леспе иондардың түрлеріне, табиғатына, ерітінді концентрациясымен рН көрсеткішіне қарап өзгеретін белсенді функционал топтарының санына әсер ететін конформациялық пішінмен байланысты болатындығы анықталды.

Әдебиеттер

1. Ахмедов К.С. и др. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами. – Ташкент: ФАН, 1969. С. 2, 76
2. Ерғожин Е.Е., Тауасарова Б.Т., Растворимые полиэлектролиты. – Алматы, 1991. С. 112-120.
3. Асанов А., Ахметов Ә. Карбоксид, амид тобы бар полиэлектролиттердің кейбір қасиеттеріне алыну тәсілінің әсері. "Ж.Ізденіс."- Алматы. 2010. №2(1). 6-9 б.
4. Поганянец К.П. Искусственная структура и функциональные свойства почвы. – Ташкент: ФАН, 1972. С. 7,64.
5. Ахмедов К.С., Асанов А. и др. Устойчивость и структурообразование дисперсных систем. –Ташкент: ФАН, 1976. С. 8, 10,13.
6. Асанов А., Сарыбаева Ж.Х. Полиметакрил қышқылының қасиеттеріне алыну әдісінің әсері. Табиғатты пайдалану және атмосфера мәселелері. – Тараз, 2003. №1. 195-199 б.
7. Асанов А. Топырақты құрылымдаушы жоғары молекулалық қосылыстардың экономикалық, экологиялық тиімділігін анықтаудың математикалық тәсілі: республикалық ғылыми-тәжірибелік конференцияның материалдары. – Тараз, 2010. 76-79 б.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОДНОРОДНЫХ ИЛИ НЕОДНОРОДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. Асанов, Э.К. Аубакирова

Исследованы некоторые физические, коллоидно-химические свойства в зависимости от концентрации, рН растворов ПЭ, отличающиеся природой и знаком заряда, а также расположением, плотностью, диссоциирующей способностью функциональных групп. Определены сходство, различия, причинно-следственные связи и закономерности, которые связаны с конформационным состоянием макромолекулы, изменяющимся от вида противоионов, природы сопутствующих электролитов.

SOME PHYSICAL AND COLLOID CHEMICAL PROPERTIES OF HOMOGENEITY OR HETEROGENEITY FUNCTIONAL POLYELECTROLYTES

A. Asanov, E.K. Aubakirova

Some physical, colloidal chemical properties have been investigated in the dependence of concentration, pH value of polyelectrolyte solutions, differing in the nature and the charge, and the position, density, dissociation activity of functional groups as well. The similarity, differences and cause and effect relations have been evaluated in the dependence of conformation state of the macromolecule, deviating via the nature of counterions of electrolytes.