

**ПОЛИГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТ ЖӘНЕ 3-МЕРКАПТОПРОПИЛМЕТОКСИСИЛАН
НЕГІЗІНДЕГІ ТИОЛДАНҒАН ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ**

Г.С. Ирмұхаметова¹, В.В. Хуторянский², Г.А. Мун¹

Жұмыста неионогенді полигидроксиэтилакрилат (ПГЭМА) пен 3-меркаптопропилметоксисилан (МПТС) негізінде тиолданған полимерлер алынып және сипатталды. Раман- және Элманс спектроскопия әдісімен түрлендірілген полимерлерде тиолды топтардың бар екендігі анықталды.

УДК 541.64

**ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗА МЕН ПОЛИМЕТАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ СУЛЫ
ОРТАЛАРДА КОМПЛЕКС ТҮЗУ ҮРДІСТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

М.Б. Қатаева, Р.А. Мангазбаева, Р.А. Абдыкалыкова

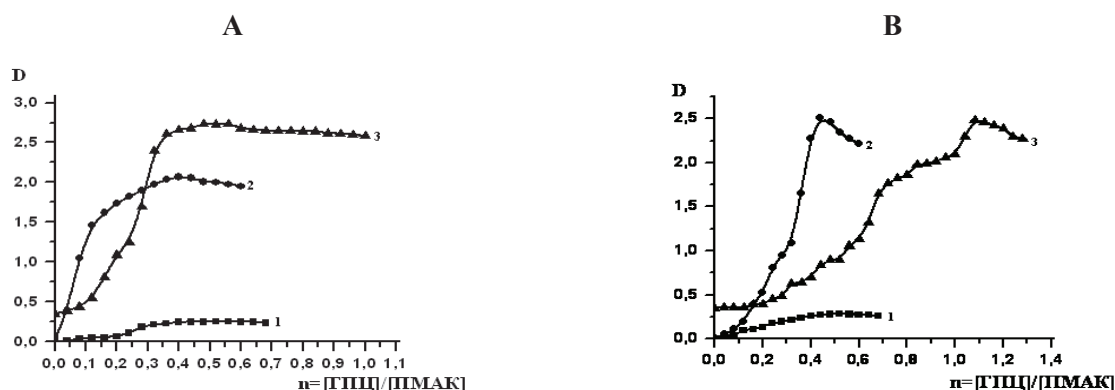
**Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қаласы, ҚР,
Rauash.Mangazbayeva@kaznu.kz**

Жұмыста гидроксипропилцеллюлозаның (ГПЦ) полиметакрил қышқылымен (ПМАҚ) комплекс түзу процесі турбидиметриялық және вискозиметриялық титрлеу әдістерімен зерттелді. Титрлеу қисықтарындағы максимумның орналасуы полимерлердің концентрациясына және полисахаридтің молекулалық массасына тәуелді әр түрлі мәнге ие болатыны көрсетілді.

Термосезімтал полимерлердің қатарында табиғи шығу тегіне байланысты практикалық қолданудың аспектілері зор болып целлюлозаның эфирлері, олардың ішінде гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ) саналады. ГПЦ – су жүйесі үшін фазалық тепе-теңдік төменгі критикалық еру температурасымен (ТКЕТ) сипатталады. ТКЕТ-тен төмен температурада жүйе гомогенді, ал жоғары шамада екі фазаны қалыптастыра жүретін фазалық ауысу байқалады. Бұл фазалық ауысу процесіне ГПЦ-ның поликарбон қышқылдарымен әрекеттесуі әсер етуі мүмкін. Ұсынылған жұмыстың мақсаты гидроксипропилцеллюлозаның полиметакрил қышқылымен сулы орталарда комплекс түзу үрдісінің негізгі заңдылықтарын анықтау болып келеді.

Жұмыста гидроксипропилцеллюлозаның (ГПЦ) екі түрі: «Sigma-Aldrich» фирмасының өнімі, орташа массалық молекулалық массалары 1×10^5 ; 3.7×10^5 , 2%-тік ерітінділерінің тұтқырлығы 150 000 – 400 000 cps және негізгі өнімнің құрамы 99%-ды құрайтын ГПЦ-ны қосымша тазалаусыз қолданылды. Полиметакрил қышқылы (ПМАҚ) химиялық иницирленген радикалды полимерлеу әдісімен алынды. Инициатор ретінде азо-бис-изомай қышқылының динитрилі қолданылды. Синтез 60 °С температурада, молибденді шыныдан жасалған, дәнекерленген ампулаларда жүргізілді. Ампулалардағы реакциялық қоспаны оттектен тазарту үшін аргон газымен үрленді. Сызықты полимер этил спиртінде ерітіліп, гександа тұндыру жолымен мономер қалдықтарынан және еріткіштерден тазартылды. Тазартудан кейін вакуум шкафта тұрақты салмаққа дейін кептірілді.

Комплекс түзу процесі турбидиметриялық және вискозиметриялық титрлеу әдістерімен зерттелді. Ерітінділердің оптикалық тығыздығы турбидиметрия әдісімен УК – спектрофотометрінде “UV-2401PC” (Shimadzu, Жапония) 400 нм. толқын ұзындығында өлшенді. Өлшеу, 1 см. қалыңдықтағы пластикалық кюветада өткізілді. Әр түрлі концентрациялы ПМАҚ-тың сулы ерітінділерін ГПЦ-ның сулы ерітінділерімен титрлеп, алынған нәтижелер бойынша турбидиметриялық титрлеу қисықтары салынды. ПМАҚ-тың ерітінділерін ГПЦ-ның сулы ерітінділерімен ортаның рН-ын реттеусіз титрленді (1-сурет).



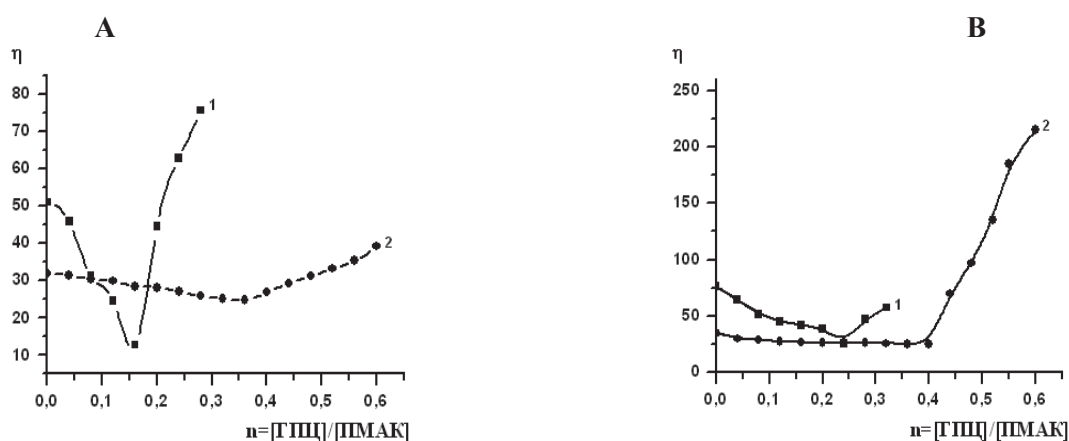
ММ (ГПЦ) = 1×10^5 (А), 3.7×10^5 (В); ММ (ПМАҚ) = 5×10^6
 $[\text{ГПЦ}]_0 = [\text{ПМАҚ}]_0 = 0.01$ (1), 0.05 (2), 0.1 моль/л (3).

1-сурет. ПМАҚ-тың сулы ерітінділерін ГПЦ-ның сулы ерітінділерімен турбидиметриялық титрлеу қисықтары

Алынған титрлеу қисықтарында көрсетілгендей, концентрацияның барлық мәндерінде оптикалық тығыздықтың өзгерісі максимум арқылы өтетінін байқауға болды. Титрлеу қисықтарының мұндай сипатынан жүйеде комплекс түзу процестері жүреді деген қорытынды жасауға болады, ал экстремумға сәйкес келетін компоненттердің қатынасы поликомплексінің құрамына сәйкес келеді. Бірақ, титрлеу қисықтарындағы максимумның орналасуы полимерлердің концентрациясына және полисахаридтің молекулалық массасына тәуелді әр түрлі мәнге ие. Сондықтан да турбидиметриялық әдістің көмегімен полимерлі комплексінің құрамын дәл анықтауға мүмкіндік болмады.

Сутектік байланыстардың жүйесімен тұрақтандырылған интерполимерлі комплекстердің қалыптасуы кезінде әрекеттесуші макромолекулалар компактты құрылым түзе алатыны белгілі. Сол себепті вискозиметриялық титрлеу әдісімен макротізбектердің гидродинамикалық өлшемдерінің өзгерісін бағалай отырып, комплекс түзу процесін зерттеуге болады.

2-суреттерде ПМАҚ ерітіндісін ГПЦ ерітіндісімен вискозиметриялық титрлеу қисықтары келтірілген. Барлық титрлеу қисықтарында минимумды байқауға болады, бірақ олардың орналасуы әр түрлі. Алынған турбидиметриялық және вискозиметриялық титрлеу қисықтарынан ГПЦ-ПМАҚ жүйесінде ауыспалы құрамды комплекс түзіледі деп қорытынды жасауға болады. Поликомплексінің құрамы ауыспалы болу себебін ПМАҚ-тың сулы ерітінділерінде оған тән екіншілік құрылыммен түсіндіруге болады.



ММ (ГПЦ) = 1×10^5 (А), 3.7×10^5 (В); ММ (ПМАҚ) = 5×10^6
 $[\text{ГПЦ}]_0 = [\text{ПМАҚ}]_0 = 0.001$ (1), 0.01 моль/л (2).

2-сурет. ПМАҚ-тың сулы ерітінділерін ГПЦ-ның сулы ерітінділерімен вискозиметриялық титрлеу қисықтары

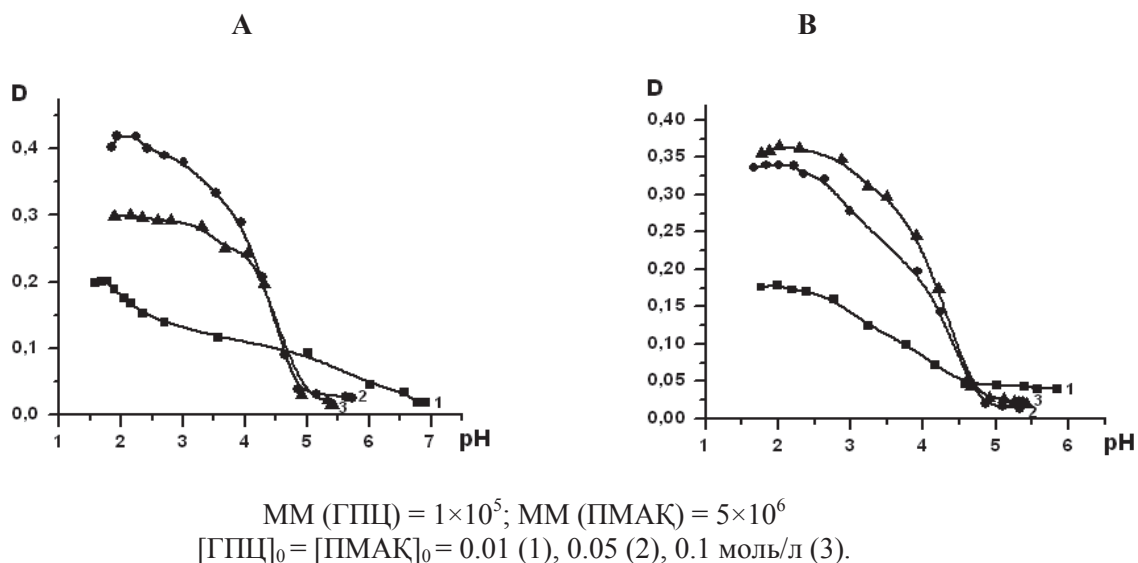
ИПК түзілу процестері бірқатар дағдарыстық құбылыстармен сипатталады [1]. Сыртқы ортаның әр түрлі параметрлерінің болмашы өзгерістеріне жүйенің қасиеттері елеулі тәуелділік танытуы мүмкін. Комплементарлы макромолекулалар арасында сутектік байланыс тығыздығының қажетті деңгейін қамтамасыздандыратын, полимер-полимер комплексі қалыптасу үшін полимерде функционалды топтардың минималды дағдарыстық мөлшері болуы қажет. Бірқатар авторлардың пікірінше, сулы ерітіндіде ИПК рН-тың белгілі бір дағдарыстық мәндерінен ($pH_{дағд.}$) төмен шамада ғана түзіледі. Мұның себебі, поликарбон қышқылдарының құрылымында сутектік байланыс түзуге қабілеттілікті тек иондалмаған карбоксил топтары ғана көрсетеді. Комплекстүзудің дағдарыстық рН-ы бар екендігін алғаш рет Tsuchida [2] әріптестерімен көрсеткен.

Жүйедегі молекулааралық әрекеттесуге ортаның рН-ының әсерін анықтау мақсатымен ГПЦ:ПМАҚ=1:1, 1:2, 1:3, 1:4 қоспалары дайындалып, осы қоспалардың оптикалық тығыздықтарының ортаның рН шамасының өзгерісіне тәуелділігі зерттелді. ГПЦ-ның сулы ерітінділерінің ПМАҚ-пен *комплектүзілудің дағдарыстық рН мәнін* анықтау лайлану әдісімен тұрақты 298 К температурада және толқын ұзындығы $\lambda=400$ нм болатын, қалыңдығы 1 см пластикалық кюветаларда “UV-2401PC” (Shimadzu, Жапония) УК – спектрофотометрінде жүргізілді.

Комплектүзілудің дағдарыстық рН мәнін анықтау үшін, бастапқы компоненттерді 1:2, 1:3, 1:4 қатынаста араластырылып дайындалған интерполимерлі комплекс ерітінділері 5 мин. уақыт аралығында тепе-теңдік орнатылғанша ұсталынды. Содан кейін барып өлшеулер жүргізілді.

Ерітінділердің рН-ы дәлдігі 0.01 бірлік болатын сандық ионометрде «Ion Meter 3345» (Jenway LTD, Ұлыбритания) жүргізілді. рН мәні 0.1 н HCl немесе NaOH ерітінділерінің аз мөлшерін қосу арқылы тұрақтандырылған.

3-суретте оптикалық тығыздықтың ортаның рН-на тәуелділігін зерттеу нәтижелері келтірілген. Алынған нәтижелерден рН шамасы төмендегенде оптикалық тығыздықтың монотонды түрде өсетінін байқауға болады. Әдебиетте келтірілген мәліметтерге сүйенетін болсақ, полиакрил қышқылы қатысында алынған ұқсас тәуелділіктер әдетте рН шамасы мардымсыз өзгерген жағдайда оптикалық тығыздықтың кенеттен артатыны белгілі. Ұсынылған жұмыста ПМАҚ қатысында алынған қисықтардағы ерекшеліктерді әрбір буынның құрамында гидрофобтық қасиетке ие метил топтарының қатысуымен қалыптасатын екіншілік құрылымның әсерімен түсіндіруге болады. ГПЦ-ПМАҚ үшін анықталған комплекстүзудің дағдарыстық рН шамасы 4,5-5,0 аралығында жатыр. Бұл ГПЦ-ПАҚ жүйесі үшін әдебиеттен белгілі дағдарыстық рН шамаларынан ($3,66 \div 3,92$) жоғары, яғни ГПЦ-мен полиметакрил қышқылы тиімді түрде комплекс түзеді. Қисықтардағы ерекшеліктерді әрбір буынның құрамында гидрофобтық қасиетке ие метил топтарының қатысуымен қалыптасатын екіншілік құрылымның әсерімен түсіндіруге болады. ГПЦ-ПМАҚ үшін анықталған комплекстүзудің дағдарыстық рН шамасы 4,5-5,0 аралығында жатыр. Бұл ГПЦ-ПАҚ жүйесі үшін әдебиеттен белгілі дағдарыстық рН шамаларынан ($3,66 \div 3,92$) жоғары, яғни ГПЦ-мен полиметакрил қышқылы тиімді түрде комплекс түзеді.



3-сурет. ГПЦ:ПМАҚ = 1:3(А), 1:4 (В) қоспаларының оптикалық тығыздықтарының рН-қа тәуелділігі

Сонымен, жұмыста ГПЦ-ның молекулалық массасы 100 000 және 370 000 болатын екі үлгісі үшін полиметакрил қышқылымен комплекс түзу процестері турбидиметриялық және вискозиметриялық титрлеу әдістерімен зерттелді. Титрлеу қисықтарындағы максимумның орналасуы полимерлердің концентрациясына және полисахаридтің молекулалық массасына тәуелді әр түрлі мәнге ие болатыны анықталды. Жүйедегі молекулааралық әрекеттесуге орта рН-ының әсерін анықтау мақсатымен ГПЦ:ПМАҚ қоспалардың оптикалық тығыздықтарының ортаның рН шамасының өзгерісіне тәуелділігі зерттелді. ГПЦ-ПМАҚ үшін анықталған комплекстездудің дағдарыстық рН шамасы 4,5-5,0 аралығында жатыр. Бұл ГПЦ-ПАҚ жүйесі үшін әдебиеттен белгілі дағдарыстық рН шамаларынан ($3,66 \div 3,92$) жоғары, яғни ГПЦ-мен полиметакрил қышқылы тиімді түрде комплекс түзеді деген қорытынды жасалды.

Әдебиеттер

1. Мун Г.А., Нұркеева З.С., Үркімбаева П.И. Макромолекулааралық комплекстер және олардың негізіндегі композициялық материалдар: Оқу құралы. Алматы: Қазақ Университеті, 2008. Б.34.
2. Tsuchida E., Abe K. Interaction between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes // Adv. Polym. Sci. - 1992. - №45.-P.1.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСИПРОПИЛМЕТИЛЦЕЛЛЮЗОСЫ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

М.Б. Қатаева, Р.А. Мангазбаева, Р.А. Абдыкалыкова

В работе методами турбидиметрического и вискозиметрического титрования были изучены процессы комплексообразования гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) с полиметакриловой кислотой (ПМАК). Установлено, что расположение максимумов на кривых титрования зависит от концентрации полимера и молекулярной массы полисахарида.

INVESTIGATION OF COMPLEX FORMATION PROCESSES OF HYDROXYPROPYLMETHYLCELLULOSE AND POLYMETHACRYLIC ACID IN AQUEOUS SOLUTIONS

M.B. Katayeva, R.A. Mangazbayeva, R.A. Abdykalykova

The complex formation process of hydroxypropylcellulose (HPC) with polymethacrylic acid (PMA) have been studied using methods of turbidimetric and viscosimetric titration. Position of maximum depending on polymer concentration and molecular mass of polysaccharide have different values.

УДК 541.138+547.82+547.83

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА НАСЫЩЕННЫХ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

И.В. Кирилос, Н.М. Иванова, Е.В. Кулакова, Е.А. Соболева, Г.К. Макашева, С.З. Закарин

**ТОО "Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан",
Казахстан, г. Караганда**

В работе обобщены результаты исследований по восстановлению различных производных пиридина и хинолина в электрокаталитической системе на катоде, активированном скелетными металлами-катализаторами, в водно-щелочной среде католита с добавлением органических растворителей. Показано, что пиридиновое кольцо в N-окси- и карбоксильных производных пиридина и хинолина гидрируется с высокими скоростями и выходами продуктов гидрирования. Установлено селективное восстановление функциональных нитро-, нитрозо- и циано-групп в производных пиридина, а также нитрогрупп, введенных в бензольное кольцо производных хинолина.

Для восстановления органических веществ в промышленности и лабораторной практике чаще всего применяются каталитические, химические и электрохимические методы [1-7], которые в