

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

---

Макромолекулааралық комплекстер және олардың негізіндегі  
композициялық материалдар

Оқу құралы

Алматы  
«Қазақ университеті»  
2018

ӘОЖ  
КБЖ

*Баспаға әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті  
химия және химиялық технология факультетінің  
Ғылыми кеңесі және Редакциялық-баспа кеңесі  
(№7 хаттама 5 шілде 2018 жыл);*

*әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің жанындағы  
ҚР БжҒМ-нің жоғары және жоғары білім беруден кейінгі  
Республикалық оқу-әдістемелік кеңесінің «Жаратылыстану  
ғылымдары», «Гуманитарлық ғылымдар», «Әлеуметтік ғылымдар,  
экономика және бизнес», «Техникалық ғылымдар және технология»,  
«Өнер» мамандықтары тобы бойынша оқу-әдістемелік бірлестігі  
мәжілісінің шешімімен (№1 хаттама 25 қаңтар 2018 жыл) ұсынылған*

**Пікір жазғандар:**

химия ғылымдарының докторы, профессор *Г.Ж. Елікбаева*  
химия ғылымдарының докторы, профессор *М.Қ. Құрманалиев*  
химия ғылымдарының докторы, профессор *С.М. Тәжібаева*

**Макромолекулааралық комплекстер және олардың  
негізіндегі композициялық материалдар** / Г.А. Мун, З.С.  
Нұркеева, В.В. Хуторянский, П.И. Үркімбаева, Ғ.С.  
Ирмухаметова. – Алматы: Қазақ университеті, 2018. – 140  
б.

**ISBN 978-601-04-**

Ұсынылып отырған оқу құралы университеттердегі химия факультеттерінің жоғары молекулалық қосылыстар химиясы бойынша маманданатын студенттері, магистранттары, аспиранттары мен PhD докторанттарына арналған. Полимерлердің макромолекулааралық әрекеттесулерінің теориялық сипаттамалары, интерполимерлі комплекстердің түзілу заңдылықтары мен физика-химиялық қасиеттері, полимерлі нанобөлшектердің комплекстері мен ассоциаттары, сонымен бірге оларды зерттеу әдістері туралы мәліметтермен қатар макромолекулааралық комплекстерді қолданудың практикалық аспектілері қарастырылған. Әр тараудың соңында қолданылған әдебиеттердің тізімі берілген. Кітап соңында бақылауға арналған сұрақтар келтірілген.

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов, магистрантов, а также PhD докторантов химического факультета университетов, специализирующихся по химии высокомолекулярных соединений. Наряду со сведениями теоретического характера о молекулярных взаимодействиях полимеров, закономерностях образования и физико-химических свойствах интерполимерных

комплексов, а также методах их исследования в пособии рассмотрены комплексы и ассоциаты полимерных наночастиц, аспекты их практического использования. Включены методические указания выполнения практических работ. В конце каждой главы приводится список литературы. В конце книги имеются вопросы для контроля.

**ӘОЖ**  
**КБЖ**

ISBN 978-601-04-

© Мун Г.А., Нұркеева З.С., Хуторянский В.В.,  
Үркімбаева П.И., Ирмухаметова Ғ.С., 2018  
© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2018

**Ы**

Алғы сөз.....	5
1-тарау. Молекулалық әрекеттесулер.....	7
1.1. Электростатикалық әрекеттесулер.....	7
1.2. Сутегілік байланыс.....	8
1.3. Ван-дер-Ваальс күштері.....	10
1.4. Гидрофобтық әрекеттесулер.....	12
2-тарау. Ерітіндідегі интерполимерлік реакциялар.....	16
2.1. Интерполимерлік комплекстердің түзілуі, табиғаты және классификациясы .....	16
2.2. Матрицалық полиреакциялар.....	19
3-тарау. Интерполимерлі комплекстердің кластары.....	23
3.1. Полиэлектролиттік комплекстер.....	23
3.2. Биополимерлердің поликомплекстері.....	29
3.3. Сутегілік байланыстар арқылы түзілген комплекстер..	31
3.4. Стереоккомплекстер.....	55
3.5. Заряд ауысатын комплекстер.....	59
4-тарау. Үштік жүйелердегі орын басу және іріктеу процестері.....	66
5-тарау. Гидрогель – сызықты полимер ерітіндісі жүйесіндегі интерполимерлік реакциялар.....	69
6-тарау. Полимерлер қоспалары және интерполимерлік комплекстер.....	84
7-тарау. Макромолекулалар арасындағы реакцияларды	

зерттеу әдістері .....	91
8-тарау. Полимерлі нанобөлшектердің комплекстері мен ассоциаттары.....	99
9-тарау. Интерполимерлік комплекстер негізіндегі композициялық материалдар және оларды практикада қолданудың аспектілері.....	116
10-тарау. Тәжірибелік жұмыстар.....	122
Интерполимерлік комплекстер бойынша бітіру жұмыстары мен магистрлік диссертацияларды қорғауға дайындалу үшін сұрақтар.....	137

## Алғы сөз

Комплементарлы макромолекулалардың өзара кооперативтік әрекеттесулері, қазіргі таңда, жоғары молекулалық қосылыстар химиясының жаңа, қарқынды дамып келе жатқан саласына айналды. Поликарбон қышқылдарының ионсыз полимерлермен ерітінділердегі интерполимерлік реакциялары көптеген жылдардың бедерінде зерттеушілердің назарын өзіне жіті аударып келеді. Мұның басты себебі – мұндай өзара әрекеттесуден пайда болатын өнім – интерполимерлік комплекстер (ИПК) ғылыми және практикалық салада аса бағалы қасиеттерге ие, қасиеттері алғашқы полимерлік компоненттерден көп өзгеше, жоғары молекулалы қосылыстардың жаңа класы болып табылады. Сонымен қатар комплементарлы макромолекулалардың ерітінділердегі кооперативтік реакциялары полимерлерді түрлендіруге және соның негізінде полимерлердің жаңа типтерін алуға кең жол ашады. Мұнымен қатар мұндай үрдісер табиғатта көптеп жүзеге асады және тірі ағзалардың өмірінде үлкен рөл атқарады.

ИПК жайында алғашқы жұмыстар жарық көрген өткен ғасырдың 60-жылдарынан бастап полимерлердің аталған класы әлемнің бірқатар белді ғылыми орталықтарында зерттеліп келеді. Комплекстүзудің негізгі заңдылықтары, интерполимерлік кешендердің қасиеттері және оларды қолданудың перспективалары бірқатар монографиялар мен шолуларда қорытындыланған. Жыл сайын әлемде полимерлердің комплекстүзу мәселесіне арналған ондаған ғылыми мақалалар жарық көреді.

Интерполимерлі реакциялар университеттердің химия факультеттерінде оқылатын көптеген арнайы курстардың толыққанды бөлігі болғанына қарамастан, қазіргі уақытта бұл сала бойынша оқу құралдары жоққа тән. Ұсынылып отырған жұмыс осы сала бойынша еліміздегі алғашқы оқу құралы болып табылады. Мұнда қазіргі заманғы ғылыми әдебиеттегі ИПК жайындағы бар мәліметтер, оларды алу мен зерттеудің тәсілдері, қасиеттері т.б. түсінікті тілмен қорытындыланған.

Кітап мәселені тереңдей зерттеуге негізделген 10 тараудан тұрады. Әр тараудың соңында қолданылған әдебиеттердің тізімі

берілген. 1-тарау тек интерполимерлік реакциялардың қозғаушы күші ғана болып қоймай, сонымен бірге бастапқы полимерлердің көптеген қасиеттерін анықтайтын фундаменталды өзара әрекеттесудің түрлі типтерін қарастыруға арналған. 2, 3, 4-тарауларда ИПК-нің қалыптасу процестері қарастырылған және поликомплекстердің классификациясы берілген. 5-тарау интерполимерлік реакцияларды зерттеудегі салыстырмалы алғанда жаңа бағыт – гидрогель-полимер ерітіндісі жүйесінде кешендердің түзілуіне арналған. 6-тарауда негізгі назар әртүрлі полимерлердің сәйкестік мәселесіне және біртекті қосылыстар алу барысындағы полимерлердің өзара әрекеттесуінің рөліне аударылған. 7-тарауда ИПК-н зерттеудің тәсілдері туралы мәліметтер келтірілген. 8-тарауда полимерлі нанобөлшектердің комплекстері мен ассоциаттары, 9-тарауда интерполимерлік комплекстердің негізінде алынатын композициялық материалдар және оларды қолданудың аспектілері қарастырылған. 10-тарауда ИПК-ні алу мен зерттеу туралы практикалық жұмыстар топтастырылған. Кітап соңында бақылауға арналған сұрақтар келтірілген. Олар емтихандар мен сынақтарға дайындалғанда, бітіру жұмыстарын, магистрлік, PhD диссертацияларын қорғағанда т.б. қажет болады.

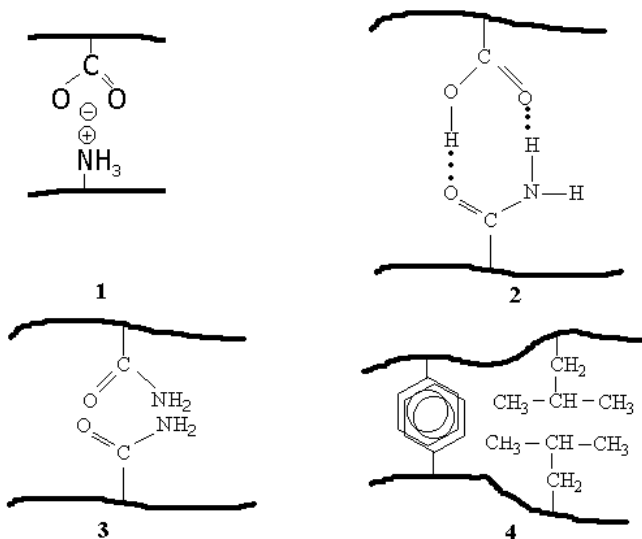
Кітапқа әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетіндегі органикалық заттар, табиғи қосылыстар және полимерлер химиясы мен технологиясы кафедрасында жасалған жұмыстардың кейбір нәтижелері енгізілген.

Кітап авторлары оқырмандардың барлық ескертпелері мен ұсыныстарын ықыласпен қабылдайды.

*Г.А. Мун, З.С. Нұркеева, В.В. Хуторянский,  
П.И. Үркімбаева, Ф.И. Ирмухаметова*

## 1-тарау. МОЛЕКУЛАЛЫҚ ӘРЕКЕТТЕСУЛЕР

Макромолекулалардың кеңістіктік құрылымы және қасиеттері, негізінен төрт іргелі: электрстатикалық (1), сутегілік байланыстармен (2), Ван-дер-Ваальс күштерімен (3) және гидрофобтық әрекеттесулермен (4) анықталатындығы белгілі:



1-сурет. Молекулааралық әрекеттесулердің түрлері

Осыған байланысты, интерполимерлік реакцияларды қарастырудан бұрын, осы айтылған молекулааралық әрекеттесулердің әрқайсысының табиғаты мен қасиеттерін талқылап алайық.

### 1.1. Электрстатикалық әрекеттесулер

Молекулааралық әрекеттесулердің ішінде зарядталған бөлшектері бар жүйелердің қасиеттеріне күшті әсер ететіні – электрстатикалық **табиғатты күштер**. Мұндай әрекеттесулердің интенсивтілігін анықтайтын негізгі заң – Кулон заңы. Ол электрлік зарядталған екі бөлшектің әрекеттесу күші олардың

зарядтарының көбейтіндісіне тура пропорционал және олардың **центрлері** арақашықтығының квадратына кері пропорционал:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot r^2},$$

мұндағы  $q_1$  және  $q_2$  – электрлік зарядтар,  $r$  – зарядтардың арақашықтығы,  $\varepsilon$  – ортаның диэлектрлік өткізгіштігі және  $\varepsilon_0$  – вакуумдегі диэлектрлік өткізгіштік. Сонымен, тартылу және тебілу кулондық күштері едәуір үлкен арақашықтықтарда пайда болады. Зарядтардың әрекеттесу күші ортаның табиғатына байланысты. Мысалы, еріткішке. Сонымен, жоғарыда көрсетілген теңдеуден, сулы ортадағы электрстатикалық әрекеттесулердің полюссіз еріткіштерге қарағанда әлсіз болатыны көрініп тұр. Полимерлі жүйелерде электрстатикалық әрекеттесулер күрделі сипатқа ие. Өйткені мұнда бір макромолекулаға бірнеше заряд тура келеді. Мысалы, полиакрил қышқылы макромолекуласының әрбір құраушы буынында теріс заряд пайда болысымен, диссоциациялануға қабілетті карбоксил топтары пайда болады. Макромолекуланың жиынтық заряды диссоциациялану заряды мен молекулалық массасымен есептеледі.

## 1.2. Сутегілік байланыс

Сутегілік байланыс кейбір ХН тобының (гидроксил, карбоксил, амид- және имидтоптарының және т.б.) сутегі атомы мен Y протонакцептор тобының (гидроксил, карбонил және карбоксил топтарының оттегісі, амин- және амидтоптарының азоты, т.б.) әрекеттесуі нәтижесінде пайда болады. ХН...Y белгісі, Н атомының Х тобымен берік, Y тобымен әлсіз байланыста екенін көрсетеді. Y атомының сутегілік байланысқа қатысу қабілеттілігі оның бөлінбеген электрон жұбының болуына тәуелді. Мұндай әрекеттесулердің басқа атомдарда болмауы, полярланған сутегінің ерекше қасиетіне – оның мөлшерінің ықшамдығы және ішкі электрон қатпарларының болмауына байланысты. Сутегінің бұл ерекшеліктері екінші



атомға басқа оң зарядталған бөлшектермен әрекеттескенде, мүмкін емес өте аз қашықтыққа жақындауға мүмкіндік береді. Сутегілік байланыс энергиясы көп емес – 4-60 кДж/моль шамасында. Бұл ван-дер-ваальс әрекеттесуінен 10 есе артық және ковалентті байланыстан бір ретке аз. Салыстырмалы электртерістілік неғұрлым көп болса және атом-серіктестің шамасы аз болса, соғұрлым сутегілік байланыс күшті болады. Сондықтан сутегілік байланыс Д.И. Менделеевтің периодтық жүйесінің екінші периодының металл емес элементтерінің атомдарымен оңай пайда болады және хлор мен күкіртке аз дәрежеде тән.

Сутегілік байланыстың көпшілігі бір немесе бірнеше қосылыстардың екі молекуласының ассоциациясын құрайды. Бұл кезде пайда болатын комплекстер тек бинарлы болмайды. Көптеген сутегілік байланыстары бар қосылыстар сұйық суда, HF, спирттерде, фенолдарда, амидтерде, ақуыздарда, полипептидтерде, полиоксиорганикалық және бейорганикалық қосылыстарда болады. Молекулааралық сутегілік байланыстар тізбектердің, сақиналардың және кеңістіктік торлардың түзілуіне әкеледі. Кристалдарда олар тізбек, сақина, үшөлшемді құрылым, тіпті спираль түзуі де мүмкін. Сутегілік байланыс бір молекуланың ішіндегі екі топтың арасында пайда болатын басқа қосылыстардың түрлері де белгілі.

Ерітіндіде немесе таза заттың ішінде сутегілік байланыстың түзілуі қосылыстың көптеген физикалық немесе кейбір химиялық қасиеттерін өзгертеді. Сутегілік байланыстар бөлшектің массасын, көлемін, пішінін ғана өзгертіп қоймай, сонымен бірге функционалды топтың электрондық құрылымын да өзгертеді. ИҚ- және комбинациялық таралу (КТ)-спектрлеріндегі жиіліктің ауытқуы, балқу және қайнау температураларының өзгеруі, еріген зат пен еріткіштің арасында сутегілік байланыстың түзілуіне байланысты ерігіштіктің өзгеруі, идеал газ бен идеал еріткіштің заңдылықтарынан ауытқу, диэлектрлік қасиеттердің, электрөткізгіштіктің өзгеруі және протондық магниттік резонанс сигналдарының ауытқуы ең маңызды немесе көп жағдайда байқалатын эффект болып табылады. Кейбір жағдайларда (қағида бойынша, күшті молекулааралық байланыс болған жағдайда) бірқатар басқа

қасиеттер де өзгеріске ұшырайды. Олардың көпшілігі ассоциацияларды зерттеуге қолданылған. Олардың қатарына, яғни маңыздылығы төменірек қасиеттерге, сұйық пен будың тығыздығы, мольдік көлем, тұтқырлық, электрондық спектрлер, сонымен бірге жылуөткізгіштік пен дыбыстың таралу жылдамдығы жатады.

Сутегілік байланыс энергиясының төмендігі (жылулық қозғалыс энергиясымен салыстырылатын) оңай бұзылуға және бөлме температурасында қайта қалпына келу қабілеттіліктерімен қатар ауқымды таралуы оларға биологиялық жүйелерде маңызды орын тағайындайды. Ақуыз құрылымындағы полипептидтік тізбектің реттеліп орналасуы, целлюлоза құрылымындағы немесе дезоксирибонуклеин қышқылының қос спираліндегі көлденең байланыстар, сутектік байланыстардың болуымен түсіндіріледі. Полимерлік жүйелерде бір уақытта көптеген сутектік байланыстардың қалыптасуына байланысты (кооперативтік эффект) жалпы байланыс энергиясының шамасы үлкен мәндерге жетеді және ерекше әрі берік құрылымдар – макромолекулааралық комплекстер түзіледі.

### 1.3. Ван-дер-Ваальс күштері

Үлкен арақашықтықта байқалатын, бөлшектердің өлшемінен үлкен, нейтрал атомдар мен молекулалар арасындағы өте әлсіз тартылу күштерін молекулааралық тартылу немесе *Ван-дер-Ваальс күштері* деп атайды. Ол газ немесе сұйық күйдегі заттарда, сонымен бірге молекулалық кристалдардың молекулалары арасында болады.

Ван-дер-Ваальстік тартылу электрстатикалық табиғатқа ие және үш эффект – бағдарлау, индукциялық және дисперстік әсерлерінің нәтижесі ретінде қарастырылады:

$$E = E_{\text{баг}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{дисп}}$$

Барлық үш қосындының энергиясы салыстырмалы алғанда шамалы (4 кДж/моль шамасында) және әртүрлі дипольдік әрекеттесулерге байланысты.

Молекулалары өзара диполь болып табылатын *бағдарлау эффекті* тек полюсті заттарда ғана пайда болады. Бұл кезде

заттың молекулалары бір-біріне әртүрлі полюстерімен бұрылады және мұндай **диполь-дипольдік** әрекеттесудің нәтижесінде кеңістікте бағдарланады. Молекула диполінің электрлік моменті неғұрлым жоғары болған сайын бағдарлау эффектінің шамасы соғұрлым жоғары болады. Температураның өсуімен ол төмендейді. Өйткені өсіп келе жатқан жылулық қозғалыс дипольдердің өзара бағдарлануын бұзады. Дипольдік электрлік моменті үлкен молекулалардың өзара тартылуының шамасына бағдарлау эффектінің үлесі жоғары болып табылады. Ал полюссіз бөлшектерде (мысалы, инертті газдардың атомдары) ол мүлдем болмайды.

*Индукциялық эффект* қоршаған орта дипольдерімен, молекуланың полюстену процесімен байланысты. Бұл кезде полюссіз молекулада оң және теріс зарядтардың ауырлық күштері бір-бірінен (тура келуден) ауытқиды. Өйткені электрондық бұлт пен атом ядросы қарама-қарсы бағытқа жылжиды. Бағытталған немесе индуцирленген диполь түзіледі. Индукциялық әрекеттесу энергиясы бағытталған эффект энергиясынан 10-20 есе аз.

*Дисперсиялық эффект* кез келген атомдар мен молекулалардың, олардың құрылымы мен полюстілігіне тәуелсіз әрекеттесуінің нәтижесінде пайда болады. Қас-қағымдық диполь – бағытталған диполь жүйесінің пайда болуынан көрші бөлшектер тартылады.

Ван-дер-Ваальс күштері бірінші ретте заттың көптеген физикалық қасиеттерін (балқу температурасы, қаттылық, тығыздық және т.б.) көрсетеді. Төмен балқу температурасы, жоғары ұшқыштық, төмен қаттылық, болымсыз тығыздық – бұның бәрі Ван-дер-Ваальс күштерінің әлсіздігін көрсетеді.

Термодинамикалық нашар еріткішті полимер ерітіндісіне қосқанда полимерлі жүйедегі Ван-дер-Ваальстік әрекеттесулерді байқауға болады. Бұл кезде макромолекулалық шумақтың гидродинамикалық мөлшерлері ықшамдалады.

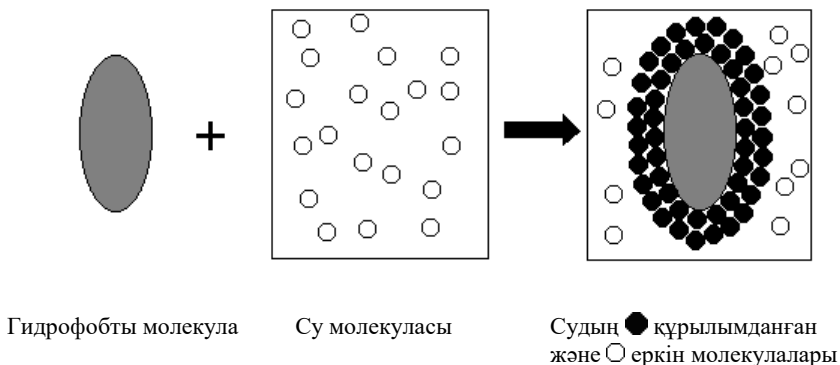
Молекулааралық байланыстар химиялық байланыстардан түбегейлі ерекшеленеді – олар тек тартылу күштерінен тұрады. Ван-дер-Ваальс күштеріне ғана тән ерекшелік, олар арақашықтықпен ( $r$ ) тез әлсірейді, өйткені барлық құраушылары – алты дәрежелі арақашықтыққа ( $r^6$ -ға) кері пропорционал.

### 1.4. Гидрофобтық әрекеттесулер

Гидрофобтық әрекеттесулер – бұл сулы ортадағы полюссіз молекулалар немесе күрделі (дифильді) молекулалардың полюссіз топтарының арасындағы квазитартылу.

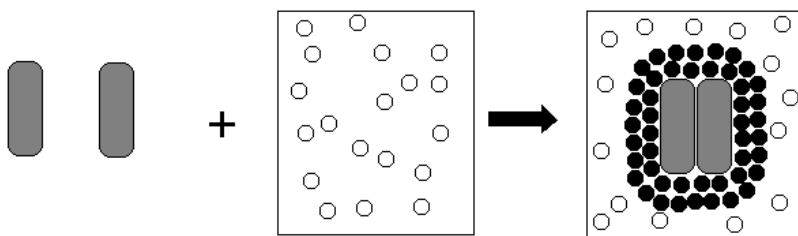
Гидрофобтық әрекеттесулердің табиғаты жайлы түсініктер судың құрылымын зерттеуге арналған жұмыстардың арқасында, сонымен бірге таза көмірсутектердің сулы ерітінділерінің термодинамикасын зерттеу нәтижесінде қалыптасқан. Қазіргі таңдағы көзқарас бойынша, гидрофобтық әрекеттесулердің пайда болу себебі, полюссіз молекулалар немесе радикалдардың суда еруінің нәтижесінде, су құрылымының өзгеруі (гидрофобтық гидратация) болып табылады.

Мұны төмендегідей үлгі бойынша көрсетуге болады:



2-сурет. Гидрофобтық гидратация сызбасы

Гидрофобтық әрекеттесулер болу үшін бір-біріне барынша жақын шамада орналасқан, кемінде екі немесе бірнеше полюссіз топтар суда болуы қажет. Сонда бұл молекулалар (радикалдар), олардың ауданының жалпы мөлшері мүмкіндігінше минимал болатындай болып бірігеді:



3-сурет. Гидрофобтық әрекеттесулер сызбасы

Гидрофобтық әрекеттесулердің қарапайым әрі көрнекі моделі ретінде таза көмірсудың судағы коалесценциясын (бірігуін) қарастыруға болады. Беткі қабаттарының шамасы  $S_1$  және  $S_2$  екі тамшы беттік шамасы  $S_3 < S_1 + S_2$  тамшысын түзеді.

Көмірсулардың суда еру процесіндегі термодинамикалық сипаттамаларының өзгеруі анықталғаннан кейін гидрофобтық әрекеттесулер термодинамикалық негізделген.

Термодинамиканың екінші заңының мәніне енетін еркін энергия  $\Delta F$ , энтальпии  $\Delta H$  және энтропии  $\Delta S$  мәндері анықталған:

$$\Delta F = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Алынған  $\Delta H$  мәніне сәйкес, қаныққан көмірсулардың суда еруі жылу бөлінумен жүреді. Сондықтан ұтымды болып табылады. Алайда барлық көмірсутектер үшін жүйенің ішкі энергиясының өзгеруі  $\Delta F$  оң болып шықты. Бұл көмірсутектердің суда еруінің термодинамикалық жағынан тиімсіз екендігін көрсетеді. Мұндай сәйкессіздік жүйе энтропиясының  $S$  күшті төмендеуінің нәтижесінде болған. Суда еріген көмірсутек мөлшерінің өте аз болуына байланысты,  $S$  төмендеуін көмірсутек молекуласын суға ендірудің нәтижесінде оның қасиеттерінің өзгеруінің есебінен деп есептеуге болады. Жалпы мағынада энтропияның төмендеуі көмірсутек ерітіндісінде су молекуласының орналасу реттілігінің, таза сумен салыстырғанда жоғарылауынан болса керек.

Көптеген сутегілік байланыстарының нәтижесінде, су күшті ассоциацияланған сұйық болып табылады. Мұз күйде судың құрылымы максимал реттелген және сол уақытта максимал бос, мұз торы үшін су молекуласының координациялық саны ең аз, 4-ке тең. 0 °C-да мұз тығыздығының судікінен төмен болуы осы құбылыспен түсіндіріледі. Жоғарыда айтылғандардан көмірсутектердің еруі, тепе-теңдікті су құрылымы реттілігінің жоғары жағына қарай ығыстыратындығы көрініп тұр. Мұндай реттіліктің нәтижесінде судағы сутегілік байланыстардың саны артуы керек, бұл ЯМР әдісімен дәлелденген.

Кері процесті де, яғни энтропияның төмендеуіне әкелетін, судың бөтен көмірсутек молекулаларынан құтылуға ұмтылуын оңай елестетуге болады. Судың бұл қасиеті энтропияның артуына әкеледі және мұны гидрофобтық әрекеттесуді тудыратын бірінші себеп ретінде қарастыруға болады.

Гидрофобтық әрекеттесулер теориясының маңызды мәселесі олардың температурадан тәуелділігі болып табылады. Жалпы температураның жоғарылауы сутегілік байланыстың суда да және көмірсутек ерітіндісінде де бұзылуын туғызады. Соған байланысты судың реттелуіне қарсы процесс жүреді. Ал бұл судың көмірсутек молекулаларынан құтылуға ұмтылуы үдей түседі дегеніміз, бұл гидрофобтық әрекеттесулердің күшеюіне эквивалентті. Температураның жоғарылауымен көмірсутектердің суда еруінің төмендеуі температураның гидрофобтық әрекеттесуге әсерінің көрнекі иллюстрациясы болады.

Сонымен, гидрофобтық әрекеттесулер – бұл әлсіз молекулааралық тартылу күштерінің ерекше түрі. Универсалды мәнге ие Ван-дер-Ваальс күштерінен ерекшелігі, гидрофобтық әрекеттесулер ерекше сипатқа ие. Өйткені ол тек полюссіз молекулалар (радикалдар) арасында ғана және тек сулы ортада болады. Бұл кезде полюссіз молекулалар Ван-дер-Ваальстік әрекеттесудегідей тартылмайды. Олар қоршаған ортадағы су молекулаларының арқасында бір-біріне тығыла (сығылыса) түседі және бұл сыртқы «сығылысуға» заңды түрде Ван-дер-Ваальстік тартылу қосылады. Гидрофобтық әрекеттесулердің ерекшелігі олардың эндотермиялығында. Басқа барлық

молекулааралык эрекеттесулер температураның жоғарылауымен әлсірейді.

**1-тарауда қолданылған әдебиет тізімі:**

1. Угай Я.А. Общая химия. – М.: Высшая школа, 1984. – 440 с.
2. Дей М.К. Теоретическая неорганическая химия / М.К. Дей, Д. Селбин. – М.: Химия, 1969. – 432 с.
3. Никольский Б.П. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
4. Пчелин В.А. Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах. – М.: Знание, 1976. – 64 с.
5. Гурьянова Е.Н. Донорно-акцепторная связь / Е.Н. Гурьянова, И.П. Гольдштейн, И.П. Ромм. – М.: Химия. 1973. – 400 с.
6. Пиментел Дж. Водородная связь / Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. – М.: Мир. 1964. – 462 с.
7. Передереева С.И. Полимерные комплексы с переносом заряда / С.И. Передереева, И.Г. Орлов, М.И. Черкашин // Успехи химии, 1975. – Т. XLIV. – № 4. – С.602-621.
8. Марина Н.Г. Влияние водородных связей и ионных взаимодействий на свойства карбоксилсодержащих сополимеров и иономеров на их основе / Н.Г. Марина, Ю.Б. Монаков, С.Р. Рафиков // Успехи химии, 1979. – Т. XLVIII. – № 4. – С.722-748.
9. Арипов Э.А. Гидрофобные взаимодействия – научная основа подбора компонентов смесей химически не реагирующих поверхностно-активных веществ / Э.А. Арипов, Д.А. Таджикива // Узб. хим. журнал, 1996. – № 3. – С.28-36.
10. Хохлов А.Р. Самоорганизация в ион-содержащих полимерных системах / в А.Р. Хохло, Е.Е. Дормидонтова // Успехи физических наук, 1997. – Т.167. – №2. – С.113-128.
11. Филиппова О.Е. «Восприимчивые» полимерные гели // Высокомолек. соед., 2000. – Т.42. С, № 12. – С.2328-2352.
12. Supramolecular Design for Biological Applications // Ed. by N. Yui, CRC press, Boca Raton, 2002. – 409 p.

## 2-тарау. ЕРІТІНДІДЕГІ ИНТЕРПОЛИМЕРЛІК РЕАКЦИЯЛАР

### 2.1. Интерполимерлік комплекстердің түзілуі, табиғаты және классификациясы

Комплементарлы макромолекулалардың, интерполимерлік комплекстердің түзілуімен жүретін, ерітіндідегі кооперативтік реакциялары полимерлерді түрлендіруге және бағытталған түрде синтездеуге мол мүмкіндік туғызады. Сонымен бірге мұндай процестер табиғатта кең орын алған және тірі ағзалардың тіршілігінде маңызды рөл атқарады. ИПК түзілу реакциялары қазіргі таңда биосыйымды материалдар мен селективті жарғақтар (мембраналар) алуда, ағынды суларды тазалауда, биомолекулалар мен тірі жасушаларды инкапсуляциялауда және т.б. қолданылууда.

Комплементарлы деп функционалды топтары арнайы әрекеттесулерге бейім, ал геометриялық құрылымдары, полимер тізбегіне есептегенде, жеткілікті шамада саны көп макромолекулааралық байланыстардың түзілуіне кедергі келтірмейтін макромолекулаларды айтады.

ИПК нақты белгілі құрамға ие. Бұл оларды жаңа дербес қосылыстар ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. **Полимер-полимер** жүйесінде комплекс түзілу мүмкіндігі мәселелерін шешуге және оның құрамын анықтау үшін әртүрлі әдістерді: потенциометрлік, кондуктометрлік, лайлану, тұтқырлық, **калориметрлік**, кинетикалық, седиментациялық, қос сәулесыну, ЯМР-Н және ИҚ-спектроскопиялық, электронды-микроскопиялық және т.б. қолдануға болады. Бұл кезде тәжірибелік мәліметтерді титрлеу қисығы немесе **қасиет – құрам** диаграммасы түрінде келтіруге болады. Аддитивтіліктен ауытқу жүйеде әрекеттесудің болғанын көрсетеді, ал қисықтардағы ерекше нүктелер – экстремумдар, майысулар – поликомплекстегі полимерлі компоненттердің қатынасына, яғни олардың құрамына жауап береді.

Табиғатына байланысты интерполимерлі комплекстерді шартты түрде төрт негізгі кластарға топтауға болады:

- *Полиэлектролиттік комплекстер (ПЭК)*, олар келесі үлгі бойынша түзіледі:



**Поликатион + Полианион → ПЭК + төменмолекулалық иондар**

• *Сутегілік байланыстармен тұрақтандырылған интерполимерлі комплекстер, олар* келесі үлгі бойынша түзіледі:

**Протоноакцепторлы полимер + Протонодонорлы полимер**  $\xrightarrow{\text{H-байланыс}}$  **ИПК**

• *Стереокомплекстер, олар* кейбір стереореттелген полимерлер, мысалы изо- және синдиотактикалық полиметилметакрилат (ПММА) арасында пайда болады:

**Изо-ПММА + синдио-ПММА**  $\xrightarrow{\text{Ван-дер-Ваальс күштері}}$  **комплекс**

• *Заряд ауысатын комплекстер (ЗАК), олар* төмендегі үлгі бойынша түзіледі:

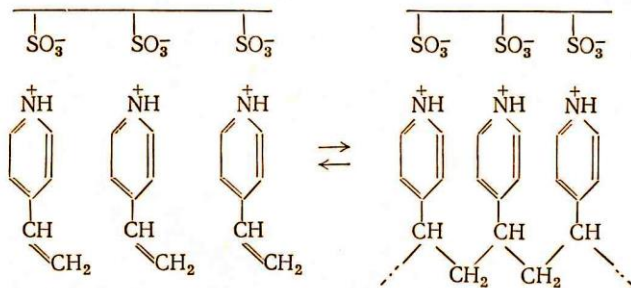
**Электроноакцепторлы полимер + Электронодонорлы полимер**  $\rightarrow$  **КПЗ**

Сонымен қатар екі немесе бірнеше байланыстар түрімен тұрақтандырылған комплекстердің аралас түрлері де белгілі. Сулы ерітінділерде ИПК тұрақтандыруда макромолекулаларды ықшамдалуға қабілеттендіретін гидрофобтық байланыстардың орны ерекше. Гидрофобтық әрекеттесулер деп суда еріген полюссіз органикалық топтардың арасындағы тиімді тартылу күштерін айтады. Бұл күштің табиғаты мұндай топтардың сумен энергетикалық байланысының балансымен және суға тән сутегілік байланыстар торының бұзылуына негізделген энтропиялық факторларға байланысты.

ИПК алуды принциптері әртүрлі үш әдіспен жүзеге асыруға болады:

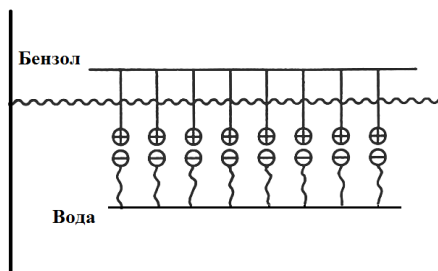
1. *Бастапқы макромолекулалық компоненттердің ерітінділерін араластыру арқылы.* Бұл кезде ИПК коллоидтық дисперсия түрінде түзіледі не болмаса олар тұнбаға түседі.

2. *Матрицалық полимерлеу арқылы.* Яғни өзіне комплементарлы полимер ортасында бір мономер полимерленеді. Мысалы, 4-винилпиридиннің поливинилсульфоқышқылы қатысында полимерленуі:



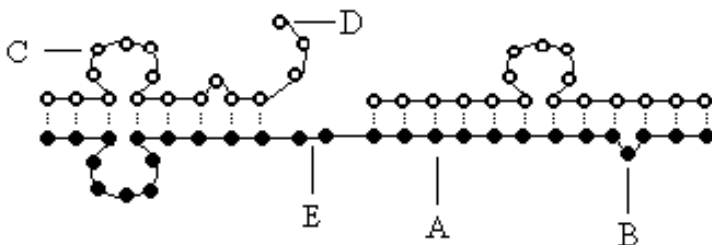
4-сурет. Матрицалық полимерлеу арқылы полиэлектролиттік комплексті алу

3. *Реакцияны араласпайтын екі сұйық ортасында жүргізу.* Ұсынылған әдісте екі комплементарлы полимерлердің ерітінділерін өзара араласпайтын еріткіштерде қосады. Бұл кезде ИПК екі фазаның бөліну шекарасында жұқа үлдір түрінде қалыптасады, мысалы, полиметакрил қышқылының судағы және поли-2-винилпиридиннің бензолдағы ерітіндісі:



5-сурет. Фазааралық шекарада полиэлектролиттік комплекстің түзілуі

ИПК алу әдісі түзілетін поликомплекстің құрылымы мен қасиеттеріне елеулі әсер етеді. Макромолекулалық компоненттерді жалпы еріткіште араластыру арқылы түзілген поликомплекстің құрылымы, қағида бойынша идеал емес және екіқатар А бөліктерімен бірге әртүрлі ақауларды: В бос буындарын, С тұзақтарын, Д тізбегінің ұштарын, Е сызықты еркін фрагменттерін құрайды:



6-сурет. Интерполимерлі комплекстер құрылымының жобасы

Қағида бойынша, матрицалық полимерлеумен алынған комплекстердің, алдын ала синтезделген полимерлерді араластыру арқылы алынған ИПК-мен салыстырғанда, ақау сандары азырақ болады.

## 2.2. Матрицалық полиреакциялар

*Матрицалық полиреакция* дегеніміз – бұл басқа макромолекулалардың (матрицалар) қатысуымен жүргізілетін, мономерлер мен олигомерлердің макромолекулаларға химиялық түрленуі. Мұндай процесте полимер матрицасына мономерді ұйымдастыру электрстатикалық әрекеттесулер, сутегілік байланыстар және т.б. арқылы жүзеге асырылады.

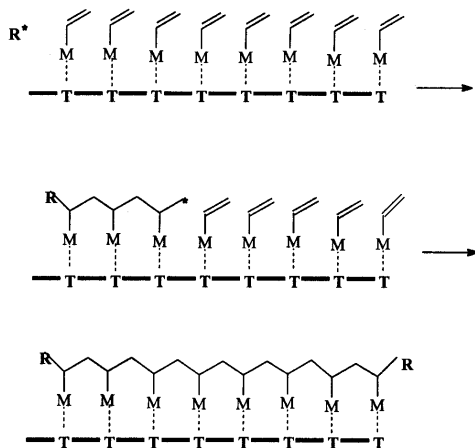
Матрицалық полиреакцияларды процестің механизміне байланысты матрицалық поликонденсацияға (template polycondensation), радикалды және ионды матрицалық полимерлеуге (template polymerization), полиқосылу немесе циклдің ашылуымен жүретін полимерлеуге классификациялауға болады.

Матрицалық полимерлеу идеясын Shwarz 1954 жылы генетикалық код және тірі ағзаларды алудың молекулалық

механизмі ашылғаннан кейін алғаш рет ұсынған. ДНК мен РНК матрицасының қатысында биополимерлер синтезінің, сонымен қатар бірқатар ферментативтік процестердің ұқсастығына байланысты қазіргі уақытта матрицалық полиреакцияларға деген қызығушылық едәуір артуда.

Қазіргі кезде процестің матрицалық екендігін анықтау критерийі айқын анықталмаған. Әдетте процесс кинетикасының (кинетикалық эффекттер), макромолекуланың молекулалық салмағы мен молекула-массалық таралуының (молекулалық эффект), макротізбектің тактикалығының немесе буындардың орналасу реттілігінің өзгеруі арқылы байқалатын «матрицалық эффект» – тәжірибелік критерийі болып табылады.

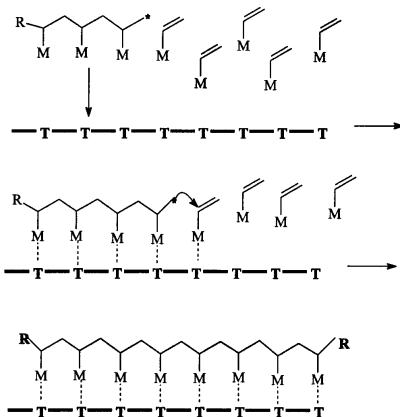
Матрицалық полимерлеу әртүрлі екі – ілгек-сыдырма (zip) және басып алу (pick-up) механизмімен жүруі мүмкін. Бірінші жағдайда мономер молекуласы матрицамен күшті электрстатикалық әрекеттесулермен немесе сутегілік байланыстармен байланысқан және полимерлеу матрицаның ықпалымен бірден жүреді:



**7-сурет. Ілгек-сыдырма (zip) механизмі бойынша жүретін матрицалық полимерлеу реакциясының нұсқасы**

Екінші жағдайда мономер молекулалары реакцияның басында бос болады және полимерлеу матрицадан тыс өтеді. Олигомерлік радикалдар белгілі дағдарыстық ұзындыққа

жеткенде олар матрицамен комплекске түседі және оның әсерінен тізбек әрі қарай өседі:



**8-сурет. Басып алу (pick-up) механизмі бойынша жүретін матрицалық полимерлеу реакциясының нұсқасы**

Матрицалық полимерлеу механизмін процесс кинетикасының мәліметтерінен айқындауға болады. Бұл үшін жүйедегі мономер концентрациясының тұрақты шамасында  $[M]$  матрица концентрациясының  $[T]$  реакция жылдамдығына әсерін зерттейді. Егер процестің максимал жылдамдығы  $[T]/[M]$  қатынасы бірге жақындағанда орын алатын болса, ал содан соң төмендесе, онда бұл жағдай «ілгек-сыдырма» механизмінің жүргенін көрсетеді. Егер  $[T]/[M]=1$  қатынасына жеткеннен кейін жылдамдық өзгермесе, онда «басып алу» механизмі бойынша жүрген процесс жайлы айтуға болады.

Матрицалық полиреакциялар, әрекеттесу табиғатына байланысты, электрстатикалық әрекеттесулермен, сутегілік байланыстармен және т.б. тұрақтандырылған интерполимерлік комплекстердің қалыптасуына әкеледі.

Матрицалық полиреакцияларда еншілес молекуладағы:

- 1) химиялық буындарының құрамын және орналасу ретін (өсудің әрбір қарапайым сатысына қатысатын, серіктестерін матрицалардың «анықтайтындығының» арқасында);

2) матрицаның полимерлеу немесе олардың қоршалмаған бөліктерінің дәрежесімен анықталатын полимерлеу дәрежесін (молекулалық массасы) бақылауға болады.

Бақылаудың бұл түрлері құрылымдық матрицалық әсерлерді (эффекттерді) негіздейді. Оларды синтез аяқталғаннан кейін еншілес макромолекула мен матрицаның құрылымы мен қасиеттерін салыстыра отырып зерттеу арқылы табуға болады.

Синтездеу барысында матрица жоқ жағдайдағы сәйкес полиреакциямен салыстырғанда матрицалық полиреакцияның үдеуі немесе баяулауы арқылы көрінетін динамикалық әсерлер байқалуы мүмкін.

## 2-тарауда қолданылған әдебиет тізімі:

1. Бектуров Е.А. Интерполимерные комплексы / Е.А. Бектуров, Л.А. Бимендина. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 264 с.
2. Bekturov E.A. Interpolymer complexes / E.A. Bekturov, L.A. Bimendina // Adv. Polym. Sci. 1981. – V.41. – P.99.
3. Tsuchida E. Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes / E. Tsuchida, K. Abe // Adv. Polym. Sci. 1982. **45**. – P.1.
4. Кабанов В.А. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах / В.А. Кабанов, И.М. Паписов // Высокомолек. соед. 1979. – Т.21А. – № 2. – С.244.
5. Кудайбергенов С. Физическая химия растворов полимеров / С. Кудайбергенов, Е. Бектуров, Ш. Шаяхметов. – Алматы: Санат, 1995. – 248 с.
6. Зезин А.Б. Полиэлектролитные комплексы / А.Б. Зезин, В.Б. Рогачева // Сб. Успехи химии и физики полимеров. – М.: Химия, 1973. – С.3.
7. Bixler H.I. Polyelectrolyte complexes / H.I. Bixler, A.S. Michaels // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. – 1969. – V.10. – P.765.
8. Molyneux P. Water-Soluble Polymers: Properties and Behavior. – 1982. – Vol. II, Chapter 3. – P.159.

### 3-тарау. ИНТЕРПОЛИМЕРЛІ КОМПЛЕКСТЕРДІҢ КЛАСТАРЫ

#### 3.1. Полиэлектролиттік комплекстер

Қарама-қарсы зарядталған полиэлектролиттер – поликатиондар мен полианиондар әрекеттесуінің өнімдері полиэлектролиттік комплекстер (ПЭК) болып табылады. ПЭК төмендегідей төрт түрлі комбинацияда алынады:

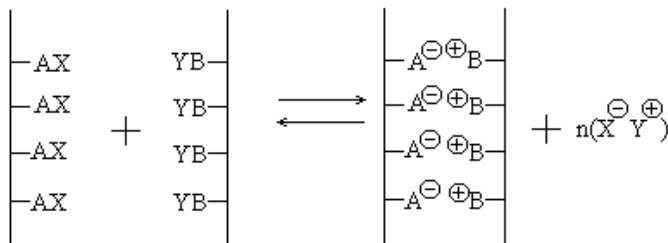
- **Күшті полиқышқыл – күшті полинегіз** (мысалы, натрий полистиролсульфонаты мен поли (4-винилбензилтриметиламмоний хлориді негізіндегі ПЭК).

- **Күшті полиқышқыл – әлсіз полинегіз** (мысалы, натрий полистиролсульфонаты мен полиэтиленимин негізіндегі ПЭК).

- **Әлсіз полиқышқыл – күшті полинегіз** (мысалы, полиакрил қышқылы мен поли (2-метақрилоилоксиэтилтриметиламмоний хлориді негізіндегі ПЭК).

- **Әлсіз полиқышқыл – әлсіз полинегіз** (мысалы, полиакрил қышқылы мен полиэтиленимин негізіндегі ПЭК).

Қарама-қарсы зарядталған полиэлектролиттердің әрекеттесуі барысында құрамдары стехиометриялық (СПЭК), бейстехиометриялық (БПЭК) комплекстердің қалыптасуы мүмкін. Бірінші жағдайда поликомплексдің қарама-қарсы зарядталған топтарының қатынасы 1:1 және ереже бойынша, мұндай комплекстер төмендегі үлгіге сәйкес, тұнба түрінде түзіледі:

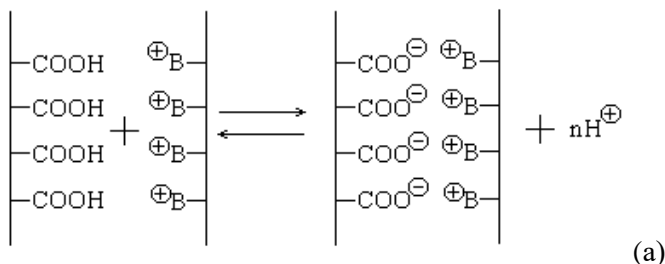


мұндағы -AX – полимерлі қышқылдың немесе оның тұзының функционалды тобы; -YB – полинегіз немесе тұзының функционалды тобы.

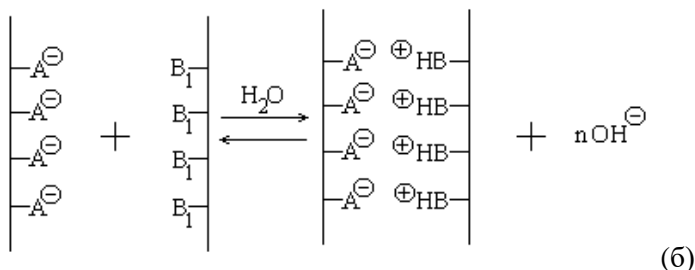
9-сурет. Полиэлектролиттік комплекстердің түзілу нұсқасы

Макромолекуланың функционалды топтары арасындағы реакциялардың нәтижесінде тұздық байланыстар пайда болады. Мұндай әрбір байланыстың пайда болуы қоршаған ортаға  $X^-$  және  $Y^+$  төменмолекулалық иондар жұбының бөлінуімен жүреді.

Бұл тепе-теңдікті, реакцияның төменмолекулалық өнімінің концентрациясын өзгерте отырып, екі жаққа да ауытқытуға болады. Осыған сәйкес, интерполиэлектролиттік реакциялардың теңдігін зерттеу әдістерінің бірі жүйедегі төмен молекулалық иондардың концентрациясын зерттеуге негізделген. Егер реакция протондар немесе гидроксил иондардың бөлінуімен жүретін болса, онда мұны оңай іске асыруға болады. Бұл реакцияның макромолекулалық компонентінің бірі әлсіз полиқышқыл немесе полинегіз, ал екіншісі – поликатион немесе сәйкесінше, полианион болғанда орын алады:



мұндағы  $-\text{B}^+$  -мысалы, зарядталған аминтобы.



мұндағы  $-\text{A}^+$  - полимер тізбегі буынының анионды тобы,  $-\text{B}_1$  – мысалы, біріншілік, екіншілік және үшіншілік аминтобы.

10-сурет. Әлсіз полиқышқыл мен поликатион (а) және әлсіз полинегіз бен полианион (б) қатысуымен ПЭК қалыптасу нұсқасы



Реакцияның мұндай түрлерін потенциометрлік титрлеу әдісімен зерттеуге және түзілген макромолекулааралық тұздық байланыстың үлесі болып табылатын максимал мүмкін саннан оның түрлену дәрежесін ( $\theta$ ) есептеуге болады. рН-тың әрбір мәніне  $\theta$  тепе-тең мәні тура келеді. Түрлену тереңдігін потенциометрлік титрлеу мәндерінен оңай есептеуге болады. Егер ПЭК бөлшектері  $\theta$  өзгеру интервалында стехиометриялық болып келсе, онда тұздық байланыс концентрациясының ( $C_T$ ) кез келген полиэлектролиттің функционал топтарының бастапқы концентрациясына ( $C_0$ ) қатынасы ретінде анықтауға болады. Ал егер түзілетін ПЭК бейстехиометриялық болса, онда  $\theta$  ПЭК-тің құрамына аз мөлшерде енгізілген компонент буындарының концентрациясы мен  $C_T$  қатынасы арқылы анықталады. Әрбір макромолекулааралық тұздық байланыстың түзілуі қоршаған ортаға протон немесе гидроксил-ионының бөлінуімен жүретіндіктен,  $C_T$  мен  $\theta$  анықтау үшін төмендегі теңдеуді қолдануға болады:

$$C_C = \theta \cdot C_0 = q_c / V + [H^+],$$

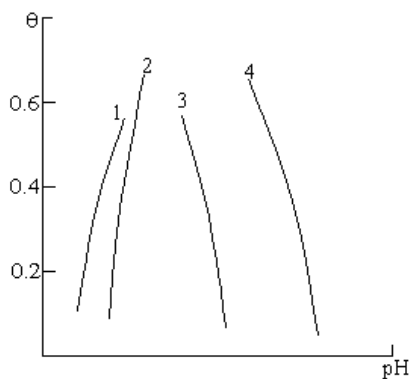
мұндағы  $q_c$  – енгізілген титранттың (сілті) көлемі,  $[H^+]$  – ерітіндідегі протондардың концентрациясы,  $V$  – реакциялық қоспаның көлемі;

$$C_C = \theta \cdot C_0 = q_k / V + [OH^-],$$

мұндағы  $q_k$  – енгізілген титранттың (қышқылдың) көлемі,  $[OH^-]$  – ерітіндідегі гидроксил-иондардың саны.

Әрекеттеспейтін макромолекулалар қоспасының ( $\theta=0$ ) аяқталған реакция өніміне ( $\theta=1$ ) айналуы рН-тың қысқа интервалында жүзеге асады. Бұл процестің кооперативтілігін көрсетеді.

$\theta$  – рН координатасында сұлбалары оң бұрыштық коэффициентке ие (9-суреттегі 1, 2-қисық) реакциялар (8-а сурет,) тепе-теңдігіне, ал теріс бұрыштық коэффициентке иелер (9-суреттегі 3, 4-қисық) – (8-б сурет,) тепе-теңдігіне сәйкес болады.

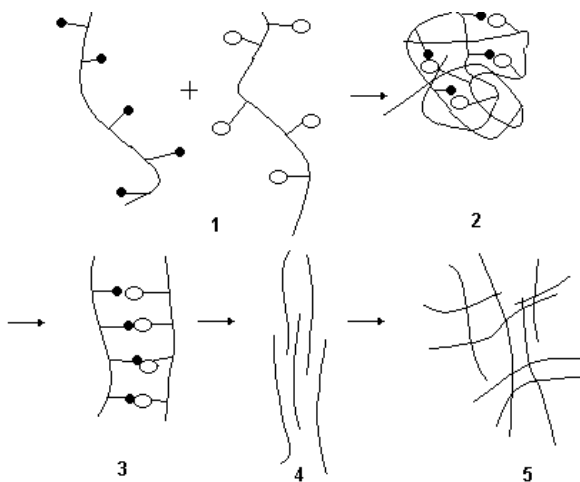


**11-сурет. Полиэлектrolиттік реакцияның түрлену дәрежесін ортаның рН-нан тәуелділік қисықтары**

Комплементарлы полимерлер ерітінділерін жалпы еріткіште араластырған кездегі ПЭК түзілу процесін төмендегідей сипаттауға болады (10-сурет). Бірінші сатыда полиэлектролит ерітінділерін араластырғаннан кейін ПЭК аморфты, тепе-теңдіксіз және ретсіз болады (2). Ары қарай, екінші сатыда, релаксациялық процестер орын алады: ішкі комплекстік қайта құру және біріншілік ПЭК реттілігі жоғарырақ күйге ауысады (3). Бұл кезде қосымша иондық байланыстар түзіледі және ПЭК құрылымында дефектілер азаяды.

Келесі сатыда, гидрофобтық әрекеттесулер арқылы екіншілік комплекстердің молекулааралық агрегациялануына байланысты, үшөлшемді құрылым (5) түзуге қабілетті, фибриллярлы құрылым (4) түзілуі мүмкін.

ПЭК агрегациясына полиэлектролиттің құрылымы (тізбектің ұзындығы, қатаңдығы, макротізбектің тығыздық заряды, гидрофобтілік және т.б.) және комплекс түзу жағдайы (еріткіш сапасы, ерітіндінің иондық күші, рН, температура және т.б.) әсер етеді.



12-сурет. ПЭК құрылымындағы ішкікомплекттік қайта құрылу жобасы

Ерітіндінің иондық күші ПЭК түзілу мүмкіндігіне көп әсер етеді. Мысалы, ерітіндіде төмен молекулалық тұз концентрациясының өсуі мен экрандау эффектісіне байланысты, әлсіз полиэлектрлиттердің диссоциациясының күшеюінен, ішкімолекулалық электрстатикалық тебілудің төмендеуіне байланысты және макротізбектің контракциясының нәтижесінде гидрофобтық әрекеттесулер интенсивтілігінің артуынан электрстатикалық әрекеттесулер әлсірейді. Жалпы ерітіндінің белгілі бір иондық күшінен жоғары шамада ерімейтін ПЭК түзілуі байқалмайды.

Егер әрекеттесіп отырған полиэлектрлиттердің тым болмаса біреуі әлсіз болса, онда ерітіндінің рН-ы оның диссоциациялану дәрежесін анықтайды, сол себепті ПЭК түзілу мүмкіндігін және құрылымын анықтайды. Мысалы, полиакрилқышқылының күшті катионды полиэлектрлит – поли(2-метакрилоилоксиэтилтриметил-аммоний хлоридімен) комплекстері үшін қышқыл аймақта рН шекті мәні бар, одан төмен шамада ПЭК түзілуі байқалмайды.

ПЭК сонымен қатар органикалық еріткіштерде де түзілуі мүмкін. Бұл кезде полюстілігі төмен органикалық еріткішке ауысу зарядталған топтар арасындағы электрстатикалық

әрекеттесулердің үдеуіне, ионды топтардың диссоциациясының төмендеуіне және гидрофобтық әрекеттесулердің әлсіреуіне әкеледі.

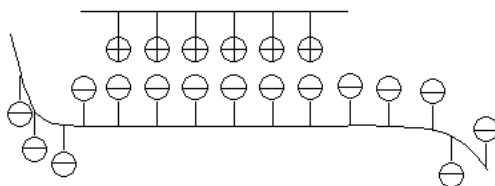
Стехиометриялық полиэлектролиттер құрғақ күйде қатаң және нәзік зат болып табылады, сонымен бірге белгілі еріткіштердің ешқайсысында ерімейді. ПЭК-ті тек су, органикалық еріткіш және төменмолекулалық тұздан тұратын үшкомпонентті жүйеде ғана ерітуге болады. Айта кететін жай, артық мөлшерде алынған төмен молекулалы электролиттермен қарама-қарсы зарядталған макроиондардың белгіленген зарядтарының тиімді экрандануының нәтижесінде бұзылуын поликомплектің еруі деп айтады.

Дымқыл жерде ПЭК кәдімгі гидрогель, яғни едәуір мөлшерде суды сіңіруге қабілетті, үшөлшемді тігілген гидрофильді торлар болып табылады. Олар суды және кішкентай молекулалардың ерітінділерін жақсы өткізеді, бұл жағдай оларды өткізгіштік қабілетін сыртқы ортаның жағдайларымен (мысалы ортаның рН-ымен) кең аймақта бақылауға болатын жарғақтар ретінде қолдануға мүмкіндік туғызады.

ПЭК негізінде жұқа үлдірлерді және жарғақтарды дайындау процесі қағида бойынша көп сатылы процесс болып табылады және поликомплекті тұнба түрінде бөлуден, оны су-ацетон-төмен молекулалық тұз үштік қоспасында еріту, арнайы табанда үлдірлерді құюдан, еріткішті буландыру арқылы жоюдан, кейде термиялық өңдеуден тұрады. ПЭК үлдірлерін алудың бірсатылы әдісі комплекстүзілу реакциясын, комплекстің бастапқы компоненттері ерітілген араласпайтын екі сұйықтардың бөліну шекарасында жүргізуге негізделген. Бұл кезде интерполимерлік әрекеттесудің нәтижесінде араласпайтын сұйықтың бөліну шекарасында ПЭК-тің жұқа үлдірі қалыптасады.

Бейстехиометриялық полиэлектролиттік комплекстердің (БПЭК) стехиометриялықтардан (СПЭК) ерекшелігі суда ериді, бұл оларды зерттеу үшін полимерлердің ерітінділерін зерттеуде қолданылатын (жарықшашырату, жылдамдатылған седиментация, вискозиметрия және т.б.) әртүрлі физика-химиялық әдістерді қолдануға мүмкіндік туғызады.

Қазіргі таңда қолданылатын терминологияға сәйкес БПЭК лиофильдейтін полиэлектролит (ЛПЭ) және қарама-қарсы зарядталған блоктаушы полиэлектролиттен (БПЭ) құралады. БПЭК-тің құрамында ЛПЭ буындары БПЭ буындарымен салыстырғанда артық мөлшерде ендірілген, яғни БПЭК-тің құрамы  $n = [\text{БПЭ}]/[\text{ЛПЭ}]$  бірден төмен. Өзара интерполимерлік тұздық байланыстармен байланысқан ЛПЭ тізбектері мен БПЭ тізбектерінің фрагменттері салыстырмалы түрде гидрофобты, сулы ерітінділерде сегрегациялануға қабілетті, екіқатар тізбектерді түзеді. ЛПЭ-нің ұштары мен тұзақтары жалпы бөлшектің ерігіштігін қамтамасыз етеді:



12-сурет.  
БПЭК  
құрылымының  
жобасы

Суда еритін БПЭК-ді белгілі бір жағдайларды сақтай отырып химиялық құрылымы алуан түрлі, қарама-қарсы зарядталған полиэлектролиттерден алуға болады. БПЭК алудың ең қарапайым әрі универсал әдісі – бейэквивалентті қатынаста алынған, екеуі де зарядталған рН-тың аймағында және төмен молекулалық электролиттің аз мөлшерінің қатысында қарама-қарсы зарядталған полиэлектролиттердің сулы ерітінділерін тікелей араластырудан тұрады.

### 3.2. Биополимерлердің поликомплекстері

Табиғи сызықты полиэлектролиттердің – негізінен нуклеин қышқылдарының ақуыздармен комплекстері – тірі табиғатта ерекше орын алады. Нуклеин қышқылдарының ақуыздар – гистондармен комплекстүзуі генетикалық информацияның берілу процесін басқаруда маңызды орын алады. Нуклеин қышқылдарының ферменттермен комплекстері, белгілі болып отырғандай, ДНҚ редупликациясында «жұмыс денесі» ретінде, РНҚ мен ақуыздардың биосинтезінде, ағзаның иммунды жүйесін жасауда және функциясында қызмет етеді.

Осыған байланысты, биополимерлердің синтетикалық полимерлермен әрекеттесуін зерттеу тірі табиғатта жүретін процестерді түсінуде үлкен қызығушылық тудырады.

Қарама-қарсы зарядталған сызықты синтетикалық полиэлектролиттердің арасында жүретін әрекеттесулер үшін дамытылған әдістерді синтетикалық полиэлектролиттер мен ақуыздардың арасында жүретін реакцияларды зерттеуге жемісті қолдануға болады.

**Глобулалы** ақуыздардың синтетикалық полиэлектролиттермен комплекстүзілуі барысында фазалық бөліну болады немесе суда еритін өнімдер қалыптасады. Бірінші жағдайда полимермен байытылған фаза сұйық күйде (комплекті коацерват), сондай-ақ қатты тұнба түрінде де болуы мүмкін.

Қарама-қарсы зарядталған, заряд тығыздығы салыстырмалы түрде төмен полиэлектролиттердің сулы ерітінділерін араластырғанда болатын комплекті коацерват құбылысы, яғни сұйық-сұйық фазалық бөлінуі алғаш рет біріншілік аминтоптары бар желатин және полимерлі қышқыл болып табылатын гуммиарабик сияқты табиғи полимерлерде байқалған. Желатиннің амфотерлі табиғатына және гуммиарабиктің әлсіз қышқылдығына байланысты комплекс ерітіндінің рН-ын жоғарылатқанда немесе төмендеткенде оңай бұзылады. Желатин макромолекулалары оң зарядталған, яғни оның 4,8-ге тең изоэлектрлік нүктесінен төмен рН-тың мәндерінде, ал гуммиарабиктің макромолекуласы теріс зарядталғанда, яғни тым төмен емес рН мәндерінде ғана комплекс түзіледі. Коацерваттық комплекстер, қарама-қарсы зарядталған полиэлектролиттердің зарядтарының экрандауына байланысты олардың бұзылуына әкелетін төмен молекулалық электролиттердің қатысына өте сезімтал. Сонымен, комплекті коацервацияны ортаның рН, температурасы, компоненттердің қатынасы мен абсолюттік **концентрациясы**, ерітіндідегі төмен молекулалық тұздардың қатысуы және **концентрациясы** анықтайды.

Глобулалы ақуыздардың синтетикалық полиэлектролиттермен комплекстерінің синтетикалық полимерлердің полиэлектролиттік комплекстерімен салыстырғанда бірқатар ерекшеліктері бар. Мысалы, **өгіз іркіті** альбуминінің әртүрлі

полиэлектrolиттермен поликомплекстерін төмендегі құрылыммен көрсетуге болады:



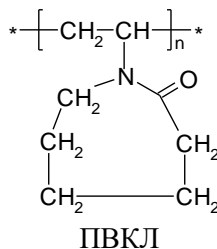
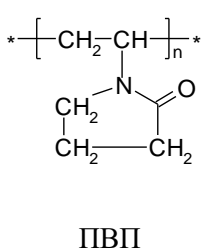
14-сурет. **Өгіз іркіті** альбуминінің әртүрлі полиэлектролиттермен поликомплекстерінің нұсқасы

Діңнің өзегін ақуыздың глобулалары құрайды, оларға сызықты макромолекула оралып тұрады. Сонымен бірге діңнің ұзындығы (яғни олардағы глобулалардың саны) сызықты макромолекулалардың полимерлеу дәрежесіне тура пропорционал болады.

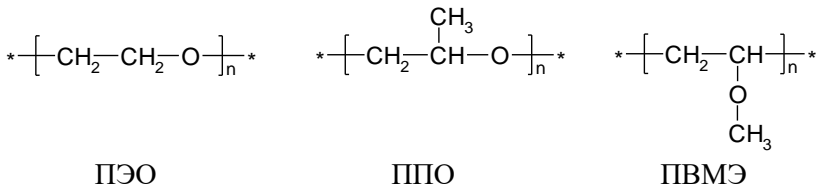
### 3.3. Сутегілік байланыстар арқылы түзілген комплекстер

Сутегілік байланыстар арқылы интерполимерлік комплекстер полимерлі қышқылдардың протонакцепторлы ионсыз полимерлермен әрекеттесуінің нәтижесінде қалыптасады. Поликарбон қышқылдарымен ИПК түзуге қабілетті ионсыз полимерлердің ауқымы кең және сан алуан. Құрылымдық белгілері бойынша оларды бірнеше топқа бөлуге болады:

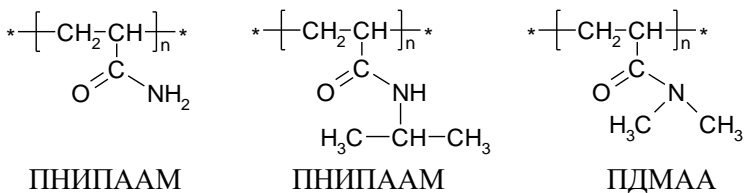
1. Лактамдық топтарды құрайтын полимерлер (**поли(N-винилпирролидон)**(ПВП), поливинилкапролактam (ПВКЛ):



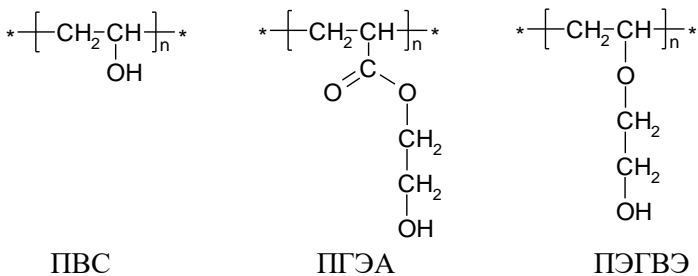
2. Негізгі тізбегінде (полиэтиленоксид (ПЭО), полипропиленоксид (ППО)) немесе жанама тізбегінде (поливинилметил эфирі (ПВМЭ)) жай эфирлі байланыстарды құрайтын полимерлер:



3. Акрил типтес полимерлер (полиакриламид (ПАА), поли-*N*-изопропилакриламид (ПНИПААМ), поли-*N,N*-диметилакриламид (ПДМАА) және т.б.):

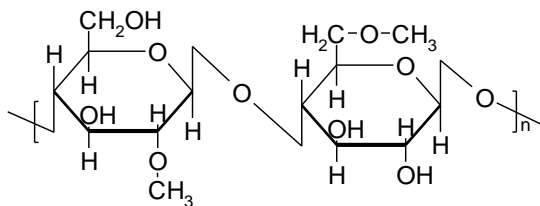


4. Полимерлі спирттер (поливинил спирті (ПВС), гидроксиэтилакрилат (ГЭА), этиленгликольдің винил эфирі (ПЭГВЭ) және т.б.):

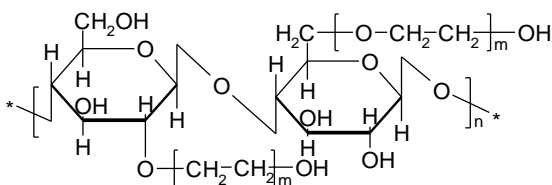




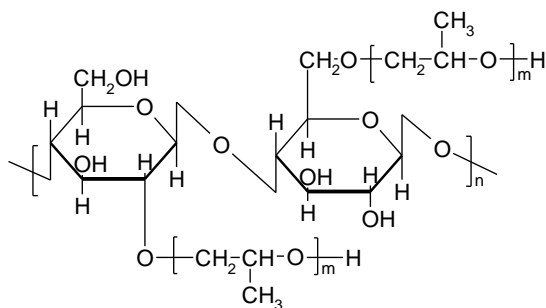
5. Полисахаридтер (метилцеллюлоза (МЦ), гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ), гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ), гидроксипропилметилцеллюлоза (ГПМЦ) және т.б.):



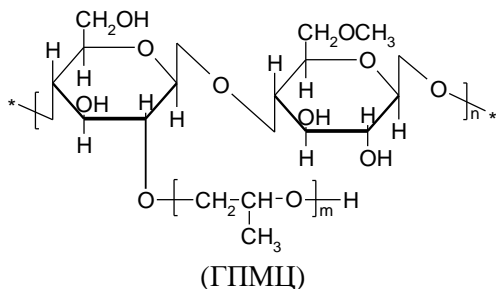
(МЦ)



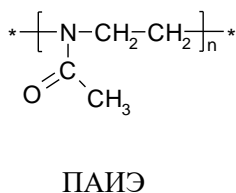
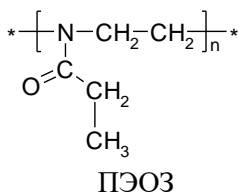
(ГЭЦ)



(ГПЦ)

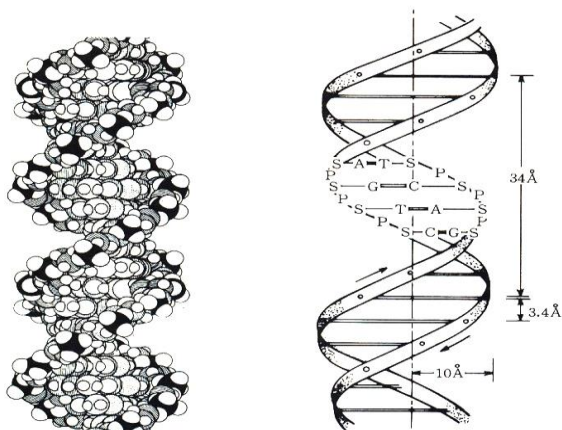


б. Басқа да полимерлер (полиэтилоксазолин (ПЭОЗ), поли-N-ацетилиминоэтилен (ПАИЭ)):



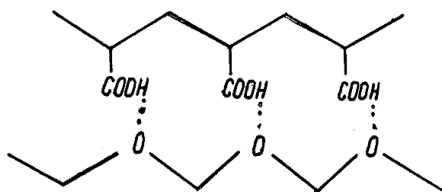
Бірақ келтірілген классификация шартты болып табылады. Өйткені полимерлерді құрылымдары бойынша бір кезде бірнеше топқа бөлуге болады (мысалы, полиэтиленгликоль, поли-2-гидроксиэтилакрилат, полиэтиленгликольдің винил эфири және т.б.).

Сутегілік байланыстармен тұрақтандырылған интерполимерлік комплекстерінің мысалы ретінде ДНҚ қоспиралды құрылымын қарастыруға болады (15-сурет). ДНҚ құрылымы аденин-тимин және гуанин-цитозин негіздерінің жұптарының арасындағы сутегілік байланыстармен тұрақтандырылады.



15-сурет. ДНҚ-ның сызбалық кескіні (Крик пен Уотсон бойынша)

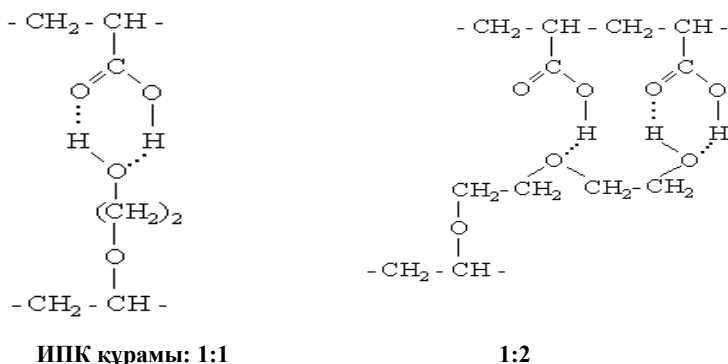
Мұнай комплекстер синтетикалық полимерлер үшін де белгілі. Олар суда және кейбір полярлы еріткіштерде (метанол, этанол, ДМФА және т.б.), мысалы, протонодонорлық (полиметакрил қышқылы (ПМАҚ) мен полиакрил қышқылының (ПАК), протоноакцепторлық полимерлері (полиэтиленоксид (ПЭО), поливинил қышқылы (ПВС), поливинилпирролидон (ПВПД) және т.б. әрекеттесуі нәтижесінде түзіледі. Төменде осындай комплекстің құрылымы келтірілген (16-сурет).



16-сурет. Полиакрил қышқылы мен полиэтиленгликолдің комплексінің құрылымының сызбасы

Жалпы жағдайда, мұндай полимерлердің макромолекулалары протондардың акцепторлары рөлін атқаратын оттегінің болмаса азоттың атомдарын құрауы қажет.

Сутегілік байланыстармен тұрақтандырылған ИПК құрамы ионсыз полимердегі протонакцепторлық орталықтардың санымен анықталуы мүмкін. Сонымен, ионсыз полимердің құраушы буынында оттегі атомы мөлшерінің артуымен, мысалы этиленгликольдің винил эфирінен (ЭГВЭ) диэтиленгликольдің винил эфиріне (ДЭГВЭ) ауысу, поликомплекспен байланысқан поликарбон қышқылдарының буындарының саны да артады:



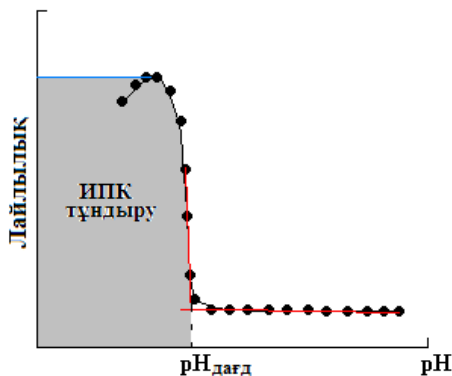
**17-сурет. ПЭГВЭ – ПАҚ (1) және ПДЭГВЭ – ПАҚ (2) жүйелерінің комплекстүзілу нұсқасы**

ИПК түзілу процестері бірқатар дағдарыстық құбылыстармен сипатталады. Сыртқы ортаның әртүрлі параметрлерінің болмашы өзгерістеріне жүйенің қасиеттері елеулі тәуелді болып келеді. Сонымен, алғашқы шолу жұмыстарында полимерлердің молекулалық массаларының төменгі және жоғарғы шектері болатындығы, олардан төменде және жоғарыда комплекс түзілу процесі жүрмейтіндігі немесе беріктігі төмен комплекстердің түзілуімен сипатталатындығы көрсетілген. Осыдан бөлек, комплементарлы макромолекулалар арасында сутегілік байланыс тығыздығының қажетті деңгейін қамтамасыз ететін, полимер-полимер комплексі түзілуі үшін полимерде функционалды топтардың минималды дағдарыстық мөлшерінің болуы қажет. Сонымен бірге бірқатар авторлардың пікірі бойынша, сулы ерітіндіде ИПК рН-тың белгілі бір дағдарыстық мәндерінен ( $pH_{дағд.}$ ) төмен шамада ғана түзіледі.

Өйткені поликарбон қышқылдарының құрылымында сутегілік байланыс түзуге қабілеттілікті тек иондалмаған карбоксил топтары көрсетеді. Комплекстүзудің дағдарыстық рН-ы бар екендігін алғаш рет Tsuchida әріптестерімен көрсеткен, оның жұмыстарында рН<sub>дағд.</sub> шамасы гравиметриялық әдіспен анықталған. Осыдан біраз уақыттан кейін Барановский және басқалар рН<sub>дағд.</sub> мәнін табуға тұтқырлық әдісін қолданған және оның мәні неғұрлым жоғары болған сайын полимер ерітіндісінің тұтқырлығы, ИПК ықшам құрылымының ыдырауына байланысты, күрт артатындығы тағайындалған. Бірақ рН<sub>дағд.</sub> анықтаудың гравиметриялық және тұтқырлық әдістері көп еңбек шығымын талап етеді, сонымен бірге барлық уақытта дәл шықпайды.

Ұсынылып отырған оқу құралының авторлары рН<sub>дағд.</sub> мәнін бағалау үшін лайлылық (турбидиметрия) әдісін қолданған. Өйткені бастапқы полимерлі компоненттермен салыстырғанда жоғары гидрофобтылықпен сипатталатын ИПК ықшам құрылымының қалыптасуы нәтижесінде фазалық қатпарлануға байланысты, рН<sub>дағд.</sub> шамасына сәйкес келетін белгілі бір қышқылдылықтың мәніне келгенде, поликарбон қышқылы – ионсыз полимер қоспасының сулы ерітінділерінің бұлдырлығының (оптикалық тығыздығының) рН-тан тәуелділігі күрт артумен сипатталады. Бұл жоғары дәрежелі дәлділікті қамтамасыз ететін рН<sub>дағд.</sub> шамасын анықтаудың қарапайым әдісі болып табылады (18-сурет).

Комплекстүзудің рН дағдарыстық мәні әрекеттесіп отырған макромолекулалардың табиғатына, концентрациясы мен иондық күшке, сонымен бірге ерітіндідегі әртүрлі заттардың қатысына тәуелді. Дағдарыстық рН-тың шамасы, поликарбон қышқылы – ионсыз полимер жүйесінің сулы ерітінділерде комплекстүзуі қабілеттілігінің сандық критерийі ретінде қолданыла алады. Оның артуы макромолекулалардың ИПК түзу қабілеттілігінің күшейгенін көрсетеді.

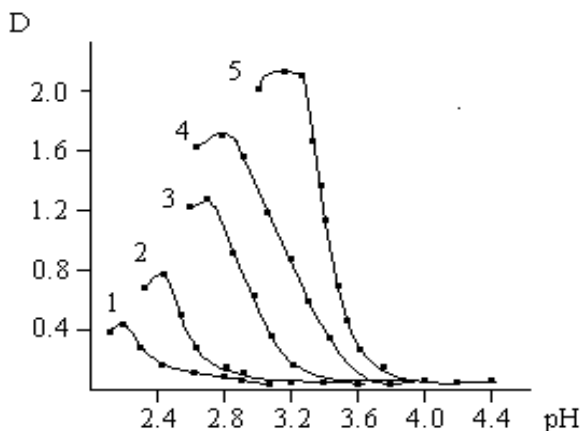


**18-сурет. Ионсыз полимер және поликарбон қышқылдары қоспалары сулы ерітінділері оптикалық тығыздықтарының ортаның рН-ынан тәуелділік қисықтары**

19-суретте ЭГВЭ-ВБЭ сополимерлерімен ПАҚ эквимольді қоспаларын лайлану әдісімен зерттеу арқылы эрекеттесетін полимерлі компоненттері концентрацияларының олардың сулы ерітіндіде комплекстүзуіне әсері көрсетілген. рН<sub>дағд</sub> мәніне сәйкес келетін ортаның қышқылдылығының белгілі бір мәніне жеткенде жүйенің бұлдырлығы күрт жоғарылап кетеді. Бұл, жоғарыда айтылғандай, фазалық бөлінумен жүретін ИПК қалыптасуының кооперативтік процесін көрсетеді. Бақылап отырған эффекттер, сірә, концентрацияны жоғарылату барысында полиқышқылдың иондалуы біршама төмендеп тепе-теңдік сутегілік байланыстармен тұрақтандырылған ИПК түзілу бағытына қарай ығыстыратындығына байланысты болса керек.

Поливинилметил эфирі (ПВМЭ)-ПАҚ жүйесі үшін анықталған нәтижелерден (20-сурет) полиқышқылдың молекулалық массасының өсуімен рН-тың дағдарыстық шамалары жоғары мәндер аймағына қарай жылжитындығын байқауға болады. Бұл, сірә, кооперативтік эффект үлесінің күшеюіне, сонымен бірге макротізбек ұзындығының артуымен полиқышқылдың иондалу дәрежесі төмендеп, ионсыз полимерлермен сутегілік байланыстар түзуге қабілетті

иондалмаған карбоксил топтарының мөлшерінің артуына байланысты болса керек.

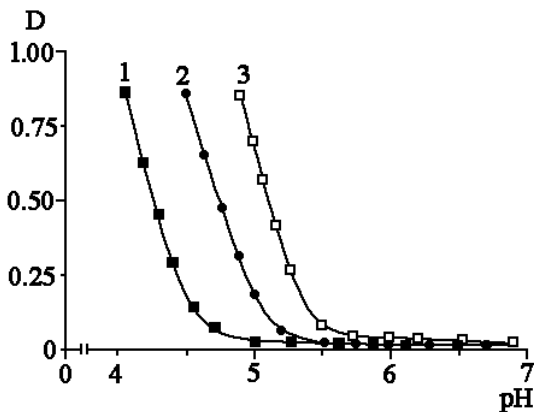


[ЭГВЭ-ВБЭ СПЛ]=[ПАҚ]=0.002 (1); 0.005 (2); 0.01 (3); 0.03 (4); 0.05 (5)  
мол/л; [ЭГВЭ]: [ВБЭ]=85,3:14,7 моль.%;

**19-сурет. ЭГВЭ-ВБЭ СПЛ және ПАҚ эквимольді қоспалары сулы ерітінділері оптикалық тығыздықтарының ортаның рН-ынан тәуелділік қисықтары**

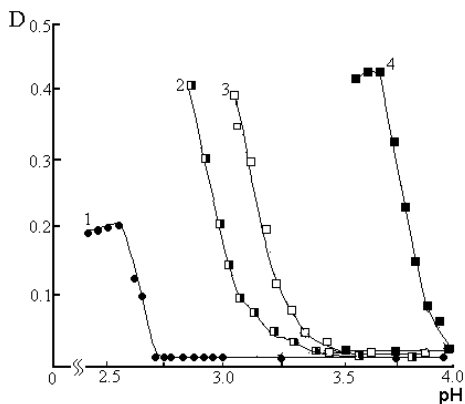
21-суретте ПАҚ пен этиленгликольдің винил эфирінің гомополимерінің (ПЭГВЭ), сондай-ақ ЭГВЭ-ВБЭ сополимерлерінің эквимольді қоспалары сулы ерітінділерінің бұлдырлылықтарының ортаның рН-ынан тәуелділік қисықтары келтірілген. Ионсыз компоненттің макротізбектерінде ВБЭ гидрофобты буындарының болуына байланысты комплекстүзудің дағдарыстық рН-тарының мәндері, ПЭГВЭ негізінде алынған қоспалармен салыстырғанда, жоғары мәндер аймағына қарай ығысады. Сонымен бірге жүйенің рН<sub>дағд.</sub> мәні, ионсыз сополимердің құрамындағы ВБЭ мөлшерінің артуымен едәуір жоғарылап, 3,8-4,0 шамасына дейін жетеді.

Мұндай сәйкес мәліметтер бірқатар басқа да ионсыз полимерлер мен поликарбон қышқылдары қоспалары үшін алынған. Барлық жағдайда СПЛ құрамында гидрофобты



ММ (ПАҚ) = 250000 (1), 450000 (2), 750000 (3);  
 ММ (ПВМЭ) = 60000;  $C_{\text{ПОЛИМЕР}} = 0.01 \text{ М}$ .

20-сурет. ПАҚ пен ПВМЭ эквимольді қоспалары сулы ерітінділері оптикалық тығыздықтарының ортаның рН-ынан тәуелділік қисықтары



1 – ПЭГВЭ / ПАҚ; 2 – СПЛ ([ЭГВЭ]:[ВБЭ]=92,1:7,9 мол.%) / ПАҚ;  
 3 - СПЛ([ЭВЭГ]:[ВБЭ]=85,3:14,7 мол.%) / ПАҚ;  
 4 - СПЛ([ЭГВЭ]:[ВБЭ]=78,2:21,8 мол.%) / ПАҚ;  
 Полимерлердің концентрациясы = 0,01 моль/л.

21-сурет. ПАҚ пен ПЭГВЭ (1) және ЭГВЭ-ВБЭ СПЛ (2-4) эквимольді қоспалары сулы ерітінділері оптикалық тығыздықтарының ортаның рН-ынан тәуелділік қисықтары



компоненттің мөлшерінің артуымен  $pH_{\text{дағд.}}$  мәні жоғары мәндерге қарай ығысады. Сонымен, комплекстүзу процесіне және түзіліп келе жатқан ИПК тұрақтылығына әрекеттесіп отырған макромолекулалар табиғатының әсері зор. Сулы ерітінділерде ИПК беріктілігіне гидрофобтық әрекеттесулердің ықпалы үлкен. Осыған байланысты макромолекулаларды гидрофобтау комплекстүзу процесін үдетеді. Сонымен, өзінің буынында гидрофобты метил топтарын құрайтын полиметакрил қышқылы (ПМАҚ) ионсыз полимерлермен, полиакрил қышқылымен салыстырғанда, тұрақтылығы жоғары комплекстер қалыптастырады. Осыған байланысты, макромолекуланың құрамына табиғаты әртүрлі гидрофобтық буындарды ендіру ИПК-ні қосымша тұрақтандыруға ықпал етеді. Әсіресе ионсыз полимерлеріне төменгі критикалық еру температурасы (ТКЕТ) тән жүйелер үшін гидрофобтық әрекеттесулер ерекше тиімді болады.

Полюссіз топтардың гидрофобтық әрекеттесулері, қағида бойынша, температураның артуымен үдей түседі. Бірақ температураны жоғарылату молекулааралық сутегілік байланыстардың ішінара кейде толық ыдырауына әкеледі. Бұл поликомплекстің деструкциясына апарады. Сонымен, температураның белгілі бір интервалында ИПК тұрақтылығы поликомплекстің ыдырауына және олардың тұрақталуына әкелетін күштердің балансымен анықталады.

Қазіргі уақытта «шумақ-глобула», «глобула-таяқша» және т.б. ауысуларын орындау барысындағы, мицеллатүзілу механизмі, солюбилизациялау процестері, полимерлердің беттік белсенді заттармен және т.б. әрекеттесуі кезіндегі макромолекулалардың конформациялық өзгерулерінің ерекшеліктерін анықтауда, люминесценттік спектроскопия әдісін зерттеушілер едәуір табысты қолдануда. Әдіс қоршаған ортадағы гидрофильді-гидрофобты баланстың өзгеруіне жоғары сезімтал ароматикалық сақиналардың қосарланған жүйелері бар, гидрофобты белгілерді – пирен, перилен, антрацен, нафталин және т.б.) жүйеге арнайы ендірілуіне негізделген.

Гидрофобтық табиғатына байланысты люминесценттік белгілер суда нашар ериді және макромолекулалар арасында гидрофобтық әрекеттесулерді үдетуі мүмкін. Sivadasan өзінің

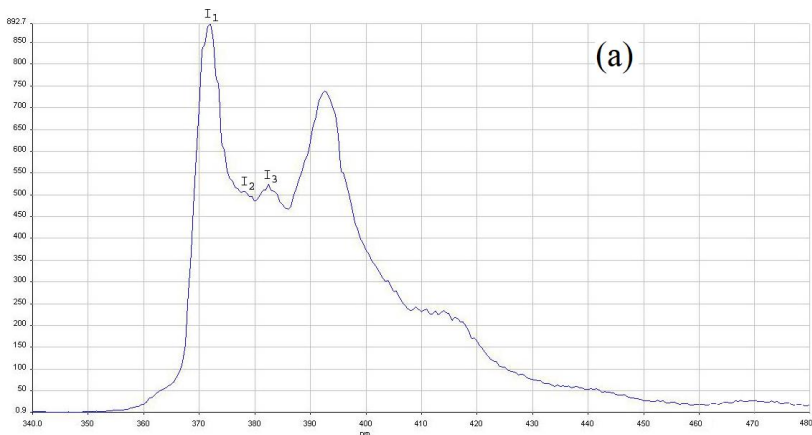
әріптестерімен ПАҚ-пен комплекстүзу реакциясын зерттегенде пиренмен белгіленген полиакриламидті (ПААМ) қолданған. Сөйтіп, бұл жүйе үшін  $pH_{\text{дағд.}}$  мәні 4,0-5,0 аймағында жататындығын көрсеткен. Сонымен бірге ПААМ-ПАҚ жүйесі үшін пиреннің қатысынсыз лайлану әдісімен анықталғандай, түрлендірілмеген ПААМ-ның комплекстүзу қабілеттілігі өте төмен ( $pH_{\text{дағд.}}=2,5-3,5$ ). Осыған сәйкес, полимермен ковалентті байланысқан люминесценттік топтар оның комплекстүзгіштік қасиетіне едәуір ықпал етеді. Бұл жағдайды люминесценттік спектроскопия әдісінің көмегімен интерполимерлік реакцияларды зерттегенде ескеру қажет.

Соңғы екі он жылдықта люминесценттік спектроскопия әдісі полиэтиленоксид (ПЭО) пен поликарбон қышқылдары арасында интерполимерлік комплекс түзілу ерекшеліктерін зерттеу барысында тиімді қолданылған. Бірақ көп жағдайда «белгілер» (пирен, бромонафталин, аценафталин және т.б.) макромолекулалармен химиялық байланыстар арқылы жалғасқан, бұл жағдай полимердің қасиеттеріне, атап айтатын болсақ, олардың макротізбектерінің гидрофильді-гидрофобты балансына әсер ететіндігі күмәнсіз. Ұсынылып отырған жұмыстың авторларымен, люминифордың қатысында люминесценттік спектроскопия әдісін қолдану арқылы ПЭО-ның ПАҚ-пен және басқа да ионсыз полимерлермен сулы ерітінділерде комплекстүзуіне және комплексінің құрылымына ортаның рН-ның әсері зерттелген. Бұл кезде концентрациясы 2  $\mu\text{M}$  пиреннің сулы ерітінділері қолданылған. Бұл органикалық қосылыстар молекулаларының полимерлердің комплекстүзгіштік қасиетіне ықпалын төмендетуге мүмкіндік береді. Сонымен бірге мұндай концентрацияда пиреннің спектрінде оның 474 нм-де димерлі формасының релаксациясын көрсететін шың болмайды. Құрылымында бензол сақинасының қосарланған жүйесі болуына байланысты пирен УК-диапазонында күшті жұтыла бастайды және 350-500 нм аймағында, ортаның полюстілігінің өзгеруіне байланысты, флюоресценттен бастайды. Процестің жүре бастағанын, пиреннің қатысындағы заттардың сулы ерітінділерінің люминесценттік спектрлерінен алынған, үшінші вибрациялық шыңның интенсивтілігінің біріншіге қатынасының шамасы

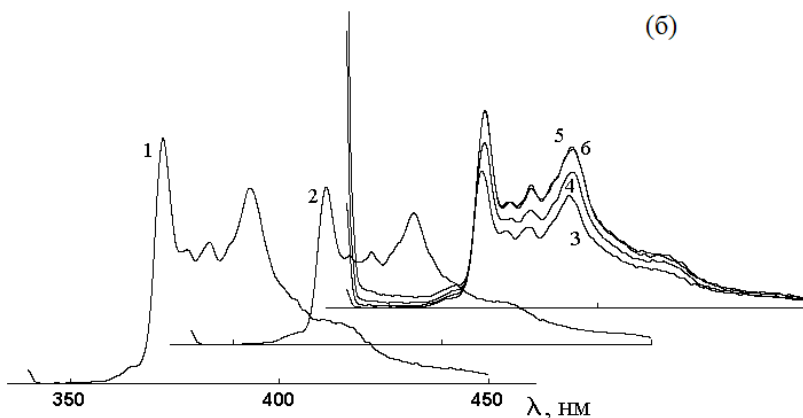
арқылы көрсету (373,0 нм-де I, 383,5 нм-де I<sub>3</sub>) (22а-сурет) қалыптасқан. Дистилденген сумен солюбилизацияланған пирен үшін I<sub>3</sub>/I (әрі қарай салыстырмалы интенсивтілік) 0,60-0,64 тең. Салыстырмалы интенсивтілікті жоғарылату, ереже бойынша, сұйық фазада гидрофобтылықтың күшейгендігін көрсетеді. Бұл жағдай гидрофильді топтарды блокадалап және пиренді жоғары дәрежеде солюбилизациялайтын гидрофобтық домендердің түзілуінен жүретін полимерлердің қасиеттерін зерттеуде қолдануға мүмкіндік береді.

Эквимольді қатынаста алынған ПЭО-ПАҚ жүйесіндегі пиреннің спектрлері 22-суретте көрсетілген. Бұл суреттен рН-қа байланысты, сәйкес шыңдардың интенсивтілігімен қатар олардың спектрлік таралулары да өзгертіндігі байқалады. Мысалы, рН<sub>дағд.</sub> мәніне жуық рН-та пиреннің спектрлік жолақтары толқын ұзындықтарының үлкен мәндеріне қарай ығысады. Бұл пиреннің қатысында ПЭО мен ПАҚ макромолекулалары құрылымдарының қайта құрылуынан ортаның полүстілігінің күрт өзгеруіне және жүйеде полимер-комплекті құрылымының түзілуіне байланысты болуы ықтимал.

22 б-суретте ПЭО мен ПАҚ-тың эквимольді ерітінділерінің оптикалық тығыздығы мен салыстырмалы интенсивтіліктерінің (I<sub>3</sub>/I) ортаның рН-ынан тәуелділігі көрсетілген. Лайлану нәтижелерінен рН-тың салыстырмалы жоғары мәндерінде ерітіндінің мөлдір, ал рН<sub>дағд.</sub> мәніне жеткенде ерітіндінің лайлана бастайтындығы аңғарылады. Айта кететін жағдай, бұлдырлық рН-тың қысқа интервалында күрт артады. Сондай-ақ люминесценттік спектроскопия әдісімен алынған, I<sub>3</sub>/I-рН тәуелділік қисықтарында 2 минимум айқын көрініп тұр. Бірінші минимум лайлану әдісімен анықталған рН<sub>дағд.</sub> мәнімен сәйкес келеді (люминесценттік мәліметтермен салыстырғанда 0,1-0,2 рН-қа кем). рН<sub>дағд.</sub> төменде пиренді солюбилизациялайтын ИПК-ның гидрофобты бөлшектері түзіледі, бұл кезде I<sub>3</sub>/I мәні арта түседі.



[Пирен]<sub>0</sub> = 2 μM.

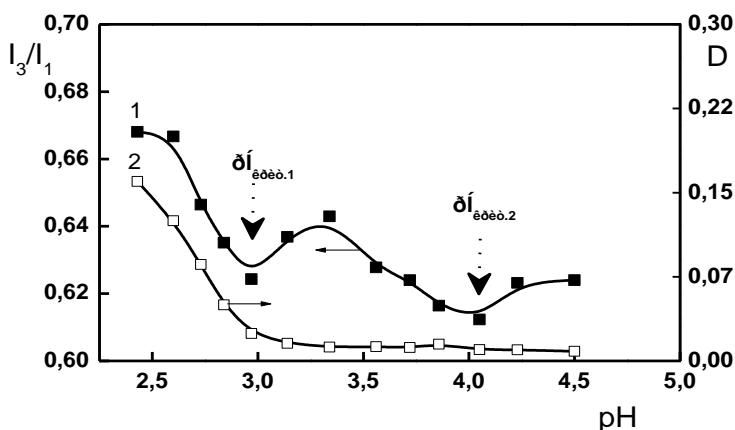


22-сурет. рН 4.15 (1), 3.93 (2), 3.65 (3), 3.32 (4), 2.97 (5), 2.68 (6);  
 [ПЭО]=[ПАҚ]=0.01 M; [ПЭО]:[ПАҚ] =1:1 мол.; ММ(ПЭО)=  $3 \times 10^5$ , ММ  
 (ПАҚ) =  $2.3 \times 10^5$

22-сурет. Пиреннің сулы ерітіндісінің (а) және ПЭО мен ПАҚ қатысындағы ортаның рН-ын өзгерткендегі (б) люминесценттік спектрлері

Турбидиметрия арқылы табылған нәтижелер бойынша рН<sub>дағд</sub> мәнінен жоғары (рН 2,8) аймақта күрделі тәуелділік орын алады. Атап айтқанда рН-ты біртіндеп жоғарылатқанда салыстырмалы интенсивтілік бастапқыда рН=2,9 маңында

минимал мәнге дейін төмендейді, сосын жоғарылайды да қайтадан төмендейді. ПЭО-ның ПАҚ-пен аралық агрегаттарының түзілуіне байланысты екі минимум аралығындағы рН маңында тағы да бір жаңа құрылым пайда болған деп жорамалдауға болады. Алынған нәтижелерден екінші минимум маңында (рН 4,0-ке жуық) гидрофильді табиғаты жеке алынған полимерлерден айқынырақ көрсетілген ассоциаттардың түзілуі орын алатындығы аңғарылады.



$[ПЭО] = [ПАҚ] = 0.01 \text{ M}$ ,  $MM(ПЭО) = 3 \times 10^5$ ,  $MM(ПАҚ) = 2.3 \times 10^5$ .

23-сурет. ПЭО-ПАҚ эквимольді ерітіндісінің салыстырмалы интенсивтілігі  $I_3/I_1$  (1) мен оптикалық тығыздығына (2) рН-тың әсері

рН 4,0-ден төменде салыстырмалы интенсивтіліктің жоғарылауы, ассоциаттардың ішінара ықшамдалуына байланысты болуы мүмкін. Максимум және бірінші минимум аралығында  $I_3/I_1$  төмендеуі ассоциаттардың полюссіз домендері пиренді ерітуге қабілетті гидрофобты ИПК ауысқанда қайта құрылуы кезінде пиреннің босатылуына байланысты болуы ықтимал.  $pH > 4.0$  (екінші минимумнан жоғары шамада) ассоциаттар ыдырайды және полимерлер әрекеттеспейді.

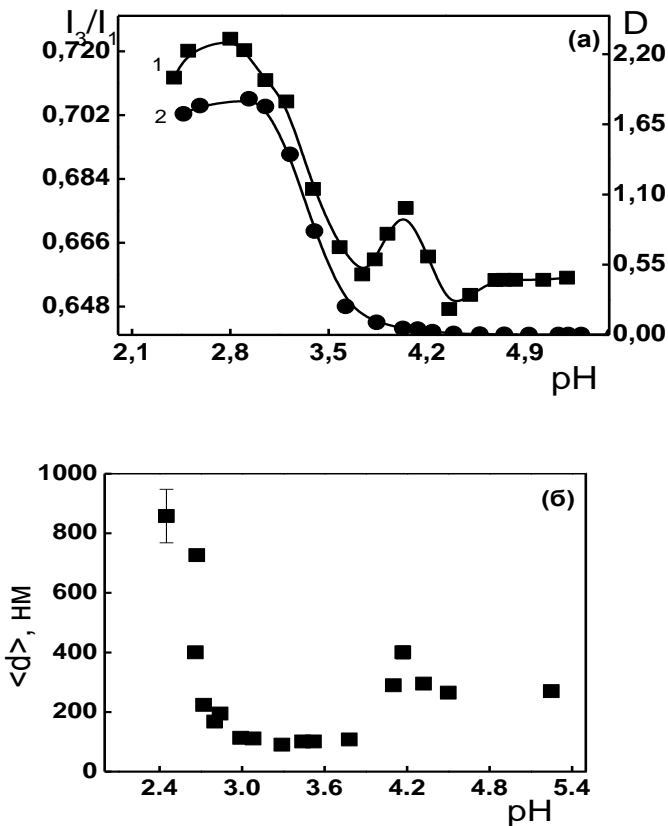
Алынған нәтижелердің негізінде жаңа дағдарыстық құбылыс бар екендігі жайында тұжырым жасауға болады, оған «гидрофильді ассоциат – полимерлердің физикалық қоспасы» ауысуы байқалады. Ал комплекстүзілудің екінші дағдарыстық рН-ы ( $pH_{\text{дағд.2}}$ ) мұндай ауысудың сапалық критерийі ретінде қызмет ете алады. Демек, ионсыз полимер – ПАҚ жүйесі үшін, комплекстүзу процесінде комплементарлы макромолекулалардың конформациялық күйін анықтайтын, комплекстүзудің дағдарыстық рН-тың екі түрі бар ( $pH_{\text{дағд.1}}$  және  $pH_{\text{дағд.2}}$ ) деп айтуға болады.  $pH_{\text{дағд.1}}$  мәні турбидиметрия әдісімен анықталатын  $pH_{\text{дағд.}}$  шамасымен практикалық сәйкес келеді.  $pH_{\text{дағд.2}}$  мәні  $I_3/I_1$ -рН тәуелділік қисығындағы екінші минимумға сәйкес келеді және гидрофильділігі айқын байқалатын ассоциаттардың қалыптасқанын көрсетеді.

рН-ты өзгерту арқылы интермакромолекулалық ауысуларды жүзеге асыру мүмкіндігін әрі қарай зерттеу мақсатында сутегілік байланыстар арқылы комплекстүзу реакциясына түсуге қабілетті ПАҚ пен ионсыз полимер – полидиметилакриамид (ПДМААМ) негізіндегі поликомплекстер бөлшектерінің орташа диаметріне  $\langle d \rangle$ , оның полидисперстілігіне,  $\zeta$ -потенциалына рН-тың әсері динамикалық лазерлі жарықшашырату және электрофорез әдістерімен зерттелген.

24-а суретте ПДМААМ-ПАК (1:1 мол.) 0.01 М ерітіндісінің салыстырмалы интенсивтілігінің  $I_3/I_1$  және оптикалық тығыздығының ортаның рН-ынан тәуелділігі келтірілген. Алынған нәтижелерден бірінші дағдарыстық рН-тың ( $pH_{\text{дағд.1}}$ ) мәні  $3.75 \pm 0.05$  аймағында, ал  $pH_{\text{дағд.2}}$  –  $4.25 \pm 0.05$  жататындығы көрініп тұр. 24-б суретте динамикалық жарықшашырату әдісі арқылы алынған нәтижелер, атап айтатын болсақ, ерітіндідегі бөлшектердің орташа диаметрлерінің  $\langle d \rangle$  рН-қа тәуелді өзгерулері көрсетілген. Алынған нәтижелердің турбидиметрия және люминесценттік спектроскопия арқылы алынған ПДМААМ-ПАҚ салыстырмалы интенсивтіліктерінің және оптикалық тығыздықтарының тәуелділік қисықтарынан анықталған  $pH_{\text{дағд.1}}$  және  $pH_{\text{дағд.2}}$  мәндерімен сәйкес келетіндігі көрініп тұр. Сонымен,  $pH_{\text{дағд.1}}$  төменде ( $pH < 3.75$ ) бөлшектердің диаметрлері минимал (100 нм шамасында) және рН 2,8-ге дейін

тұрақты болады, ары қарай поликомплексстер көлемдері 900 нм-ге дейін бөлшектер түзе отырып агрегацияланады. Алынған нәтижелерден  $pH_{\text{дағд.1}}$  шамасынан жоғарыда поликомплексстер еритіндігі, ал  $\langle d \rangle$  қайтадан жоғарылайтындығы көрініп тұр. Бұл, жоғарыда айтып өткеніміздей, гидродинамикалық радиусы  $pH=4.18 \pm 0.05$ -та максимал, жайылған құрылымды гидрофильді ассоциаттардың түзілуіне байланысты.  $pH$ -ты ары қарай жоғарылатқанда ассоциаттар  $pH_{\text{дағд.2}}$  дейін бұзыла бастайды, одан жоғарыда полимер макромолекулалары бір-бірінен оқшауланған күйде болады. Сонымен бірге бұл жағдай комплекстүзуге қатыспайтын ПАҚ сегменттерінің тіпті күшті қышқылды аймақтарда да болатындығын көрсетеді.

Бұл үзілетін ИПК бөлшектерінің радиусының тұрақтылығын және олардың  $pH$  3.75-тен 2.80-ге дейінгі интервалда агрегациялық беріктілігін негіздейді. Солай бола тұра,  $pH$ -тың төмендеуі  $\zeta$ -потенциалды жоғарылатады және оны нөлге жақындатады. Бұл жағдай ИПК қомақты кластерлі бөлшектерінің түзілуін тағы да дәлелдейді. Сонымен бірге  $pH$ -тың төмендеуі бөлшектер зарядтарының азаюына әкеледі, бұл оларды агрегациялануға итермелейді.  $pH_{\text{дағд.1}}$  және поликомплексстердің агрегациялық тұрақтылығы жойылатын  $pH$ -та ( $pH=2,8$ ) поликомплексстер бөлшектерінің  $\zeta$ -потенциалының  $pH$ -тан тәуелділік қисықтарында майысулар пайда болады. Басқа «ионсыз полимер – поликарбон қышқылы» жұптары үшін де  $pH_{\text{дағд.2}}$  болуы мүмкін. Сондықтан гидрофильді ассоциат – полимер қоспасы» ауысуына сәйкес келетін бұл шаманы полимерлердің комплекстүзуінің жаңа критерийі ретінде қолдануға болады.



$[PDMAAM]_0 = [PAAK]_0 = 0.01$  M;  $[PDMAAM]:[PAAK] = 1:1$  мол.;  
 $MM(PAAK) = 4.5 \times 10^5$

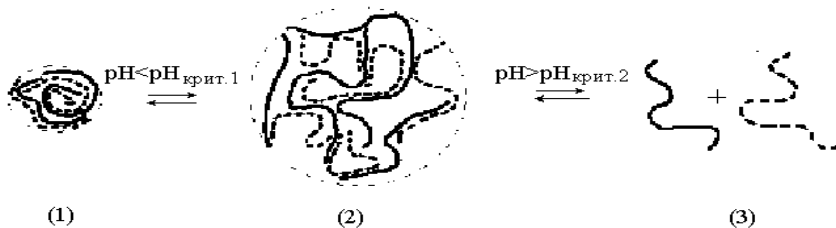
24-сурет.  $I_3/I_1$  (1), оптикалық тығыздығы (2) (а) және ПДМААМ-ПАҚ ИПК бөлшектерінің орташа диаметрлерінің (б) рН-тан тәуелділігі

Сонымен, сулы ерітінділердегі ионсыз полимер – ПАҚ негізіндегі поликомплекстер бөлшектерінің құрылымына рН-тың әсерін зерттеу арқылы алынған мәліметтер бойынша, рН-қа байланысты ПАҚ пен ионсыз полимер жүйесінде:

- 1) гидрофобты ИПК түзетін ( $pH < pH_{дағд.}$ );



- 2) макромолекулааралық гидрофильді ассоциат түзетін ( $pH_{\text{дағд.1}} - pH_{\text{дағд.2}}$  диапазонында);
- 3) комплекс түзілу болмайтын ( $pH > pH_{\text{дағд.2}}$ );
- 3 аймақ болады деген тұжырым жасауға болады. Бұл ауысулардың жобаланған нұсқасы 22-суретте көрсетілген.



25-сурет. ИПК (1), гидрофильді ассоциат (2) және өзара әрекеттеспейтін макромолекулалардың (3) өзара ауысу нұсқасы

Осы уақытқа дейін сутегілік байланыстар арқылы түзілген ИПК-нің тұрақтылығына ерітіндінің иондық күшінің қалай әсер ететіндігі белгіленбеген болатын. Мысалы, бір авторлардың ойынша, төмен молекулалы электролитті сулы ерітіндіге **ендіру, түзілетін** ИПК-нің тұрақтылығын төмендететін болса, басқа жұмыстарда керісінше, ионды күшті арттыру комплекстүзуге ықпал ететіндігі айтылған.  $pH_{\text{дағд.}}$  мәнін полимердің комплекстүзуінің сандық критерийі ретінде қолдану арқылы ПАҚ-тың бірқатар ионсыз полимерлермен **ионтерполимерлі** әрекеттесулеріне иондық күштің әсері жүйелі зерттелген.

Бұл кезде барлық зерттелген полимерлерді 2 топқа бөлуге болатындығы анықталған. ПАҚ-пен комплекстүзу барысында ортаның иондық күшін **жоғарылату**, полимерлердің комплекстүзу қабілеттілігінің артуына **байланысты**,  $pH_{\text{дағд.}}$  мәндері жоғары шамалар аймағына ығыстыратын полимерлер бірінші топты құрайды. Бұл топқа гидроксипроцеллюлоза (ГЭЦ), метилцеллюлоза (МЦ), полиакриламид (ПААМ), полидиметилакриламид (ПДМААМ), полиэтиленоксид (ПЭО), поливинил спирті (ПВС), ПЭГВЭ, полидиэтиленгликолдің винил эфирі (ПДЭГВЭ), полигидроксипроцеллюлоза (ПГЭА), ЭГВЭ-ВБЭ СПЛ, ДЭГВЭ-ВБЭ СПЛ, ГЭА-ВБЭ СПЛ кіреді.

Екінші топтағы полимерлер: гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ), поли-N-изопропилакриламид (НИПААМ), ПВМЭ, поли-N-винилпирролидон (N ВП) үшін ИПК ерітінділеріне тұзды қосу рН<sub>дағд.</sub> мәндерінің төмендеуіне әкеледі. Бұл полимер-полимерлік әрекеттесулердің әлсірейтіндігін көрсетеді.

*1-кесте.*

**Ионсыз полимер - ПАҚ жүйесі үшін, компоненттердің эквимольді қатынасында анықталған рН<sub>дағд.1</sub> шамалары (полимерлердің концентрациясы 0.01 моль/л)**

Жүйе	Тұзсыз ерітіндінің рН <sub>дағд.</sub>	0.05 моль/л NaCl қатысындағы ерітіндінің рН <sub>дағд.</sub>
ПАҚ-ПЭГВЭ	2.45±0.05	2.97±0.05
ПАҚ-ГЭА	2.65±0.05	3.22±0.05
ПАҚ-ПВС	2.67±0.05	3.21±0.05
ПАҚ-ПААМ	2.90±0.05	3.54±0.05
ПАҚ-ПЭО	2.97±0.05	3.53±0.05
ПАҚ-ГЭЦ	2.85±0.05	3.08±0.05
ПАҚ-ПДМААМ	3.29±0.05	3.59±0.05
ПАҚ-МЦ	3.00±0.05	3.22±0.05*
ПАҚ-ПДЭГВЭ	3.10±0.05	3.85±0.05**
ПАҚ-ЭГВЭ-ВБЭ (I)	3.02±0.05	3.28±0.05
(II)	3.24±0.05	3.48±0.05
ПАҚ-ГПЦ	3.66±0.05	3.52±0.05
ПАҚ-ПИПААМ	4.60±0.05	4.17±0.05
ПАҚ-ПВМЭ	4.85±0.05	4.08±0.05
ПАҚ-ПВП	4.85±0.05	4.13±0.05

\*- NaCl концентрациясы 0.025 моль/л

\*\* - NaCl концентрациясы 0.1 моль/л

1-кестеде ПАҚ – ионсыз полимер жүйесі үшін, 0,01 моль/л қоспасындағы полимерлер концентрациясы үшін және төмен молекулалық электролиттің қатысынсыз, сондай-ақ жүйеде 0,05 моль/л NaCl болған кезде анықталған  $pH_{\text{дағд.}}$  сандық мәндері көрсетілген. Алынған мәндерді талдау полимерлерді  $pH_{\text{дағд.}}$  мәндеріне сәйкес, комплекстүзу қабілеттіліктері жоғары немесе төмен деп бөлуге толық мүмкіндік береді. ПЭГВЭ және ПГЭА комплекстүзу қабілеттіліктері төмен полимерлер қатарына жататын болса, поли-НИПААМ, ПВМЭ мен поли-N-ВП комплекстүзуге қабілеттілігі жоғары полимерлер қатарын құрайды. Айта кететін жағдай, ерітіндінің иондық күшін арттыру нашар әрекеттесетін жүйелер үшін полимерлердің комплекстүзу қабілеттіліктерін арттырады және күшті әрекеттесетін жүйелердің ИПК беріктілігін төмендетеді.

Жоғарыда келтірілген полимерлердің ПАҚ-қа қатынасты комплекстүзу қабілеттіліктеріне иондық күштің екі түрлі әсер етуінің ықтимал себептерін қарастырайық. Ионсыз полимерлер – ПАҚ – еріткіш жүйесіне тұздарды ендіру бәсекелес екі процесс арқылы: ПАҚ-тың карбоксил топтарының қосымша диссоциациялануымен және еріткіштің полимерге қатысты термодинамикалық сапасының нашарлауымен жүретіндігі белгілі. Бірінші фактор комплекстүзу процесі үшін жағымсыз болып табылады, өйткені ПАҚ-тың тек диссоциацияланбаған функционал топтары сутегілік байланыстардың қалыптасуына қатыса алады. Керісінше екінші фактор сулы ортада гидрофобтық әрекеттесулерді күшейтеді, бұл поликомплекстердің қосымша тұрақтануына ықпал етеді. Ортаның  $pH$ -ына байланысты екі фактордың бірі басым болатындығы анық байқалып тұр.

Жоғарыда айтып өткеніміздей, ИПК-ны тек салыстырмалы түрде күшті қышқылды ортада түзуге қабілетті полимерлердің бірінші тобы үшін төмен молекулалы тұздардың қатысуы, комплекстүзуге оң ықпал етеді. Яғни поликомплекстің полимерлі компонентіне қатынасты еріткіштің термодинамикалық сапасы полимер – еріткіш арасындағы әрекеттесу энергиясының төмендеуіне ықпал етеді және осының нәтижесінде гидрофобтық әрекеттесулер күшейеді. ИПК-ның қалыптасу жағдайын ескере отырып, яғни ерітіндінің қышқылдылығын

және макротізбек бойындағы карбоксилат-аниондарының өте аз мөлшерде болуы, ПАҚ-тың карбоксил топтарының диссоциациясы, берілген жағдайда, интерполимерлі реакциялардың жүруіне мардымсыз әсер етеді. Сонымен, төмен молекулалық тұздардың қатысында ИПК бөлшектерінің гидрофобтану факторы басым болады.

ПАҚ-қа қатысты жоғары комплекстүзу қабілеттілігіне ие,  $pH_{\text{дағд}}$  жоғары мәндерімен сипатталатын, полимерлердің екінші тобы үшін, ПАҚ-тың карбоксил топтарының қосымша диссоциациялануынан және полиқышқылдың комплекстүзу қабілеттілігінің төмендеуіне байланысты фактордың әсері басым болады. Кестеден көріп тұрғанымыздай, полимерлердің екінші тобының  $pH_{\text{дағд}}$  мәндері 4,65-4,85 аймағында (ГПЦ-дан басқалары үшін), бұл ПАҚ-тың диссоциациялану тұрақтысына жуық шама. Сондықтан ПАҚ-тың құрылымында сутегілік байланыстардың түзілуіне қатысуға қабілетсіз карбоксилат аниондардың белгілі мөлшері бар. Жүйеге полиэлектролиттерді ендіру полиқышқылдың карбоксил топтарының диссоциациясын арттырады. Соған байланысты сутегілік көпірлердің түзілуіне қатысуға қабілетті  $COOH$ -топтарының қажетті мөлшеріне қол жеткізу үшін ортаның қышқылдылығының төмен көрсеткіші қажет. Осыған қарамастан, бұл жағдайда ИПК-ның тұрақтылығына гидрофобтық әрекеттесулердің ықпал ету күші төмендейді. Соған қарамастан, ПИПААМ, ПВМЭ, ПВП және ГПЦ құрылымындағы күшті гидрофобтанған топтардың әсерінен гидрофобтық әрекеттесулердің қосымша үлесінің нәтижесінде ПАҚ-тың карбоксил топтарының минимал мөлшеріне жетуге мүмкіндік береді. Ал бұл өз жағдайында ИПК-ның құрылымын полиқышқыл макромолекуласындағы иондалу тепе-теңдігінің өзгеруіне сезімтал етеді. Қалыптасатын сутегілік топ тұрақсыз құрылым болып табылады, ал электролиттерді ендіру оның ыдырауына әкеледі.

Ықшам құрылымды поликомплекстер мен ПАҚ-тың әртүрлі ионсыз полимерлермен гидрофильді ассоциаттарының сулы ерітінділеріне температураның әсерін зерттеу нәтижелері, әрекеттесетін макромолекулалардың макротізбектерінің гидрофильді-гидрофобтық балансының комплекстүзу процесіне

едәуір ықпал ететіндігіне дәлел болады. Температураны жоғарылату поликарбон қышқылының салыстырмалы түрде гидрофобтылығы жоғары ионсыз полимерлерге қатысты (ГПЦ, ЭГВЭ-ВБЭ сополимері, поли-N,N-диметилакриламидпен) комплекс түзу қабілеттілігінің артуына ықпал етеді. Бұл кезде гидрофильділігі жоғары ионсыз полимерлермен (гидроксиэтилцеллюлоза, полиэтиленгликольдің винил эфирі поли-N,N-диметилакриламид) түзілген поликомплексер ішінара ыдырай бастайды. Төменгі критикалық еру температурасын көрсететін және сулы ерітінділерде гидрофильді ассоциаттар түзетін ПАҚ – ионсыз полимер жүйесі үшін температураны жоғарылату «гидрофильді ассоциат-ықшам құрылымды ИПК» конформациялық ауысуын тудырады. ИПК-дағы және гидрофильді ассоциаттардағы «сутегілік байланыстардың ыдырауы – гидрофобтық әрекеттесулердің күшеюі» тепе-теңдігінің ығысуына температураның әсерінің сипаты рН (полиқышқылдың иондалу дәрежесі) және полимердің молекулалық массасына байланысты өзгеруі мүмкін.

Поликомплексер органикалық және аралас еріткіштерде де қалыптасуы мүмкін. Органикалық еріткіштерді қолдану комплекстүзу процесіне көбісі өнеркәсіптік деңгейде өндірілетін полимерлер болып табылатын бірқатар жаңа макромолекулалық жұптарды қатыстыруға мүмкіндік береді. Метанолда, этанолда, ДМФА-да, тетрагидрофуранда, диоксанда, 1,2-дихлорэтанда, 2-бутанолда, метилэтилкетонда, толуолда, 1-нитропропанда, этиленгликоль және басқа еріткіштерде, сондай-ақ су-органикалық қоспаларда алынған ИПК белгілі.

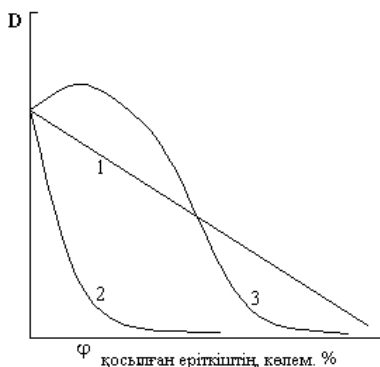
Полимер 1 – полимер 2 – еріткіш үштік жүйесіндегі бәсекеге түсетін әрекеттесулер ретінде интерполимерлік реакцияларды қарастыруға ұсынған Tsuchida E. әріптестерімен жүргізген, ИПК түзілуіне еріткіш табиғатының әсерін анықтау жұмыстары классикалық зерттеу болып табылады. Полимер 1 – полимер 2 әрекеттесуі макромолекулалардың еріткішпен әрекеттесуінен жоғары болған жағдайда ғана ИПК түзіледі. Содан кейін комплекстүзуге кедергі келтіретін ішкімолекулалық сутегілік байланыстардың түзілуін де есепке алу ұсынылған. Сонымен, комплекстүзудің қозғаушы күштерін келесі тендеумен көрсетуге болады:

$$E_{\text{комплекс}} = E_{\text{полимер-полимер}} - E_{\text{полимер-еріткіш}} - E_{\text{өзассоциация}},$$

мұндағы  $E_{\text{комплекс}}$  – интерполимерлік әрекеттесу энергиясы,  $E_{\text{полимер-полимер}}$  – полимер 1 – полимер 2 әрекеттесу энергиясы,  $E_{\text{полимер-еріткіш}}$  – полимер – еріткіш әрекеттесу энергиясы және  $E_{\text{өзассоциация}}$  – өз ассоциация энергиясы. Егер  $E_{\text{өзассоциация-сын}}$   $E_{\text{полимер-полимер-мен}}$  және  $E_{\text{полимер-еріткіш-пен}}$  салыстыруға болатын болса, онда полимердің мономерлік буындарының бір бөлігі ішкімолекулалық сутегілік байланыстармен байланысқан болады. Бұл тұзақтары бар ақаулы комплекстердің қалыптасуына әкеледі. Ал ИПК құрамы эквимольділіктен ауытқиды. Сонымен, өзіндік ассоциациялануға бейімділігі жоғары полимерлер интерполимерлік комплекстер түзуі үшін полимер-полимерлік әрекеттесу күшті болуы қажет.  $E_{\text{полимер-еріткіш}}$  шамасы жеткілікті шамада жоғары еріткіш қолданған жағдайда ішкімолекулалық ассоциация бұзылуы мүмкін және құрамы эквимольдіге жақын комплекс түзіледі.

Күшті протонакцепторлы және протондонорлы еріткіштерді ИПК ерітіндісіне қосу олардың бұзылуына әкеледі. Сонымен бірге поликомплектің тұрақтылығына байланысты жүйедегі мұндай еріткіштің әртүрлі мөлшерінде толық бұзылу жүзеге асады. Осыған сәйкес ИПК ыдырайтын органикалық еріткіштің концентрациясын поликомплектің тұрақтылық критерийі ретінде қарастыруға болады. Қосылған еріткіштің бұл концентрациясын анықтаудың қарапайым әрі ыңғайлы әдісі – турбидиметрия. Қағида бойынша, ИПК-ні қарапайым түрде сұйылтқанда, Бугер-Ламберт-Бэр заңына сәйкес, оптикалық тығыздықтың сызықты төмендеуі байқалады (26-сурет, 1-қисық).

Мұндай тәуелділік поликомплектің сұйылтуға тұрақтылығын көрсетеді. ИПК-ны бұзатын еріткішті қосқанда, қағида бойынша, лайлылық толығымен жойылып, оптикалық тығыздық күрт төмендейді (26-сурет, 2-қисық). Кейбір жағдайларда ыдыратушы еріткішті аздап қосу алдымен ИПК-ні тұрақтандырады, поликомплектің бөлшектерін ары қарай агрегациялауға бейімдейді және оптикалық тығыздығын арттырады. Бірақ оны ары қарай қосқанда лайлылықтың бірден төмендеп, ИПК ыдырауы байқалады (23-сурет, 3-қисық).



26-сурет. Органикалық еріткіш қоспасының поликомплекс беріктілігіне әсері

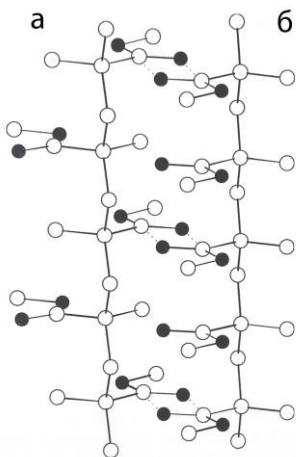
### 3.4. Стереоконплекстер

Стереореттелген полимерлер әрекеттескенде стереоконплекстер қалыптасады. Поликонплекстердің бұл класы аз зерттелген және осы уақытта бірнеше жүйені ғана құрайды. Синдио- және изотактикалық полиметилметакрилат (полиММА) (яғни синдио-ПММА және изо-ПММА), изо-ПММА және синдио-ПМАҚ, изотактикалық **поли(L-лактид)** және **поли(D-лактид)** арасындағы поликонплекстер белгілі.

Стереоконплекстерді стереореттелген полимерлердің сұйытылған және концентрленген ерітінділерін араластыру арқылы, сондай-ақ матрицалық полимерлеу арқылы алуға болады. Олардың түзілу мүмкіндігі қолданылатын еріткіштің табиғатына өте тәуелді. Сонымен, *күшті поликонплекстүзгіш, әлсіз конплекстүзгіш және конплекстүзбейтін еріткіштер* деп бөлуге болады. Синдио-ПММА – изо-ПММА жүйесі үшін диметилформамид пен ацетон күшті конплекстүзгіш еріткіштер болып табылады. Оларда конплекстүзілгенде ерітіндінің лайлануы және тұнбаға түсуі байқалады. Әлсіз конплекстүзгіш еріткіштерге бензол және толуол сияқты полюссіз еріткіштерді жатқызуға болады. Мұндай жүйелерде стереоконплекстердің түзілуі гельдік бөлшектер түрінде байқалады. Хлороформ мен дихлорметан конплекстүзбейтіндерге жатады. Әрекеттесетін екі полимерлердің де макротізбектерінің сольватациялауға жоғары

қабілеттілікке ие болуларына байланысты соңғы айтылған еріткіштерде стереокомплекстер түзілмейді.

Бірақатар физика-химиялық талдау әдістері арқылы олар кристалды табиғатқа ие және изо-ПММА-ның күрделі эфир топтары мен синдио-ПММА-ның  $\alpha$ -метил топтары арасындағы ван-дер-ваальстік әрекеттесулер комплекстүзудің негізгі қозғаушы күші болып табылатындығы көрсетілген. 27-суретте изо- және синдио-ПММА-ның құрылымы көрсетілген.



27-сурет. Изо- (а) және синдио-(б) полиметилметакрилаттың құрылымының сызбасы. ●- оттегі атомдары, ○- көміртегі атомдары.

Сtereoокомплекстердің түзілуі ПММА-ПМАҚ, поли-L-лактид – поли-D-лактид және т.б. стереоизомерлер үшін анықталған.

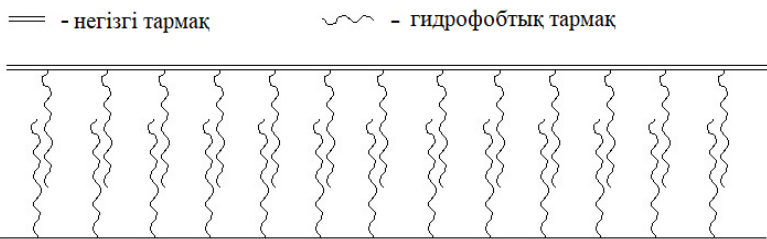
Сtereoокомплекстердің беріктілігі еріткіштің табиғатына тәуелді, оларды шартты түрде 3-ке бөлуге болады:

1. Күшті комплекстүзетіндер: ДМФА, ацетонитрил
2. Әлсіз комплекстүзетіндер: бензол, толуол, диоксан
3. Комплекс түзбейтіндер: хлороформ, дихлорэтан.



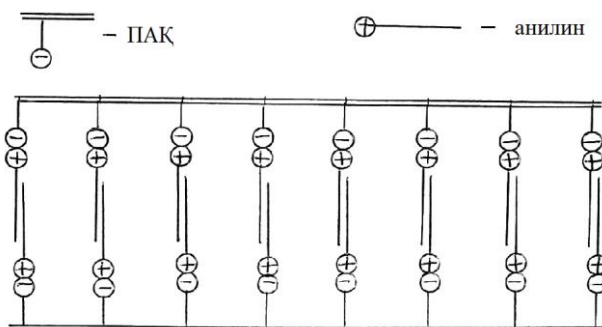
Комплекстүзу үрдісіне, сонымен қатар температура да әсер етеді. Стереоконплекстерді матрицалық полимерлеу арқылы да алуға болады, мысалы, ММА-ны стереоизомері ПММА қатысында. Егер матрица синдиокұрылымға ие болатын болса, онда изокұрылымды полимер түзіледі, ол матрицамен стереоконплекс түзе отырып әрекеттеседі.

Гидрофобтық әрекеттесулер арқылы тұрақтанған полимерлер ассацияттары белгілі (28-сурет).



28-сурет. Гидрофобтық әрекеттесулер арқылы тұрақтанған интерполимерлерлі конплекстер

Медиаторлармен тұрақтандырылған біртектес зарядталған полиэлектролиттер арасында ИПК алынған. Медиаторлар ретінде болаформалы немесе басқа иондарды қолдануға болады (29-сурет).



29-сурет. Гидрофобтық әрекеттесулер арқылы тұрақтанған медиатор қатысындағы интерполимерлерлі конплекстер

### 3.5. Заряд ауысатын комплекстер

Қазіргі заманғы түсінік бойынша электрондардың доныры (Д) және акцепторы (А) валенттік қаныққан екі молекулалар әрекеттесуінің нәтижесінде түзілетін қосылыстар заряд ауысатын комплекстерге (ЗАК) жатады. Донор энергетикалық қатынаста жоғары деңгейде толтырылған молекулалық орбитальмен және иондалудың төменгі потенциалымен, ал акцептор – төмен вакансиялы молекулалық орбитальмен және электронға жоғары ынтықтылықпен сипатталады. Донордан акцепторға заряд ауысқанда молекулааралық донорлы-акцепторлы байланыс пайда болады.

ЗАК қасиеттері мен құрылымы молекулааралық байланыстың түзілуінде донорлар мен акцепторлардың қандай орбитальдары қатынасынына тәуелді. ЗАК классификациясы осы принципке негізделген, ол бойынша барлық донорлар құрылымдық белгілері бойынша үш топқа:  $n$ ,  $\sigma$ ,  $\pi$  бөлінеді. Энергетикалық қатынаста жоғары орбиталь болып біріншілерде  $n$  гетероатомның ( $R_2O$ ,  $R_2S$ ,  $R_3N$  және т.б.) бөлінбеген электрон жұптары, екіншілерде  $\sigma$  байланыстың жұптары ( $R-Hal$ ), үшіншілерде қанықпаған және ароматикалық қосылыстардың электрондарының  $\pi$ -жұптары болады.

Акцепторлар тағы үш топқа бөлінеді:  $\nu$ ,  $\sigma$ ,  $\pi$ . Ең төмен молекулалық орбиталь болып біріншілерде металл атомының  $\nu$ -валенттік орбиталі (металдардың галогенидтері, кейбір металлорганикалық қосылыстар), екіншілерде  $\sigma$ -байланыстыратын орбиталь ( $I_2$ ,  $ICl$ ,  $Br_2$  және т.б.), үшіншілерде  $\pi$ -жүйесі байланыстары (электронакцепторлы орынбасарлары бар ароматикалық және қанықпаған қосылыстар) табылады. Органикалық акцепторлар, негізінен, үшінші топқа жатады: көмірсулардың нитротуындылары, ди- және поликарбон қышқылдарының ангидридтері мен хлорангидридтері, көмірсутектердің циантуындылары, сонымен қатар хинондар мен олардың туындылары. Органикалық донорлар жоғарыда көрсетілген классификацияның үш тобына да кіреді. Қосылыстардың бұл түрлерін біріктіру донорлы-акцепторлы комплекстердің барлық түрін береді:  $\nu\sigma$  ( $R_2O \cdot MX_3$ ),  $\sigma\nu$

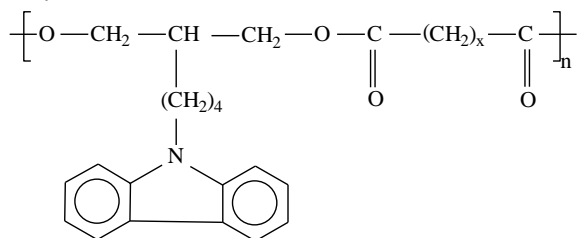
(RX·MX<sub>3</sub>), πл (R<sub>2</sub>O·ArH), σσ (RX·I<sub>2</sub>), πσ (R<sub>2</sub>O·I<sub>2</sub>), σл (RX·ArH), πл (ArH·MX<sub>3</sub>), πσ (ArH·I<sub>2</sub>) и πл (Ar<sub>1</sub>H·Ar<sub>2</sub>H).

ЗАК күшті және әлсіз болып бөлінеді. Компоненттердің донорлық және акцепторлық қасиеттері әлсіз болған сайын олардың әрекеттесуінде энергияның ұтысы және ауысатын зарядтың үлесі де төмен, осыған сәйкес комплекс әлсіз болады. Донорлар мен акцепторлар өте күшті болған жағдайда күшті комплекс немесе ион-радикалды тұздар деп аталатын, электрондар донордан акцепторға толығымен ауысуы мүмкін қосылыстар түзіледі.

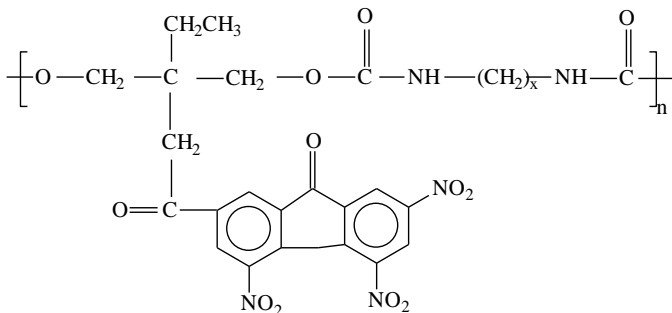
Полимерлі ЗАК көп жағдайда макромолекула – төменмолекулалық зат комплексі түрінде көрсетілген. Барлық белгілі полимер-донорларды буынның құрылымы принципі бойынша классификациялаған ыңғайлы:

1. Полистирол және оның туындылары.
2. Жанама тізбегінде ароматикалық ядросы бар полимерлер.
3. Гетероатомы бар полимерлер (қағида бойынша азот атомы).
4. Макротізбекте қосарланған жүйесі бар полимерлер.

Кең таралған **төменмолекулалық** акцепторлар ретінде бензохинонның туыныларын, 1,3,5-тринитробензолды, күміс перхлоратын, молекулалық бром мен йодты, тетротианэтиленді және т.б. атауға болады:



Электрондонорлы полимер



### Электронакцепторлы полимер

ЗАК түзілуінің негізгі сипаты ретінде электрондық спектрлерде, бастапқы компоненттердің жұтылу жолақтарына қосымша, заряд ауысу жолақтарының пайда болуын көрсетуге болады. Бірақ ЗАК зерттеу әдістерін ерітіндіде қарастыру арқылы, төменмолекулалық комплекстерге тән құбылыстардан (зарядтың контакті ауысуы) басқа, полимерлік жүйелердегі тепе-тең комплекстүзу реакциясының күрделі екендігі тағайындалған. Мысалы, тізбекті молекулалардың қасиеттерінде өздеріне тән спецификациясы (макромолекуланың конформациясының, макротізбектің қозғалғыштығының өзгеруі және т.с.с.) пайда болады.

### 3-тарауда қолданылған әдебиет тізімі

1. Бектуров Е.А. Интерполимерные комплексы / Е.А. Бектуров, Л.А. Бимендина. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 264 с.
2. Bekturov E.A. Interpolymer complexes / E.A. Bekturov, L.A. Bimendina // Adv. Polym. Sci. 1981. – V. 41. – P. 99.
3. Tsuchida E. Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes / E. Tsuchida, K. Abe // Adv. Polym. Sci. 1982. **45.** – P.1.
4. Кабанов В.А. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах / В.А. Кабанов, И.М. Паписов // Высокомолек. соед. – 1979. **- Т. 21А.** – № 2. – С. 244.
5. Самсонов Г.В. Полимерные комплексы, включающие синтетические полиэлектролиты и физиологически активные компоненты // Высокомолек. соед. – 1979. – Т.21. – № 4. – С.723.

6. Зезин А.Б. Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов / А.Б. Зезин, В.А. Кабанов // Успехи химии. – 1982. – Т. LI. – № 9. – С.1447.
7. Нуркеева З.С. Интерполимерные комплексы полимеров виниловых эфиров гликолей и композиционные материалы на их основе / З.С. Нуркеева, Г.А. Мун, В.В. Хуторянский // Высокомолек. соед. – 2001. – Т. 43Б. – № 5. – С. 925-935.
8. Хуторянский В.В. Межмакромолекулярные комплексы. I. Комплексы поликарбоновых кислот с протоноакцепторными неионогенными полимерами в водных растворах / В.В. Хуторянский, Г.А. Мун, З.С. Нуркеева, С.Е. Кудайбергенов // Вестник КазГУ. Сер. хим. – 1998. – № 10 (2). – С.64.
9. Kabanov V.A. The cooperative interactions of complementary synthetic macromolecules in solutions // Macromol. Chem. Plenary and Main Lectures. Int. Symp. Macromol. – Helsinki, 1972. – P.121.
10. Bell C.L. Biomedical membranes from hydrogels and interpolymer complexes / Bell C.L., Peppas N.A. // Adv. Polym. Sci. – 1995. – V. 122. – P. 125.
11. Jiang M. Interpolymer complexation and miscibility enhancement by hydrogen bonding / Jiang M., Li M., Xiang M., Zhou H. // Adv. Polym. Sci. – 1999. – V.146. – P.121.
12. Кабанов В.А. Синтетические полиэлектролиты как регуляторы ферментативных реакций / В.А. Кабанов, А.Б. Зезин, В.А. Изумрудов / Сб. Итоги науки и техники. Биотехнология. Т.4. – М., 1987. – С.159.
13. Передереева С.И. Полимерные комплексы с переносом заряда / С.И. Передереева, И.Г. Орлов, М.И. Черкашин // Успехи химии. – 1975. – Т. XLIV. – № 4. – С.602-621.
14. Mun G.A., Nurkееva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Sergaziyev A.D. Interpolymer complexes of copolymers of vinyl ether of diethyleneglycol with poly(acrylic acid) // Colloid Polym. Sci. – 2002. – 280. – P.282-289.
15. Бектуров Е.А. Критические явления при образовании интерполимерных комплексов / Е.А. Бектуров, Л.А. Бимендина // Вестн. АН КазССР. – 1989. – № 10. – С.43-47.
16. Ikawa T., Abe K., Honda K., Tsuchida E. Interpolymer complex between poly(ethylene oxide) and poly(carboxylic acid) // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. – 1975. – V.13. – № 7. – P.1505-1514.
17. Baranovsky V., Petrova T., Rashkov I. Complex formation between poly(methacrylic acid) and poly(propylene glycol) in aqueous solutions // Eur. Polym. J. – 1991. – V.27. – P. 1045.
18. Nurkееva Z. S., Mun G. A., Khutoryanskiy V. V. Interpolymer Complexes of Poly(glycol vinyl ethers) and Related Composite Materials (Review) // Polymer Sci. – Т.43Б. – 2001. – №3. – С.146-155,
19. Mun G.A., Nurkееva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Bitekenova A.B. Effect of copolymer composition on interpolymer complex formation of (co)poly (vinil ether)s with poly(acrylic acid) in aqueous and organic solutions // Macromol. Rapid Commun. – 2000. – V.21.7. – P.381-384.

20. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Mangazbaeva R.A. Complex formation of methylcellulose with poly(acrylic acid) // *Polym. Int.* 2000. 49: 867-870.
21. Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Bitekenova A.B. Complexation of Poly(acrylic acid) with Poly(vinyl methyl ether) in the Presence of Inorganic Salts and Lidocaine Hydrochloride // *Polymer Science, Ser. B*, 2003, V. 45, No. 11–12. - P. 365–369.
22. Nurkeeva Z. S., Mun G. A., Khutoryanskiy V. V., Kan V. A., Sergaziyev A. D., Shaikhutdinov E. M. Effect of Hydrophobic Interactions on Complexing Behavior of Vinyl Ether Copolymers // *Polymer Sci.* 2001. B, T.43, №10. - C.1867-1872.
23. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Sergaziyev A.D. Interpolymer complexes of copolymers of vinyl ether of diethyleneglycol with poly(acrylic acid)// *Colloid Polym Sci.* 2002. 280, 3. – P. 282-289
24. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Akhmetkalieva G.T., Shmakov S.N., Khutoryanskiy V.V., Lee S.C., Park K. Novel Temperature-Responsive Water-Soluble Copolymer based on 2-hydroxyethyl acrylate and Vinyl Butyl Ether and Their Interactions with Poly(acrylic acid) // *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 2006, V. 44. - P. 195-204.
25. Olea A.F., Thomas J.K. Fluorescence studies of the conformational changes of poly(methacrylic acid) with pH // *Macromolecules-* 1989.- V.22. - P.1165-1169.
26. Amiji, M. M. Pyrene fluorescence study of chitosan self-association in aqueous solution // *Carbohydrate Polymers* - 1995. - V.26. - P.211–213
27. Turro N.J., Kuo P.L. Fluorescence probes for aqueous solutions of nonionic micelles // *Langmuir*- 1985. - V.1. - P.170-172.
28. Evertsson H., Nilsson S. Microstructures formed in aqueous solutions of a hydrophobically modified nonionic cellulose derivative and sodium dodecyl sulfate: a fluorescence probe investigation // *Carbohydrate Polymers* - 1999. - V.40. - P.293–298.
29. Song L., Liang D., Chen Z., Fang D., Chu B. DNA sequencing by capillary electrophoresis using mixtures of polyacrylamide and poly(N,N-dimethylacrylamide) // *J. Chromatography A.*– 2001.– V. 915.– P. 231-239.
30. Neumann M. G., Schmitt C.C., Iamazaki E.T. A fluorescence emission study of the formation of induced premicelles in solutions of polyelectrolytes and ionic surfactants // *J. Colloid. Interface Sci.* - 2003. - V.264. - P.490–495.
31. Rangarajan B., Coons L.S., Scranton A.B. Characterization of hydrogels using luminescence spectroscopy // *Biomaterials* - 1996. - V.17. - P.649-661
32. Sivadasan K., Somasundaran P., Turro N.J. Fluorescence and viscometry of complexation of poly(acrylic acid) with poly(acrylamide) and hydrolysed poly(acrylamide) // *Colloid Polym. Sci.* - 1991. - V.269. - P.131-137.
33. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Sarybaeva G.S., Dubolazov A.V. pH-effects in the complex formation of polymers I. Interaction of poly(acrylic acid) with poly(acrylamide) // *Eur. Polym. J.* - 2003. - V.39. - P.1687–1691.

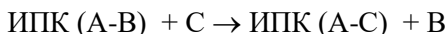
34. Chen H.L., Morawetz H. Characterization of polymer miscibility by fluorescence techniques. Blends of styrene copolymers carrying hydrogen bond donors with polymethacrylates // *Macromolecules* - 1989. - V.22. - P.159-.
35. Oyama H.T., Tang W.T., Frank C.W. Effect of hydrophobic interaction in the poly(methacrylic acid)/pyrene-end-labeled poly(ethylene glycol) complex // *Macromolecules* - 1987. - V.20. - P.1839-1847.
36. Khutoryanskiy V.V., Dubolazov A.V., Nurkeeva Z.S., Mun G.A. pH Effects in the Complex Formation and Blending of Poly(acrylic acid) with Poly(ethylene oxide), *Langmuir*, 2004, 20, 3785-3790.
37. Kalyanasundaram, K., & Thomas, J. K. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems // *J. Am. Chem. Soc.* - 1977. - V.99. - P.2039-2044
38. Oyama H.T., Tang W.T., Frank C.W. Complex formation between poly(acrylic acid) and pyrene-end-labeled poly(ethylene glycol) in aqueous solution // *Macromolecules* - 1987. - V.20. - P.474-480.
39. Turro N.J., Caminati G., Kim J. Phosphorescence from a bromonaphthalene lumophore as a photophysical probe of polymer conformation and interpolymer interactions // *Macromolecules* - 1991. - V.34. - P. 4054-4060.
40. Бельникевич Н.Г., Будтова Т.В., Иванова Н.П., Панарин Е.Ф., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. Комплексообразование в водных растворах смесей полиакриловой кислоты с поливиниловым спиртом и его сополимерами // *Высокомолек. соед.* 1989. Т.31.А. № 8. -С.1691-1697.
41. Staikos G., Tsitsilianis C. Viscometric investigation of poly(acrylic acid) – polyacrylamide interpolymer association // *J. Appl. Polym. Sci.* 1991. V.42. - P.867-872.
42. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Sergaziev A.D. Complex formation between poly(vinyl ether of diethyleneglycol) and polyacrylic acid. I.Effect of low molecular salts and phenols additives // *Eur.Polym.J.*-2001.-V.37.6.-P.1233-1237.
43. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Mangazbaeva R.A. Interpolymer complexes of methylcellulose with polycarboxylic acids in aqueous solutions // *Polymer Science B*, 3-4. - P.73-76 (2001).
44. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryansky V.V. Interpolymer complexes of water-soluble nonionic polysaccharides with polycarboxylic acids and their applications (Review) // *Macromol. Biosci.* 2003, 3, 283-295.
45. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., V. V. Khutoryanskiy V. V., Dubolazov A.V. Effect of pH and Ionic Strength on Complex Formation between Poly(acrylic acid) and Hydroxyethyl Cellulose in Aqueous Solutions // *Polymer Science, Ser. B*, 2003, Vol. 45, No. 11–12, 3. 361–364.
46. Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Dubolazov A.V. pH and salt effects on interpolymer complexation via hydrogen bonding in aqueous solutions // *Polym. Int.*, 2004, V. 53. - P. 1382-1387.
47. Khutoryanskiy V.V., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Dubolazov A.V. Effect of temperature on aggregation/dissociation behavior of interpolymer complexes stabilized by hydrogen bonds // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, V. 93. - P.1946-1950.

48. Dubolazov A.V., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V.,  
Design of Mucoadhesive Polymeric Films Based on Blends of Poly(acrylic acid) and  
(Hydroxypropyl)cellulose // *Biomacromolecules*, 2006, 7. – P. 1637-1643.

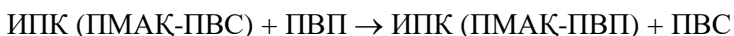
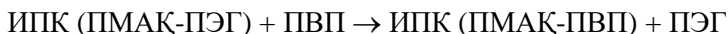


#### 4-тарау. ҮШТІК ЖҮЙЕЛЕРДЕГІ ОРЫН БАСУ ЖӘНЕ ІРІКТЕУ ПРОЦЕСТЕРІ

Әрекеттесетін макромолекулалардан бөлек, полимерлердің бірімен байланысуға бәсекелесетін қосылыстары бар үштік жүйелерде төмендегі үлгі бойынша орын басу процестерінің жүруі мүмкін:

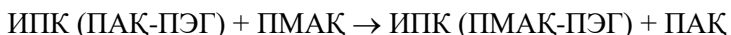


Мысалы, ПМАҚ-ПЭГ немесе ПМАҚ-ПВС поликомплекстерін алдын ала қалыптастырып, олардың ерітінділеріне ПВП ендіретін болса, онда соңғы, күштірек комплекстүзгіш ретінде поликомплекстегі ПЭГ немесе ПВС орын басады, яғни төмендегідей реакция жүреді:



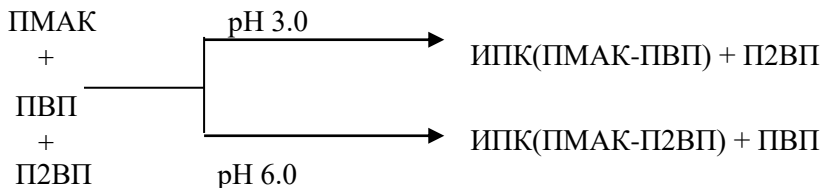
Бұл кезде ПМАҚ байланыстыру талғамдығы төмендегі қатар бойынша төмендейді: ПВП>ПЭГ>ПВС.

Гидрофобтылығы жоғары ПМАҚ поликомплекстен гидрофобтығы төмен қышқылды ығыстырып шығара алады:



Бұл реакция эндотермиялық және еріткіш судың энтропиясының ұтысымен ере жүреді. Бұл ИПК тұрақтануында гидрофобтық әрекеттесулердің маңызды орын алатындығымен түсіндіріледі.

Іріктелген интерполимерлік әрекеттесулерде ортаның рН-ы маңызды орын алады. Мысалы, ПМАҚ, ПВП және поли-2-винилпиридинді (П2ВП) құрайтын жүйеде рН-қа байланысты әртүрлі комплекстер түзілуі мүмкін:



Қышқылды ортада әлсіз полиқышқыл ПМАҚ көбінесе иондалмаған түрде болады. Бұл, негізінен, сутегілік байланыстармен тұрақтандырылған, ПМАҚ-ПВП комплексінің қалыптасуына қолайлы жағдайлар тудырады. Нейтрал ортада полиқышқыл ПМАҚ-та және полинегіз П2ВП-да ішінара зарядталған, соған байланысты электрстатикалық әрекеттесулермен тұрақтандырылған ПЭК түзіледі. ПМАҚ толық иондалатын, ал әлсіз полинегіз зарядталмаған сілтілік ортада ПЭК және сутегілік байланыстармен тұрақтандырылған ИПК түзілуі мүмкін емес, яғни интерполимерлік реакция жүрмейді. Сонымен, ортаның рН-ы полимерлі тізбектердің бір-бірімен реакцияға түсу қабілеттіліктеріне, сондай-ақ ИПК тұрақтандыратын әрекеттесулердің табиғатына әсер етеді.

ПМАҚ пен әртүрлі массаға ие ПЭГ екі фракциясы (ПЭГ<sub>1</sub> және ПЭГ<sub>2</sub>) қоспаларының арасындағы реакцияларға салмағы жоғарырағы (ПЭГ<sub>1</sub>) қатысады:



Әрекеттесетін макромолекулалардың құрылымдық комплементарлығы да іріктелген интерполимерлік реакциялардың сипатын анықтайтын факторлардың бірі болып табылады. ПМАҚ, П2ВП және поли-4-винилпиридиннен (П4ВП) тұратын жүйеде төмендегідей реакция жүреді:



ПМАҚ-П2ВП және ПМАҚ-П4ВП комплекстері бір уақытта электрстатикалық, сондай-ақ сутегілік байланыстармен тұрақтануы мүмкін. Бірақ ПМАҚ-П2ВП жүйесінде стериялық

қиындықтарға байланысты сутегілік байланыстардың түзілуінің ықтималдылығы төмен болады.

Сонымен, үштік жүйедегі орын басу, ығыстыру және іріктеу процестері келесі параметрлермен:

1) әрекеттесетін компоненттердің табиғатымен (полимерлердің протондонорлық және протонакцепторлық қабілеттілігі, гидрофобты-гидрофильді баланс және т.б.);

2) макромолекуланың ұзындығымен;

3) полимерлі тізбектің құрылымдық комплементарлығымен;

4) сыртқы жағдайлармен (рН, иондық күш, температура, еріткіш табиғаты және т.б.) анықталады.

#### **4-тарауда қолданылған әдебиет тізімі:**

1. Abe K., Koide M., Tsuchida E. Selective complexation of macromolecules // *Macromolecules*. – 1977. **10, 6** – P. 1259-1264.

2. Кабанов В.А., Паписов И.М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах / В.А. Кабанов, И.М. Паписов // *Высокомолек. соед. А.*, 1979. – Т.21. – № 2. – С.243-281.

3. Papisov I.M., Litmanovich A.A. Molecular «recognition» in interpolymer interactions and matrix polymerization // *Adv. Polym. Sci.* – 1989. – V.90. – P.140

4. Изумрудов В.А. Равновесие интерполиэлектrolитных реакций и явление молекулярного «узнавания» в растворах интерполиэлектrolитных комплексов / В.А. Изумрудов, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов // *Успехи химии*. – 1991. – Т.60. – № 7. – С.1570.

5. Кабанов В.А. Физико-химические основы и перспективы применения растворимых интерполиэлектrolитных комплексов (обзор) // *Высокомолек. соед.* – 1994. – Т.36. – № 2. – С.183.

## 5-тарау. ГИДРОГЕЛЬ – СЫЗЫҚТЫ ПОЛИМЕР ЕРІТІНДІСІ ЖҮЙЕСІНДЕГІ ИНТЕРПОЛИМЕРЛІК РЕАКЦИЯЛАР

Торлы құрылымды полимерлердің қатысуымен жүретін, яғни **гидрогель – сызықты** полимер ерітіндісі фазаларының бөліну шекарасында өтетін интерполимерлік әрекеттесулерді зерттеу маңызды болып табылады. Гидрогельдер әртүрлі жоғары- және төменмолекулалы заттармен комплекстүзгенде олардың көлемдері едәуір төмендейді. Мұндай әрекеттесулер зерттеушілердің назарын бірнеше себептерге байланысты аударады. Біріншіден, күшті ісінетін гидрогельдер сыртқы ортаның өзгеруіне оңай жауап қататын жүйе болып табылады. Сондықтан комплекс түзу барысында болатын барлық түрленулердің көпшілігін тіпті арнайы құралсыз көруге болады. Екіншіден, мұндай әрекеттесудің нәтижесінде алынған геле-полимерлі комплекстер дәрілік препараттарды инкапсуляциялауда тиімді материалдар болуы мүмкін.

**Гидрогель – сызықты** полимер ерітіндісі жүйесіндегі комплекстүзу процесі шартты түрде 3 типке бөлінуі мүмкін:

1. Полиэлектролиттік гидрогель – қарама-қарсы зарядталған сызықты полиэлектролит ерітіндісі.
2. Полиэлектролиттік гидрогель – ионсыз сызықты полимер ерітіндісі.
3. Ионсыз гидрогель – сызықты поликарбон қышқылының ерітіндісі.

Бірінші жағдайда, интерполимерлік реакциялардың нәтижесінде, электрстатикалық әрекеттесулермен тұрақтандырылған комплекс түзіледі. Бұл кезде гельдің беткі қабатында полиэлектролиттік комплекстің айқын дифференциацияланған қатпары түзіледі. ПЭК-гельдің айқын шекарасы процесс барысында бастапқыда мөлдір гельдің ішкі жағына қарай жылжиды, сонымен ПЭК қабаты қалыңдайды. Қоршаған ерітіндіде сызықты полииондардың мөлшері жеткілікті болғанда бастапқы гель түгелдей ПЭК-ке айналады. ПЭК түзілуі үлгі көлемінің едәуір (екі есеге дейін) кішіреюімен жүреді. ПЭК құрамы ерітіндідегі полииондардың концентрациясына тәуелді

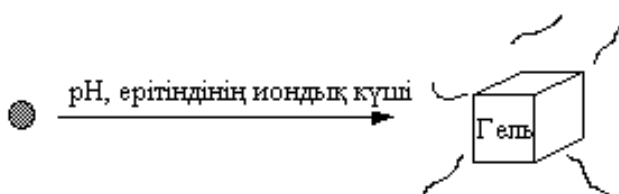
емес және реакция барысында тұрақты болып қалады. Ол ортаның рН-ы мен иондық күшімен анықталады:



**30-сурет. Гидрогель – сызықты полимер ерітіндісі жүйесіндегі ПЭК түзілу нұсқасы**

Сызықты полиэлектролиттердің қарама-қарсы зарядталған гельдерде бағытталған белсенді тасымалдануы интерполимерлік ауысу реакциялары арқылы сызықты полиион бөліктерінің торлы полиэлектролиттің бір бөлігінен екінші бөлігіне «эстафеталық» ауысуы арқылы жүреді.

Жүйеде төмен молекулалық тұздың концентрациясы артқанда немесе рН өзгергенде гель-полимерлі комплекс сызықты полимерді ерітіндіге бөле отырып ыдырайды. Онымен бір уақытта гелдің сырт келбеті бастапқы қалпына келе бастайды, оның мөлдірлігі және ісінуі артады:



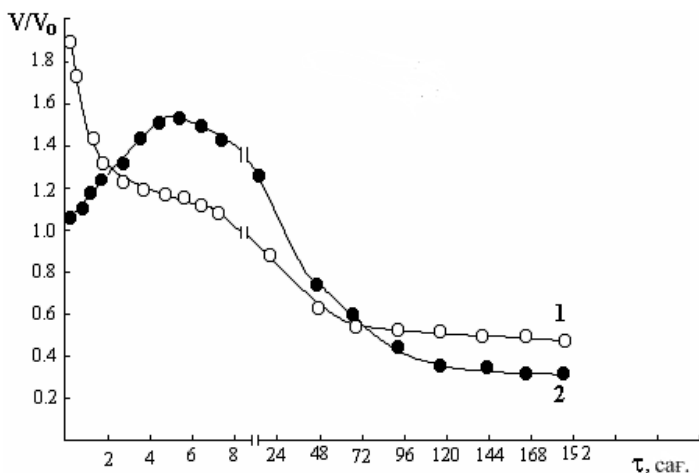
**31-сурет. Гель-полимер комплексінің ыдырау нұсқасы**

Сызықты және торлы құрылымды полиэлектролиттердің фазалар шекарасында жүретін әрекеттесулерін зерттеудің теориялық, сондай-ақ практикалық тұрғыдан үлкен маңызы бар.

Біріншіден, олар интерполиэлектrolиттік реакцияларды гомогенді жүйелерде, сондай-ақ фазалардың бөліну шекарасында зерттеуге мүмкіндік береді. Сызықты полииондардың суда ісінетін полиэлектrolиттермен әрекеттесуі соңғылардың макрокопиялық көлемдерінің өзгеруімен жүреді. Бұл процесті көзбен бақылауға мүмкіндік береді. Екіншіден, мұндай жүйелерге деген қызығушылық тігілген полиэлектrolиттердің ионалмастырғыш материалдар, сорбенттер, физиологиялық белсенді қосылыстардың тасымалдағыштары және т.б. ретінде практикада кең қолданылуына байланысты.

Бейтараптылыққа жақын ортада, ПАҚ ерітінділеріне салынған моноэтанолламиннің винил эфиі (МЭАВЭ) мен этиленгликольдің винил эфиі (ЭГВЭ) сополимерлері гидрогельдерінің үлгілері контракцияға ұшырайды. Сонымен бірге ерітіндіде сызықты полиэлектrolит концентрациясының артуымен беткі бөліктерде полиэлектrolиттік комплекс түзе отырып, гидрогельдердің сығылу процесі қарқынды жүреді. Сополимерде табиғаттары әртүрлі белсенді топтардың болуы рН-тың кең интервалында интерполимерлік реакцияларды жүргізуге мүмкіндік береді. МЭАВЭ-ЭГВЭ сополимерлері гидрогельдерінің ПАҚ-пен комплекстүзу процесін рН-ы әртүрлі ортада жүргізгенде полиэлектrolиттік торлардың алуан түрлі қасиеттері тағайындалған. Қышқылды орталарда (рН 2,2) гидрогель, аминтоптарының протондалуы арқылы пайда болатын қосымша зарядтардың есебінен, максимал ісінумен сипатталады. Бұл кезде ПАҚ макромолекулаларының иондалуы басылған және әрекеттесу, негізінен, сутегілік байланыстар арқылы жүреді. Мұндай жағдайда ПАҚ ерітінділеріне орналасқан гидрогельдер жоғары амплитудамен ықшамдалады. Сілтілік ортада (рН=8) сополимер торының иондалуы басылған және гидрогель минимал ісінген күйде болады. Полиакрил қышқылының буындары керісінше, толық иондалған күйде болады. Комплекстүзу процесін мұндай жағдайда жүргізгенде тордың ісіну параметрлері экстремалды сипатқа ие болады: гидрогель алдымен қосымша ісінеді, сосын сығылады. Реакцияның бастапқы сатыларында иондалған ПАҚ

макромолекулалары байланысуларының есебінен гидрогельдің беткі қабаттарында қайта зарядталу болуы ықтимал (32-сурет).



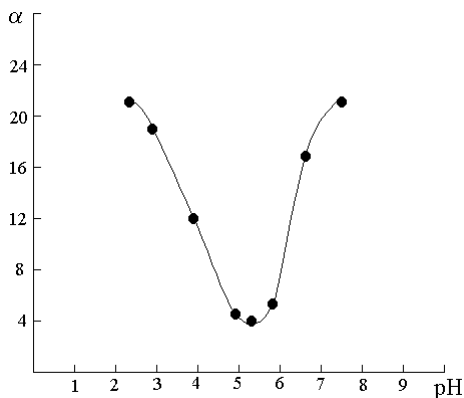
$V/V_0$  – ісіну қатынасының шамасы, мұндағы  $V_0$  және  $V$  – синтез және берілген жағдайда тепе-тең ісінген гидрогель үлгілерінің көлемдері.

$[MЭВЭ]:[ЭГВЭ] = 15 : 85$  мол. %;  $[ПАҚ] = 0.1$  моль/л;

$pH = 2.2$  (1),  $8.0$  (2);

32-сурет. Органың әртүрлі рН мәндеріндегі МЭВЭ-ЭГВЭ сополимерлері гидрогельдерінің ісіну қатынастарының өзгеру кинетикасы

Полиэлектролиттердің сызықты және торлы компоненттерінен түзілген комплекстер жаңа қасиеттерге ие, сондай-ақ бастапқы компоненттердің де қасиеттерін біріктірген жартылай өзара енетін торлар (ЖӨЕТ) болып табылады. МЭВЭ-ЭГВЭ СПЛ гидрогельдерінің сызықты ПАҚ-пен полиэлектролиттік комплексінің ісіну параметрлері рН-тың кең интервалында зерттелген. 33-суреттен МЭВЭ-ЭГВЭ-нің СПЛ гидрогельдерінің ПАҚ-пен полиэлектролиттік комплекстерінің ісіну қасиеттері полиамфолитті гидрогельдердің қасиеттеріне ұқсас. Алынған комплекстің тепе-тең ісіну дәрежесі ( $\alpha$ ) параметрінің ортаның рН-ынан тәуелділігі экстремальді сипатқа ие, полиамфолит макромолекулалары ықшам конформацияда болатын изоэлектрлік нүктеге (ИЭН) сәйкес келетін  $pH=5,5$  мәнінде минимумнан өтеді.



$[BЭMЭA]:[ЭГBЭ]=$   
15:85 мол. %

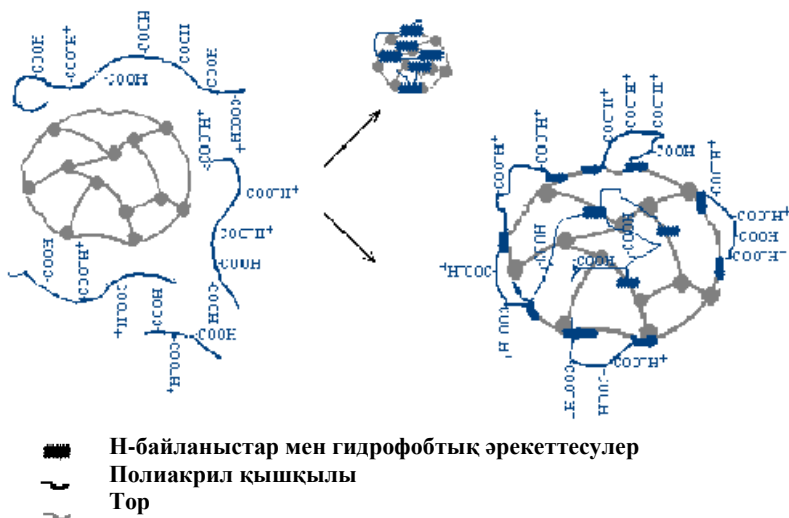
**33-сурет. МЭABЭ-ЭГBЭ  
сополимерлері  
гидрогельдері – ПАҚ  
комплексдерінің тепе-тең  
ісіну дәрежесіне ортаның  
рН-ының әсері**

Тігілген және сызықты полимерлердің қатысында жүретін комплекстүзілу процестерінің екінші және үшінші жағдайларында сутегілік байланыстармен тұрақтандырылған комплекстер түзіледі. Екінші жүйенің үлгісі ретінде комплекстүзілу үшін ионсыз гидрогельді, мысалы, әлсіз тігілген полиэтиленоксид немесе поливинилпирролидон алып, поликарбон қышқылының (ПАҚ немесе ПМАҚ) ерітіндісіне батыру керек. Үшінші жағдайда ПАҚ немесе ПМАҚ гидрогельдері және сызықты ионсыз полимердің ерітінділері, мысалы, поливинил спирті, полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон, сонымен бірге ВиБЭ-АҚ сополимерлері гидрогельдері және сызықты ПЭГВЭ жүйесінің негізіндегі поликомплексдерді айтуға болады.

ПАҚ немесе ПМАҚ гидрогельдерінің сызықты ионсыз полимерлермен әрекеттесуі процесті жүргізу шарттарына байланысты (рН, иондық күш және сызықты полимердің концентрациясы) полимер торының сығылуымен, сондай-ақ оның қосымша ісінуімен жүруі мүмкін. Гидрогель мен сызықты полимердің буындары арасында интерполимерлік сутегілік байланыстардың түзілуі гидрофобтанумен жалғасады және тордың сығылуына әкеледі. Сызықты полимердің нейтрал ерітіндісінде гидрогельдердің қосымша ісіну жағдайы беткі қабаттардың ықшамдалуына байланысты тор зарядының беттік тығыздығының артуының нәтижесінде орын алады.



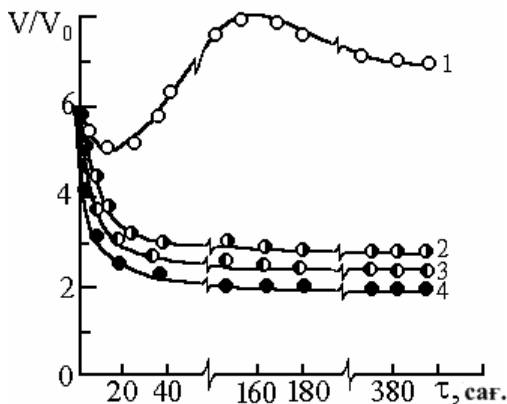
Этиленгликольдің винил эфирі (ЭГВЭ) мен винилизобутил эфирінің (ВиБЭ) тігілген термосезімтал сополимерлерінің полиакрил қышқылының (ПАК) сызықты макромолекуларымен әрекеттесуін зерттеу барысында комплекстүзілу процесінің гидрогель торының тігілу түйіндері арасындағы макротізбек бөліктерінің ықшамдалуымен жүретіндігі анықталған (34-сурет).



34-сурет. ЭГВЭ-ВиБЭ сополимерлері гидрогельдерінің ПАҚ-пен комплекстүзіуі

Әдебиетте компоненттерінің бірі сызықты полимер, екіншісі тігілген жүйелер жартылай өзара енетін тор (ЖӨЕТ) деп аталады. ЭГВЭ-ВиБЭ сополимерлерінің гидрогельдері – сызықты ПАҚ жүйесі де ЖӨЕТ-ке жатады, олардың түзілуі интерполимерлік әрекеттесулер арқылы жүреді. Полиқышқыл ерітіндісі концентрациясының артуымен гидрогельдердің контракциясы күшейеді және оның жылдамдығы артады. Бұл сәйкес сызықты аналогтарындағыдай, ПАҚ-тың иондалуының төмендеуінен және оның поликомплекске тиімдірек қосылуынан

болса керек (35-сурет). Сонымен бірге ерітіндідегі ПАҚ концентрациясының артуы, қоршаған ерітіндідегі және гельдің ішкі жағына полиқышқылдың химиялық потенциалдарының айырмасының артуымен жүреді. Бұл ПАҚ сызықты молекулаларының гельдің ішкі бөліктеріне енуіне көбірек ықпал етеді. Айта кететін жағдай,  $[ПАҚ]=0,01$  моль/л концентрациясында ісіну қатынасы  $V/V_0$ - уақыт (мұндағы  $V_0$  и  $V$  – гидрогельдің синтез және берілген жағдайда бірқалыпты ісінген көлемдері) координаталарында күрделі тәуелділік байқалады. Атап айтатын болсақ, алдымен ісіну параметрлері төмендейді, сосын уақыт бойынша белгілі бір максимумға дейін жоғарылайды және ары қарай төмендейді. Байқалған құбылысты полиэлектролитті гидрогельдердің ісінуінің диффузиялық теориясы тұрғысынан түсіндіруге болады және ол бойынша зарядталған **гидрогель – ерітінді** бөліну шекарасындағы екі электрлік қабаттың күйімен анықталады. ЭГВЭ-ВиБЭ **торы – сызықты** ПАҚ жүйесіндегі ИПК түзілуі бір жағынан тігілу түйіндері арасындағы тігілген сополимердің макротізбек бөліктерінің ықшамдалуымен жүрсе, екінші жағынан полимерлі тор ПАҚ-пен әрекеттесу барысында полиқышқылдың СПЛ-мен комплекстік байланыспаған мономерлік буындары есебінен зарядқа ие болады. Осы факторлардың қайсысы басым болуынан, поликомплектің қалыптасуы барысында гидрогель ісіне немесе сығыла алады (35-сурет). Сонымен бірге берілген жағдайда, комплекстің түзілуі, негізінен, гидрогельдің беткі қабаттарында жүреді. Бұл кезде гидрогель-ерітінді бөліну шекарасында қосарланған электр қабаты пайда болады, оның өрісі полимер торын соза бастайды. Концентрациясы жоғары ерітінділерде комплекс түзілу беткі қабаттарда да, сондай-ақ гидрогельдің ішкі бөліктерінде жүреді. Бұл кезде иондық үлес ішкі бөліктердің ықшамдалуымен басылады және ісіну байқалмайды (35-сурет).

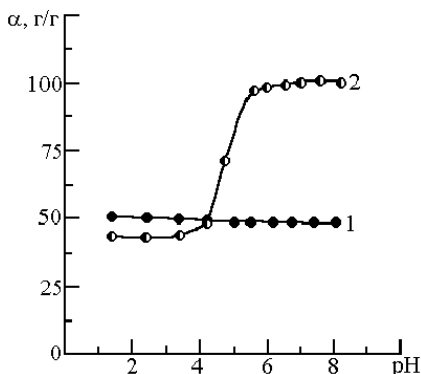


[ЭГВЭ]:[ВиБЭ]=77,2:22,8  
мол.%;

[ПАҚ], моль/л: 0,01 (1);  
0,05 (2); 0,1 (3); 0,5 (4).

35-сурет. ЭГВЭ-ВиБЭ  
сополимерлері  
гидрогельдерінің  
ПАҚ сулы  
ерітінділеріндегі ісіну  
қасиеттері

ЭГВЭ-ВиБЭ тігілген сополимерлі мен ПАҚ негізінде алынған ЖӨЕТ-дің физика-химиялық қасиеттері рН пен температураның кең интервалында зерттелген. 36-суретте келтірілген мәліметтерден берілген ЖӨЕТ үшін рН-индуцирленген **колапс – рН-тың** қысқа интервалында тепе-тең ісіну дәрежесінің күрт төмендеуі бақыланған. Ал дәл осындай жағдайда бастапқы ионсыз торлардың  $\alpha$  шамасы өзгермейді. Сонымен, ЭГВЭ-ВиБЭ сополимерлері гидрогельдері негізіндегі ионсыз полимерлермен ПАҚ-пен комплекстүзу нәтижесінде алдыңғылар рН сезімтал торларға тән қасиеттерге ие болады.



ЖӨЕТ алыну жағдайы:  
[ЭГВЭ]:[ВиБЭ]=77,2:22,8 мол.%;  
[ПАҚ]=0,05 моль/л.

36-сурет. ЭГВЭ-ВиБЭ СПЛ  
гидрогельдерінің және олардың  
негізінде алынған ЖӨЕТ ісіну  
дәрежесінің ортаның рН-на  
тәуелді ісінуі

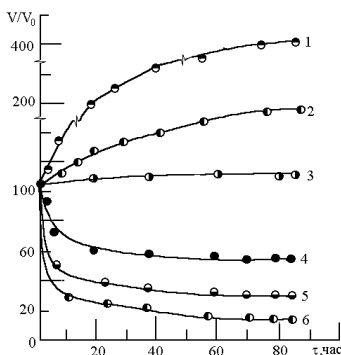
Жоғарыда айтылғандай, полимерлі торлардың ісіну параметрлері және қасиеттері, негізінен, температураға, ерітіндінің рН-ы мен иондық күшіне, электр өрісі мен басқа да факторларға тікелей тәуелді, гидрогель – ерітінді жүйесінің бөліну шекарасындағы қосарланған электр қабатының күйімен анықталады. Ионды гидрогельдің беткі қабаттарына тікелей әсер ететін әдістердің бірі ретінде олардың сутегілік байланыстардың кооперативтік жүйесі есебінен нейтрал сызықты полимерлермен комплекстүзуін айтуға болады. Бұл процесс тор көлемінің контракциясымен, сондай-ақ ұлғаюымен жүреді.

Ұсынылып отырған оқу құралының авторлары ВиБЭ-АК тігілген сополимерлері ПЭГВЭ мен СПЛ-АК буындарының карбоксил топтары мен ПЭГВЭ гидроксил топтарының арасындағы сутегілік байланыстардың есебінен комплекс түзетінін анықтаған. Қоршаған ерітіндіге сызықты макромолекулааның концентрациясына, иондық күштің және рН-тың, сонымен бірге еріткіштің табиғатына байланысты тігілген полиэлектролиттің ПЭГВЭ-мен әрекеттесуі тордың қосымша ісінуімен, сондай-ақ контракциясымен жүретіндігі тағайындалған.

Құрамы әртүрлі ВиБЭ-АК сополимерлері гидрогелінің ПЭГВЭ сулы ерітінділеріндегі ісіну параметрлерінің уақыт бойынша өзгеруі 37-суретте көрсетілген. Көріп отырғанымыздай, гидрогель үлгілерінің көлемдері елеулі өзгереді, бұл тор-сызықты полимер жүйесінде әрекеттесу процесінің жүргенін көрсетеді, ал өзгеру сипаты қоршаған ерітіндідегі ПЭГВЭ-нің концентрациясына байланысты (37-сурет). Алынған нәтижелерден сұйытылған ерітінділерде гидрогель үлгілері қосымша ісінетіндігі, ал жоғары концентрацияларға ауысқанда, тордың контракцияланатынын (ықшамдалатынын) байқауға болады, сонымен бірге сызықты полимердің концентрациясымен ауысу амплитудасы да өседі.

ВиБЭ-АК сополимерлері гидрогелінің сызықты ПЭГВЭ ерітіндісіндегі қасиеттері синтез барысында түзілетін тордың құрылымдық әрекеттілігін ескере отырып, полиэлектролиттік гидрогель ісінуінің диффузиялық теориясы тұрғысынан түсіндіруге болады. Расында да ИПК-лар АҚ буындарымен

байытылған бөліктерде тиімдірек жүреді және оның ықшамдалуына әкеледі, осының нәтижесінде бұл аймақтарда, сонымен бірге гидрогель – ерітінді шекарасында зарядтар тығыздығы артады. Бұл ісіну қысымының электрстатикалық компонентінің артуына әкеледі және тор интерполимерлік әрекеттесулердің нәтижесінде ісінеді. ПВЭГВЭ концентрациясының артуымен гидрогельдегі және қоршаған ерітіндідегі сызықты макромолекулалардың химиялық потенциалдарының айырмасы өсе түседі де, олардың гидрогель көлемінің ішкі бөліктеріне қарай енуіне ықпал етеді. Бұл кезде ИПК гидрогель бетінде, дәл сондай ішкі қабаттарында түзіледі.



[ВиБЭ]:[АК]= 4,9:95,1 мол.%;  
[ПВЭЭГ], моль/л : 0,01 (1); 0,05  
(2); 0,1 (3); 0,2 (4); 0,3 (5); 1 (6).

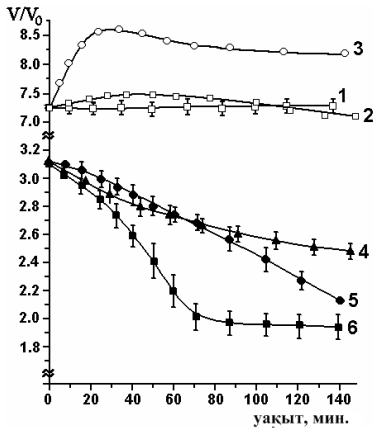
37-сурет – ВиБЭ-АК сополимерлерінің ПВЭГВЭ ерітіндісіндегі ісіну параметрлері

Полиэлектролиттік гидрогельдердің ісіну параметрлеріне электр өрісінің ықпал ететіндігі белгілі. Соған қарамастан, ионсыз протонакцепторлы сызықты полимер мен полиэлектролитті тордың әрекеттесу процесіне электр импульсінің әсері жайлы мағлұмат практикалық жоқтың қасы. Ұсынылып отырған оқулықтың авторлары алғаш рет полиметакрил қышқылының (ПМАК) анионды гелі мен сызықты полиэтиленгликольдің (ПЭГ) әрекеттесуіне электр өрісінің әсерін зерттеген. 38-суретте ПМАК торының ПЭГ буферлік ерітіндісінде, әлсіз қышқыл және негізді ортада, электр өрісінің бар және жоқ кезінде ісіну параметрлерінің өзгеруі берілген. Сілтілік ортада рН 8,2 болғанда, сутегілік байланыстардың көмегімен ИПК-нің қалыптасуы болмайтын кезде, полиқышқылдардың карбоксил топтарының

диссоциациясының соңынан, ПМАҚ гидрогелі үлгісінің ПЭГ сулы ерітіндісіндегі ісіну параметрі, қарастырылған уақыт интервалында мүлдем өзгермейді (1-қисық). Электр өрісінің әсері жағдайында, процестің бастапқы кезеңінде ПМАҚ торының мардымсыз ісінуі байқалады. Бұл жүйеде қозғалмалы **қарсыиондардың** болуымен байланысты. Олар тордың іші мен сыртындағы осмостық қысымды күшейтеді (2-қисық). Ионсыз полимер ерітіндісінде ПМАҚ гидрогелі өзінің өлшемін көбейтеді. Бұл оның қосымша ісіну құбылысында байқалады (3-қисық). Бұл жағдай мынаған да байланысты сияқты. ПМАҚ гелінің ісінуіне осмос қысымынан бөлек, тор ішіндегі ионсыз полимер макромолекуласының диффузиясы да ықпал етеді. Бұл еріткіштің термодинамикалық сапасының өзгеруіне алып келеді.

Әлсіз қышқылды ортаға көшкенде (рН 5,1) иондалмаған карбоксильді ПМАҚ топтары мен ПЭГ эфир оттегісінің атомдары арасындағы интерполимерлік комплекстердің түзілуі нәтижесінде гель контракцияға ұшырайды. Тор контракциясының процесі салыстырмалы түрде алғанда жайырақ және ПМАҚ торының ішіндегі ПЭГ макромолекулалары диффузиясының төменгі жылдамдығына байланысты 25 сағатқа созылады (4-қисық).

Электр тогының әсерімен болған полиэлектролитті гидрогельдердің контракциясы полимерден гидратталған иондар және судың тасымалдануымен байланысты. Бұл жағдайда контракция дәрежесі тор зарядының тығыздығына кері пропорционал және оның ісіну дәрежесінің артуымен үлкейе береді. ПМАҚ гелінің ПЭГ-пен комплекстүзуі тор зарядының тығыздығы мен ісіну дәрежесіне әсер ететіндіктен, бұл жұмыста электр өрісі мен комплекстүзу процесінің ПМАҚ-тың ісіну қасиетіне бір мезгілдегі ықпалы зерттелген. Таблетка пішініндегі ПМАҚ гидрогелі екі платиналы электродтың ортасына орналастырылып, электр өрісімен әсер етсе, контракцияға ұшырайтындығы анықталған (5-қисық). Бұл жағдайда сығылу жылдамдығы мен дәрежесі ПЭГ ерітіндісіне салынған гельмен салыстырғанда жоғарырақ болады (4-қисық).



$C_{\text{ПЭГ}}=0,1$  моль/л;  $MM_{\text{ПЭГ}}=20000$ ;  $\mu=0,1$ ;  
 $I=10$  мА  
 $pH=8,2$  (1, 2, 3);  $pH=5,1$  (4, 5, 6)

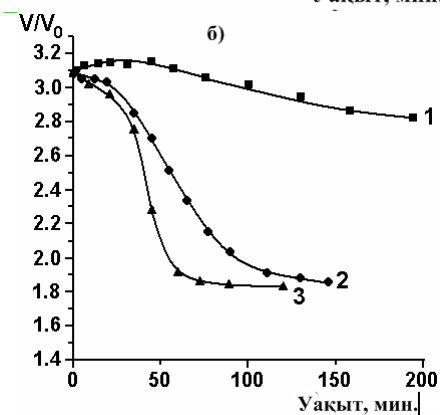
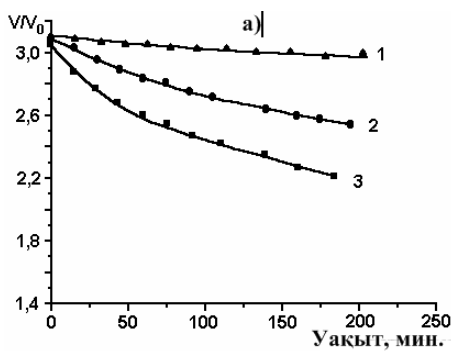
38-сурет. ПМАҚ гидрогелінің судағы (2, 5) және ПЭГ ерітіндісіндегі (3, 6) электр өрісінің әсер еткенде және оның жоқ кезіндегі (1,4) ісіну қасиеттері

Бұл, шамасы, тор ішіндегі ПЭГ макромолекулаларымен салыстырғанда гидратталған иондар мен су молекулаларының үлкен жылдамдығы мен диффузиясына байланысты болса керек. Суреттен көрініп тұрғандай, электр өрісіндегі ПЭГ ерітіндісінде ПМАҚ торы жай ғана комплекстүзумен (4-қисық) немесе электр өрісінің әсерімен (5-қисық) болған контракциямен салыстырғанда көбірек амплитудамен және жылдамдықпен сығылады. Бұл жағдайда гель тепе-тең мәнге 80 минуттың ішінде жетеді. Шамасы, ПМАҚ торының мұндай қасиеті комплекстүзу процесінің синергетикалық эффектiмен байланысты болса керек. Ол оның зарядын төмендететін электр өрісінің әсерімен тордың гидрофобтануына әкеледі.

Жұмыста сонымен бірге ПЭГ молекулалық массасының әлсіз қышқылды ортадағы ПМАҚ гелі контракциясының кинетикасына ықпалы зерттелген (39-а сурет). Келтірілген мысалдардан көрінгендей, сызықты полимердің тізбек ұзындығының өсуімен (2000 мен 20000 арасында) конформациялық ауысулар барынша күрт (резкий) болып, олардың амплитудасы өседі. Бұл, шамасы, гель сызықты ПМАҚ жүйесіндегі комплекстүзу процесінің тиімділігінің артуымен байланысты болса керек.

39-б суретте молекулалық массасы 2000, 10000, 20000 ПЭГ ерітінділеріндегі ПМАҚ гидрогельдері үлгілері көлемдерінің электр өрісінің әсерімен өзгеру кинетикасының

нәтижелері келтірілген. ПЭГ-тің молекулалық массасының ұлғаюымен контракцияның жылдамдығы мен амплитудасы артатындығы көрініп тұр. Бұл ретте, ПЭГ ММ 2000 басқа жағдайларда, гель үлгілері 1-1,5 сағаттың ішінде сығылады. Молекулалық массасы ең аз ПЭГ ерітіндісінде ПМАҚ гидрогелі көлемінің аз ғана азаюы байқалады. Шамасы бұл ионсыз полимердің молекулалық массасы төмендегенде комплекс орнықтылығының азаюымен байланысты болса керек.

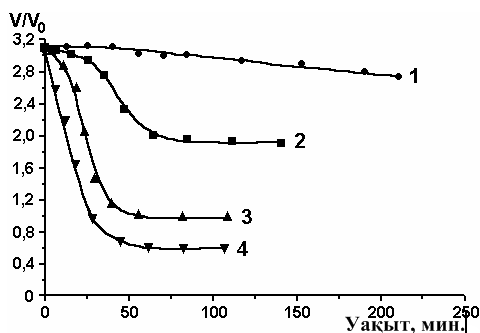


СпЭГ=0,1 моль/л; рН=5,1;  $\mu=0,1$ ; I=10 мА  
 ММ (ПЭГ) = 2000 (1), 10000 (2), 20000 (3)

39-сурет. ПМАҚ гидрогельдерінің ПЭГ су ерітінділерінде, электр өрісінде (б) және оның жоқ кезіндегі (а) ісіну қасиеттері



ПМАҚ гелінің рН-5,1 болғандағы буферлік ерітіндіде сызықты ПЭГ-пен өзара әрекеттесуіне электр тогы мен кернеуінің ықпалы зерттелген. 40-суретте келтірілген нәтижелерден көрінгендей, ПЭГ ерітіндісіндегі ПМАҚ торы контракциясының амплитудасы мен жылдамдығы кернеудің өсуімен артады. Еріткіш – полимер торы жүйесіндегі төмен молекулалы иондар концентрациясының қайта орналасуы гидрогельдің сығылу процесінің негізгі қозғаушы күші болып табылады. Бұл оның белгіленген зарядтарының аздап басылуына алып келеді.



С<sub>пэг</sub>=0,1 моль/л; ММ (ПЭГ) = 20000; рН=5,1;  $\mu=0,1$   
 $U, В = 0,5 (1), 3 (2), 4,5 (3), 6 (4)$

**40-сурет.** Электр өрісіндегі, ПЭГ сулы ерітінділеріндегі ПМАҚ гидрогельдерінің ісіну қасиеті

Осының нәтижесінде жай эфирлі оттегімен сутегілік байланыс құруға қабілетті қарбоксил топтарының саны артады. Бұл ПЭГ ерітіндісіндегі ПМАҚ көлемінің азаюына алып келеді. Бұл ретте электр өрісі кернеуі шамасының артуымен, еріткіш-гидрогель жүйесіндегі аталған процестің өту жылдамдығы артады.

## 5-тарауда қолданылған әдебиет тізімі:

1. Osada Y. Conversion of chemical into mechanical energy by synthetic polymers (Chemomechanical systems) // Adv. Polym. Sci. – 1987. – V.82. – P.1-46.
2. Интерполимерные реакции между сетчатыми и линейными полиэлектролитами / В.Б. Рогачева, В.А. Превыш, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов // Высокомолек. соед. – 1988. – Т.30А, – № 10. – С.2120-2126.
3. Активный транспорт линейных полиионов в противоположно заряженных набухших полиэлектролитных сетках / В.А. Кабанов, А.Б. Зезин, В.Б. Рогачева, В.А. Превыш // Доклады АН СССР. – 1988. – Т.303. – № 2. – С. 399-403.
4. Стародубцев С.Г. Взаимодействие сеток полиакриловой кислоты с полиэтиленгликолем / С.Г. Стародубцев, О.Е. Филиппова // Высокомолек. соед. Б., – 1992. – Т.34. – № 7. – С.72-79.
5. Будтова Т.В. О поведении сильнонабухающих полиэлектролитных гидрогелей в растворах линейных полимеров / Т.В. Будтова, И.Э. Сулейменов, С.Я. Френкель // Журн. Прикл. Химии. – 1992. – Т.65. – № 11. – С.2622-2624.
6. Yu X., Tanaka A., Tanaka K., Tanaka T. Phase transition of a poly(acrylic acid) gel induced by polymer complexation // J. Chem. Phys. – 1992. – 97, 10. – P. 7805-7808.
7. Кинетика реакций между противоположно заряженными линейными и сетчатыми полиэлектролитами / А.М. Чупятов, В.Б. Рогачева, А.Б. Зезин, В.А. Кабанов // Высокомолек. соед. – 1994. – Т.36. – № 2. – С.212-217.
8. Philippova O.E., Karibyants N.S., Starodubtzev S.G. conformational Changes of hydrogels of poly(methacrylic acid) induced by interaction with poly(ethylene glycol) // Macromolecules. – 1994. 27. – № 9. – P.2398-2401.
9. Philippova O.E., Starodubtzev S.G. Intermacromolecular complexation between poly(methacrylic acid) hydrogels and poly(ethylene glycol) // J.M.S. – Pure Appl. Chem. – 1995. – А32, 11. – P.1893-1902.
10. Карибьянц Н.С. Конформационные переходы в интерполимерных комплексах гель полиметакриловой кислоты – полиэтиленгликоль / Н.С. Карибьянц, О.Е. Филиппова, С.Г. Стародубцев // Высокомолек. соед. Б., –1995. – Т.37. – № 8. – С.1386-1391.
11. Комплексообразование линейных и сшитых сополимеров винилизобутилового эфира и акриловой кислоты с поливиниловым эфиром этиленгликоля / Г.А. Мун, В.В Хуторянский // Высокомолек. соед. Б. – 1998. – Т.40. – № 8. – С.1403-1406.
13. Jing Bo Y., Khutoryanskiy V.V., Kan V.A., Gabdulina Y.R., Mun G.A., Nurkeeva Z.S. Interaction of chitosan with hydrogel of poly(acrylic acid) and preparation of encapsulated drugs // Euras. Chem. Techn. J., – 2001. 3. – P.191-194.
14. Бектуров Е.А. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей / Е.А. Бектуров, Л.А. Бимендина, Г.К. Мамытбеков. – Алматы: Ғылым, 2002. – 220 с.

## **6-тарау. ПОЛИМЕРЛЕР ҚОСПАЛАРЫ ЖӘНЕ ИНТЕРПОЛИМЕРЛІК КОМПЛЕКСТЕР**

Макромолекулалардың функционал топтары арасында табиғаты әртүрлі байланыстар (сутегілік, электрстатикалық, гидрофобтық, Ван-дер-Вальстік және т.б.) түзілуі, сондай-ақ араларында сызықты тізбектелудің пайда болуына байланысты макромолекулалардың екіншілік құрылымының өзгеруі арқылы екі немесе бірнеше комплементарлы макромолекулалардың әрекеттесуі ИПК түзілуіне әкеледі. Сутегілік байланыстармен тұрақтандырылған ИПК-лар, классикалық түсінік бойынша, полимерлі қышқылдардың протонакцепторлы ионсыз полимерлермен тұнбаға түсу арқылы поликомплекс түзеді. Оның құрамы мен қасиеттері тұрақты және көп жағдайда бастапқы қоспадағы компоненттердің қатынасына тәуелді емес. Бірақ полимерлік қоспада көп жағдайда фазалық ыдыраусыз жүретін, әр текті макромолекулалық компоненттердің үйлесімділігін зерттеуге арналған ғылыми еңбектер бар. Мысалы, сутегілік байланыстар түзуге қабілетті белсенді топтардың артуымен араласпайтын полимерлердің өзара еритіндерге ауысуы байқалған, ал мұндай топтардың белгілі бір шамаларынан жоғары аймақта ИПК қалыптасады.

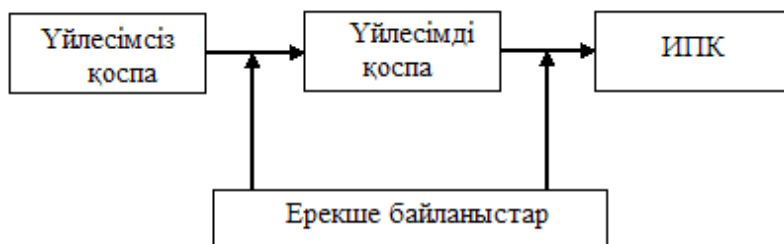
Екі полимерді ерітіндіде араластырып, соңынан еріткішті буландырғанда, макромолекула мен ортаның табиғатына байланысты, жүйенің үйлесімділігімен анықталатын, табиғаты әртүрлі құбылыстар болуы мүмкін. Үйлесімділік – бұл белгілі бір жағдайларда, әртүрлі полимерлердің жақсы механикалық қасиеттерге ие біртекті қоспалар түзу қабілеттілігі.

Полимерлердің үйлесімділігі қоспалардың ерітінділерінің қасиеттері бойынша бағалануы мүмкін. Полимерлердің сұйытылған ерітінділерінің қоспалары, қағида бойынша, қатпарланбайды. Сондықтан сұйытылған ерітінділерде барлық полимерлер бірфазалы қоспаларды түзеді. Жоғары концентрацияларда мұндай ерітінділер қатпарланады, оның үстіне қатпарлану болатын концентрация еріткіш пен полимердің табиғатымен анықталады.

Көпшілік полимерлерде үйлесімділік болмайды және бір-бірінде пайыздық мөлшерде ғана ериді. Конденсацияланған

күйдегі полимерлердің өзара ерігіштігін, ортақ еріткіште ерітіндіден алынған үлдірлердің оптикалық тығыздығын өлшеу арқылы анықтайды. Егер полимерлер өзара еритін болса, онда үлдір мөлдір болады, ал ерімейтін болса, онда жарық шашыратудың орталығы болып табылатын жаңа фазаның бөлшектері пайда болады.

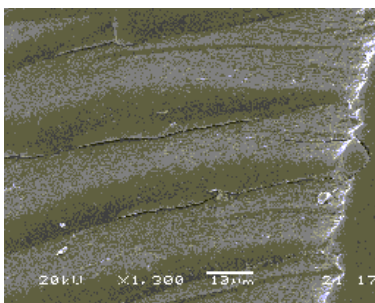
Макромолекулар арасындағы ерекше байланыстар, көп жағдайда, полимерлердің өзара еруін қамтамасыз етеді. Үйлеспейтін полимерлерге протондонорлы және протонакцепторлы топтарды бірізді ендіру, молекулааралық иондық және сутегілік байланыстардың түзілуіне байланысты, үйлесімсіз қоспалардың (Immiscible blends) үйлесімді (Miscible blends) болуына ықпал етеді. Макромолекулада мұндай топтардың мөлшері көп болғанда интерполимерлік комплекстер түзіледі:



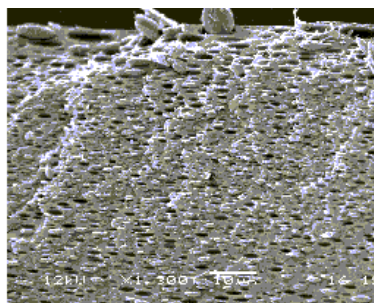
Мысалы, полистирол (ПС) – полиэтилметакрилат (ПЭМА) жүйесі толуолда үйлесімсіз. Бірақ стиролды 4-винилфенолмен сополимерлеу арқылы, ПС макромолекуласының құрамындағы ОН тобының мөлшерін біртіндеп арттыру арқылы, 4-винилфенолдың гидроксил топтары мен ПЭМА карбонил топтары арасында молекулааралық сутегілік байланыстардың пайда болуына байланысты, полимерлердің бір-бірінде өзара еру қабілеттілігін арттыруға болады. ПС құрылымында 4-винилфенолдың мөлшері көп болғанда ерімейтін ИПК түзіледі.

Сұлы ерітінділерден алынған поликарбон қышқылдарының ионсыз полимерлермен қоспаларының үйлесімділігі молекулааралық сутегілік байланыс түзу мүмкіндіктерімен де анықталады. Егер мұндай әрекеттесулердің

қарқындылығы айтарлықтай көп болса ( $pH < pH_{дағ}$ ), онда тұнбаға түсетін ИПК түзілуі орын алады. Осылай алынған полимерлі материал бірфазалы, яғни тұтастай үйлесімді болады. Бірақ сілтімен бейтараптанған поликарбон қышқылдарының ионсыз полимерлермен ерітінділерін араластырып ( $pH \gg pH_{дағ}$ ), содан соң еріткішті буландырғанда, үйлесімсіз қоспаның құрылымына ие бұлдыр үлдірлер түзіледі (41-сурет):



ПАҚ-ГПЦ негізіндегі ИПК



ПАҚNa-ГПЦ қоспасы

41-сурет. ПАҚ-ГПЦ негізіндегі ИПК (1) және ПАҚNa-ГПЦ қоспасының (2) СЭМ әдісімен алынған электронды микрофотографиялары

ПАҚ-ГПЦ негізіндегі ИПК біртекті құрылымға ие, ал ПАҚNa-ГПЦ қоспасы біртекті емес және бір полимер екіншісінің фазасына теңбілденіп қалған.

Фурье түрлендіргіші бар ИҚ-спектроскопия (ФИКС), дифференциалды-сканерленген калориметрия (ДСК) және дифференциалды-механикалық термиялық талдау (ДМТТ) әдістерімен Катице әріптестерімен поли(2-этил-2-оксазолиннің) (ПЭОК) және поливинилпирролидонның (ПВП) этилен мен акрил қышқылының жалғанған сополимерлерімен үйлесімділігін зерттеген. Сополимердегі АҚ құрамын жоғарылату компоненттердің үйлесуіне ықпал етеді, бұл кезде полимерлер АҚ мөлшері **20 мол.%-дан** артқанда үйлесімді бола бастайды. ИҚ-спектроскопия мәліметтері, қоспа компоненттерінің үйлесімділігі ПЭОК-тың амид топтары мен ПЭ-г-АК карбоксил топтары арасында күшті сутегілік байланыстар түзілуіне қатысты екендігін көрсетеді. ПВП-ның

ПЭ-г-АК-пен үйлесімділігін зерттеу кезінде 60-90 мол.% ПВП құрайтын қоспалардың екі шынылану температурасы ( $T_m$ ) бар екендігі анықталған, яғни полимерлер арасында сутегілік байланыстар күші әлсіреуімен қоспалар үйлесімсіз бола бастайды.

Бірақ сутегілік байланыстардың болуы полимерлердің үйлесімділік критерийі бола алмайды. Өйткені кейбір жағдайларда протондонорлы және протонакцепторлы топтарды құрайтын жүйелер молекулалық деңгейде үйлесімсіз, яғни ішінара үйлесімді болып келеді. ФИКС және Раман спектроскопия әдістері арқылы поливинилфенол (ПВФ) және полиметилметакрилаттың (ПММА) үйлесімділігі және олардың арасында интерполимерлік әрекеттесулердің жүру мүмкіндігі зерттелген. Көрсетілген мономерлер арасында арнайы байланыстардың пайда болу мүмкіндігіне қарамастан, қоспада функционал топтар арасында сутегілік байланыстар саны өте аз. ЯМР-спектроскопия әдісі арқылы алынған мәліметтер бойынша қоспалар ішінара үйлесімді, өйткені шектелген қозғалғыштықтарына байланысты компоненттер толық араласып кетпейді. Фазалық ауысу еріткішті ұшырғанда, күшейе түседі, осының нәтижесінде әртекті мультифазалық жүйе пайда болады. Үйлесімділікті арттыру үшін жүйені қыздыруға болады, солай бола тұра ПММА-ның  $T_m$ -нан төменде айтарлықтай өзгерулер байқалмаған, бірақ  $T_m$ -дан жоғарыда полимерлер бір-бірімен жақсы әрекеттесіп, олардың үйлесімділігі жақсара түседі.

ИПК түзілуі кезінде, сыртқы ортаның параметрлерін реттей отырып, жүйенің қасиеттерін де өзгертуге болады. ИПК түзілуі барысында бірқатар құбылыстарды байқауға болады. Мысалы, қоспадағы полиэлектролиттік компоненттердің диссоциациялану дәрежесіне, полимерлердің ММ мен концентрациясына, бастапқы компоненттердің қатынасына және т.б. байланысты ИПК ерігіштігі толық еритін, жайылған конформациядан ықшам, ерімейтін конформацияға дейін өзгеруі мүмкін. Сонымен бірге белгілі бір жағдайларда ИПК түзген байланыстардың да табиғаты өзгеруі мүмкін. Мысалы, полиакриламид (ПААМ) – ПАҚ, ПААМ-ПЭО, ПВС-ПАҚ және ПЭО-ПВС жүйелеріндегі комплекс түзілу процестері зерттелген. ПААМ-ПАҚ комплексінің ерітінділерінің тұтқырлықтарының

мәні оларды құрайтын компоненттердің орташа арифметикалық тұтқырлығына жақын, бірақ теориялық есептелгеннен әлдеқайда жоғары. Алынған мәліметтер химиялық комплементарлы макромолекулалар арасында әрекеттесу болатындығын, ал олардың күші комплекс түзуге қатысатын полимерлі компоненттердің табиғатымен анықталатындығын көрсетеді. Мұндай әрекеттесулер полимерлердің ассоциациялануына әкеледі, соның нәтижесінде ерітіндінің тұтқырлығының және деформацияға қатынасты кедергіге қабілеттілігінің күрт артуына жетелейді. ПААМ-ПАҚ-тың тұтқырлығының рН-тан тәуелділігі экстремальді сипатқа ие. Бұдан көрінетіні  $6 < \text{pH} < 8$  шамасында ол максимал мәнге ие. Бұл күшті молекулааралық әрекеттесулермен, сонымен бірге полиқышқылдың ішінара протондалуына байланысты.  $\text{pH} < 5$ , сонымен бірге  $\text{pH} > 8$ -де тұтқырлықтың төмендеуі байқалады. Бұл бірінші жағдайда сутегілік тордың тығыздығының артуына, ИПК-ның гидродинамикалық радиустарының қысқаруына және жүйенің фазалық қатпарлануына байланысты болса, ал екіншіде –  $\text{Na}^+$  иондарының экрандаушы эффектiмен және ПААМ және ПАҚ арасында макромолекулалық байланыстардың әлсіреуінің салдарынан болады.

ПНВП-ның ПМАҚ-пен полимерлі комплекстері және қоспалары ДСК және жоғары шешетін  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопия әдістерімен зерттелген. Комплекстер этанол-су (1:1), ал қоспалар үлдір түрінде ДМФА-дан алынған. Барлық комплекстер мен қоспалар компоненттердің қатынасына тәуелді бір шынылану температурасына ие. Комплекстердің шынылану температурасы қоспа температурасынан анағұрлым жоғары. Бұл этанол/су еріткіші полимердің әрекеттесуіне тиімді болса, ДМФА керісінше, ИПК түзілетін сутегілік байланыстарға бәсекелес болады.

Протондонорлы поливинилфенол мен ПАҚ қоспалары ДМФА мен этанолда алынған. ДСК әдісі арқылы ДМФА-да құйылған үлдірлердің үйлесімді екендігі анықталған. ИКСФ, РФЭС және ЯМР-спектроскопия әдістерімен алынған мәліметтер, ДМФА-да құйылған қоспаларда полимерлер арасында спецификалық әрекеттесулердің болатындығын көрсетеді. Сірә, ДМФА полимерлер үшін нашар еріткіш болып

табылады. Сондықтан берілген жағдайда полимер-полимер әрекеттесулері тиімдірек болады.

Полимерлі ерітінділердің және гидрогельдің ауыр судағы төменгі критикалық еру температурасы (ТКЕТ), тепе-тең күй, ісіну параметрлері және т.б. қасиеттері жай судағы сипаттамаларынан біршама өзгеше болады. ПААМ және поли-N-акрилоилглицинамидпен (ПНАГА) ПАҚ-тың поликомплекстерінің фазалық бөлінулеріне дейтерий изотобының әсерін **Endo әріптестерімен** анықтаған. ПААМ-ПАҚ жүйелері ПНАГА-ПАҚ-қа қарағанда дейтерий изотобына көбірек сезімтал екендігі анықталған. Жай және ауыр судағы, температураға байланысты поликомплекс ерітінділерінің жарық сіңіру тәуелділігі, дейтерий изотобының тұрақтандырғыш эффектін көрсетеді. Поликомплекс ерітіндісі ыдырай бастайтын температураның айырмасы ПААМ-ПАҚ жүйесі үшін 16 °С, ал ПНАГА-ПАҚ үшін 1-2 °С, бұл ПНАГА-ның ПААМ-мен салыстырғанда гидрофильді табиғатының жоғарырақ екендігіне және полимер-еріткіш жүйесіндегі күшті әрекеттесулерге байланысты болуы керек.

### **6-тарауда қолданылған әдебиет тізімі:**

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980.
2. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
3. Кулезнев В.Н. Ассоциация макромолекул и ее влияние на взаимную растворимость полимеров // Высокомолек. соед. – 1993. – Т.35. – № 8. – С.1391-1402.
4. Pierola I.F., Atvars T.D.Z., Salom C., Prolongo M.G. Polymer-polymer interactions (Fluorescence studies) // Polymeric Materials Encyclopedia, Ed. by Salamone J.C., CRC Press, Boca Raton, 1996. – P.6362-6371.
5. Jiang M., Li M., Xiang M., Zhou H. Interpolymer complexation and miscibility enhancement by hydrogen bonding // Adv. Polym. Sci. – 1999. – V.146. – P.121.
6. Meaurio E., Velada J.L., Cesteros L.C., Katime I. Blends and complexes of poly(monomethyl itaconate) with polybases poly(N,N-dimethylacrylamide) and poly(ethyloxazoline). Association and thermal behavior // Macromolecules. – 1996. **29, No 13, 4598-4606.**
7. Luo X., Goh S.H., Lee S.Y. Miscibility and interpolymer complexation of poly(1-vinylimidazole) with hydroxyl- and carboxyl-containing polymers // Macromol. Chem. Phys. – 1999, **200**, No 2. – P.399-404.
8. Dan Y., Chen S., Zhang Y., Xiang F. Viscosity enhancement of



complexed solutions formed through the complexation of nonionic water-soluble polymers with chemically complementary structures in aqueous media // J. of Polym. Sci.: B. Polym. Phys. – 2000. – V.38. – P.1069-1077.

9. Yi J.Z., Goh S.H. Miscibility of poly(methacrylic acid)/poly(4-vinylpyridine) blends and complexes investigated by high-resolution solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR // Polymer. – 2001. – V.42. – P.9313-9316.

10. Li X.D., Goh S.H. Miscibility and interactions in blends of two proton-donating polymers: poly(acrylic acid)/poly(*p*-vinylphenol) blends // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. – 2003. – V.41. – P.789-796.

11. Shirota H., Horie K. Deuterium substitution and fluorescence studies on polymer hydrogels and complexes // Macromol. Symp. – 2004. – V.207. – P.79-93.

## 7-тарау. МАКРОМОЛЕКУЛАЛАР АРАСЫНДАҒЫ РЕАКЦИЯЛАРДЫ ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ

Екі (немесе бірнеше) комплементарлы макромолекулалардың поликомплекске бірігуі келесі негізгі құбылыстармен бірге жүреді:

1) макромолекуланың химиялық комплементарлы топтарының арасында байланыстардың түзілуі;

2) олардың арасында байланыстардың сызықты реттілігінің пайда болуы нәтижесінде, макромолекуланың екіншілік құрылымының өзгеруі;

3) тізбектің екіншілік құрылымының өзгеруі салдарынан реакциялық жүйедегі бөлшектер пішіндерінің өзгеруі және олардың қоршаған ортамен өзара әрекеттесуі.

Поликомплекстерді және олардың түзілу реакцияларын зерттеу әдістерін олардың қандай құбылыстарды зерттеуге мүмкіндік туғызатындығына байланысты үш топқа бөлуге болады.

*Бірінші топтағы әдістер* сандық немесе сапалық түрде макромолекулалар арасында байланыстар түзілуін тіркей алады:

- ИҚ-спектроскопия әдісі ішкі- және макромолекулааралық сутегілік байланыстардың түзілуін тіркей алады, полиэлектролиттердің иондық тепе-теңдігін қадағалайды, полимерлердің әрекеттесуі нәтижесінде алынған тұнбаның құрамын бағалайды. Мысалы, катионды полиэлектролит – полиакрил қышқылы жүйесінде ПЭК түзілуі барысында, карбоксил топтарының иондалуының нәтижесінде, карбоксилат-аниондарының ассимметриялық валентті тербелулеріне тән,  $1558\text{ см}^{-1}$ -де жаңа жұтылу жолақтары пайда болады. Сонымен бірге ИҚ-спектроскопия әдісін гидрогель-сызықты полимер әрекеттесуін зерттеуде де қолдануға болады.

- УК-спектроскопия әдісі – макромолекулалардың донорлы және акцепторлы топтарының арасында КПЗ түзілуін зерттеуде, ароматикалық және қанықпаған топтарды құрайтын полимерлердің комплекстүзу процестерін зерттеуде қолдануға болады.

Сонымен бірге УК-спектроскопия әдісін матрицалық полимерлеуде мономерлердің конверсиялануын бағалауда қолдануға болады.

- Потенциометрлік және кондуктометрлік титрлеу – егер ИПК түзілу процесі ерітіндіге бөлінумен немесе төмен молекулалық өнімдердің сіңірілуімен жүретін жағдайда түзіліп жатқан полиэлектролиттік, сонымен бірге сутегілік байланыстармен тұрақтандырылған комплекстердің құрамын және байланысу дәрежесін анықтауға мүмкіндік береді. Ереже бойынша, потенциометрлік және кондуктометрлік титрлеу қисықтарындағы экстремумдер мен майысу нүктелеріне сәйкес ИПК құрамдарын анықтауға болады. Жүйеде комплекстүзу жүрмеген жағдайда, титрлеу қисықтарында ерекше нүктелер болмайды және олар аддитивтілік ережесіне бағынады. Сонымен бірге потенциометрлік әдісті комплекстүзудің термодинамикалық параметрлерін бағалауға жемісті қолдануға болады.

- Комплекстүзу реакциялары жылу бөлу арқылы жүретін болған жағдайда **калориметрияны** қолдануға болады.

Екі (немесе бірнеше) макромолекулалар арасында сызықты тізбекті байланыстар түзілгенде макромолекулалардың екіншілік құрылымдарының өзгеруін бақылауға мүмкіндік беретін әдістерді *екінші топқа* жатқызуға болады. Мұндай реттіліктің түзілуі макромолекулалардың кинетикалық иілгіштігінің практикалық толық жойылуына, яғни тізбектегі ішкі айналу кедергісін жеңу жиілігінің төмендеуіне байланысты. Тізбектердің кинетикалық иілгіштігін жоғалтуы макромолекулалардың релаксациялық қасиеттеріне де әсерін тигізеді. Сондықтан берілген жиілікте ауысу жылдамдығының өзгеруін бақылауға болатын әдістердің барлығы макромолекулааралық реакцияларды зерттеуге қолдануға болады.

- Поляризациялық люминесценция зерттелетін полимер ковалентті жалғанған люминесцентті белгімен көрсетілген көпкомпонентті жүйелерде зерттеу жүргізуге мүмкіндік береді. Интерполимерлі комплекстер түзілу барысында әрекеттесіп отырған полимер тізбектерінің ішкімолекулалық

қозғалғыштығын сипаттайтын релаксация уақыты бірнеше рет өзгереді.

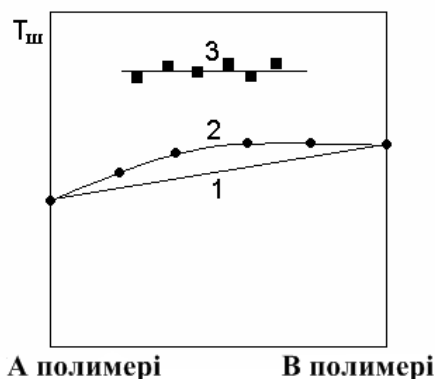
- Ядролықмагнитті резонанс ЯМР  $^{12}\text{C}$  және  $^1\text{H}$  – макротізбектердің динамикасын және интерполимерлік комплекстердің құрылымын зерттеуге мүмкіндік береді. Өйткені комплекстүзу макротізбектердің молекулалық қозғалғыштығын едәуір төмендетеді, бұл жағдай ЯМР спектрлеріндегі химиялық ығысулар мен релаксация уақытында байқалады.

- Дифференциалды сканерлеуші калориметрия (ДСК) қатты күйдегі ИПК-ның құрылымы мен морфологиясы жайында мағлұмат береді. Поликомплекстегі макромолекулааралық ковалентті емес байланыстар макромолекулалардың тігілу түйіндерінің рөлін атқарады. Бұл макромолекулалық қозғалғыштыққа, шынылану температурасына да әсер етеді. Шынылану температурасының екі өзара еритін полимерлер қоспасының құрамына тәуелділігін Гордон-Тэйлордың түрлендірілген теңдеуінің көмегімен көрсетуге болады:

$$T_g = w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2} + q w_1 w_2 / (w_1 + w_2),$$

мұндағы  $k$  – реттеуші параметр,  $q$  – интермакромолекулалық әрекеттесулердің үлесін ескеретін коэффициент,  $w_1$  және  $w_2$  – қоспаны құрайтын полимерлердің мольдік үлесі, ал  $T_g$ ,  $T_{g1}$  және  $T_{g2}$  – қоспаның және құраушы сәйкес компоненттердің шынылану температурасы. Көп жағдайда ИПК шынылану температурасының мәні бастапқы полимерлермен салыстырғанда жоғары мәндерге ие болады. Сонымен қатар олардың қоспасымен салыстырғанда, соңғыларда әрекеттесу кооперативтік сипатқа ие емес.  $q$  параметрі қарапайым полимерлі қоспаларға қарағанда, ИПК-де интерполимерлік байланыстардың саны жоғары екендігін көрсетеді және әрекеттесу күшін көрсететін критерий бола алады. Сонымен бірге полимер қоспаларымен салыстырғанда ИПК шынылану температурасы тұрақты және бастапқы қоспаның құрамына тәуелді емес. 42-суретте А және В полимерлерінің шынылану температураларының бастапқы қоспаның құрамына тәуелділігі

көрсетілген. Онда әрекеттесу кооперативтік сипатқа ие емес (2-қисық) және ИПК үшін де дәл солай (3-қисық).



42-сурет. Шынылану температурасының бастапқы қоспаның құрамынан тәуелділігі

- Поликомплекстерді термиялық талдау (дифференциалды термиялық талдау, термогравиметриялық талдау (ТГТ)) поликомплекстерде жоғары температураларда жүретін өзгерулерді зерттей алады. ИПК-ның термиялық тұрақтылығы, сондай-ақ ТГТ қисықтарының пішіндері, ереже бойынша, бастапқы компоненттердікінен өзгеше болады. Кейбір жағдайларда ИПК термиялық деградацияға тұрақтырақ болады, ал кейбіреулерінде керісінше. Поликомплекстердің термолізі кезінде комплекстердің белгілі бір құрылымдық элементтерінде шоғырланған (екіқатарлы бөліктерінде, тұзақтарда), ішкі- және молекулааралық химиялық реакциялар жүреді, бұл ИПК-ның құрылымындағы ақауларды бағалауға мүмкіндік береді.

- Поликомплекстерді рентгенқұрылымдық талдау полимерлер мен поликомплекстердің құрылымы, олардың жылулық, механикалық және басқа да әсерлерден өзгерулері туралы, макромолекулалардың фазалық ауысулары және конформациялары, олардың кристалдық дәрежелері және т.б. жайында ауқымды мәліметтер алуға мүмкіндік туғызады. Поликомплекстер түзілуі барысында бастапқы компоненттердің

кристалдық құрылымы бұзыла бастайды. Өйткені ИПК құрылымы – ереже бойынша аморфты.

- Электрондық микроскопия ИПК түзілуі барысында полимерлердің морфологиясының өзгеруін тікелей бақылауға мүмкіндік береді.

Поликомплексстердің түзілуі барысында макромолекулалардың көлемдері мен пішіндерінің өзгеруіне сезімтал барлық әдістерді үшінші топқа жатқызуға болады:

- Тұтқырлық әдісі – комплекстүзілу барысында макромолекулалардың конформациясының өзгеруін бақылауға мүмкіндік береді. Тұтқырлықты өлшеудің бірнеше тәсілдері белгілі. Біріншісінде полимерлердің үйлесімділігінің немесе комплекстүзілу критерийі ретінде сипаттамалық тұтқырлықтың  $[\eta]_{\text{тәж.}}$  (немесе салыстырмалы  $\eta_{\text{сал.}}$ , меншікті  $\eta_{\text{мен.}}$  және келтірілген  $\eta_{\text{мен/с}}$  тұтқырлықтардың) есептелген аддитивті шамалардан өзгерісі қолданылады. Бұл шаманы өзіндік эрекеттесулер болмаған жағдайда төмендегі теңдеумен есептеуге болады:

$$[\eta]_{\text{ад}} = [\eta]_{\text{А}} \cdot W_{\text{А}} + [\eta]_{\text{В}} \cdot W_{\text{В}},$$

мұндағы  $[\eta]_{\text{А}}$  и  $[\eta]_{\text{В}}$  – қоспа компоненттерінің сипаттамалық тұтқырлықтары, ал  $W_{\text{А}}$  и  $W_{\text{В}}$  – қоспадағы  $W_{\text{А}} + W_{\text{В}} = 1$ ) А және В полимерлерінің массалық үлестері. Мұндай есептерді көптеген авторлар полимерлік компоненттердің қоспадағы үйлесімділігін және интерполимерлік комплекстер түзілетін жүйелердің қасиеттерін бағалау үшін қолданған. Тұтқырлықтың тәжірибелік тәуелділігінің есептелген аддитивті өлшемнен ауытқуының бар-жоқтығына қарап ИПК-нің пайда болуы жөнінде пайымдауға болады. Егер тұтқырлықтың тәжірибелік мәні сәйкес аддитивтіден асатын болса, онда гидродинамикалық көлемі бастапқы компоненттердің жиынтық гидродинамикалық көлемінен артық поликомплексстердің түзілгендігі жөнінде байлам жасалады. Егер тәжірибелік қисық есептегіден төмен болса, онда ықшам комплекстердің барлығы жайында байлам жасалады. Тұтқырлықтың қоспа құрамынан тәжірибелік және

есепті тәуелділіктерінің сәйкес болған жағдайында комплекстүзу жүрмейді деп есептеу қалыптасқан.

Екінші әдіс компоненттердің арақатынасы өзгерген жағдайда ерітінді қоспаларының ионды күшін сақтауды қарастырады. Тесттің негізіне полиэлектролиттердің сипаттамалық тұтқырлығын бағалауға арналған изоионды еріту қолданылған. Бірақ полиэлектролитті компонент (А) үшін еріткіш ретінде екінші компонент (В) ионсыз полимердің ерітіндісі қолданылған. Бұл жағдайда полиэлектролит ерітіндісінің  $C_A$  (және осыған сабақтас ерітіндінің иондық күші) концентрациясы бүкіл тәжірибе барысында тұрақты болып қалады да, дәл осы мезгілде қоспадағы екінші компоненттің  $C_B$  концентрациясы өседі. ИПК-ның қалыптасуы жайында келтірілген қоспа тұтқырлығының  $\eta_{мен}/c$  компонент арақатынасының тәуелділігіне қарап байлам жасайды. Мұндай координаталарда минимум бар болса, ықшам комплекстердің түзілгендігі жөнінде, ал сызықты тәуелділік жағдайында комплекстүзудің болмағандығы жайында байлам жасалады. Изоионды еріту жүргізілмейтін бұл әдістің тағы бір түрі оқу құралының тәжірибелік бөлімінде қарастырылған.

- Ультрацентрифугада седиментациялау тәсілі поликомплексстер түзу барысында бөлшектердің массасы өлшемі мен пішінінің өзгеруін белгілеуге мүмкіндік береді. Поликомплексстердің седиментограммаларында ИПК-ның бастапқы компоненттердің қоспасы емес жеке дара қосылыс болып табылатындығын айғақтайтын бір шың байқалады. Бұдан бөлек аталған тәсілді поликомплексстерді реакцияға түспеген макромолекулалардан бөліп алу үшін де қолдануға болады.

- Жарық шашырату тәсілі поликомплексстер бөлшектерінің өлшемі, пішіні және молекулалық массасы жөнінде ақпарат береді. Бірақ бұл әдісті мынандай жағдайларда: поликомплекс ерітінділері концентрациясының өзгеруі оның бөлшектерінің бастапқы компоненттерге бөлінуіне әкелмесе (сұйытылған жағдайда) немесе бұл бөлшектер бұдан үлкенірек агрегеттарға ассоциациялағанда (концентрациясы артқанда) пайдалануға болады.

• Турбидиметрия тәсілі поликомплекстер түзілуі кезінде нашар ерудің салдарынан олардың агрегациясы жүрсе пайдаланылады. Ол поликомплекстердің құрамын анықтауға, полимердің комплекстүзу қабілеттілігі жайында пайымдауға, ИПК агрегациясының кинетикасын зерттеуге мүмкіндік береді. Алайда бұл тәсілді поликомплекстердің күшті седиментациясы жағдайында қолдану едәуір шектеулі болады. Аталған жағдайда комплекстердің пайда болуы кезінде тор бетіндегі күнгірт үлдірдің қалыптасуы жүретіндіктен, турбидиметрия тәсілі сонымен бірге гель/сызықты полимер жүйесіндегі комплекстүзу процестерін зерттеу үшін қолданылуы мүмкін.

• Макромолекулалардың комплекстүзуі мен ықшамдалуы (компактизация) бөлінудің су/ауа шекарасында полимердің адсорбциялануына едәуір ықпал ететіндіктен, коллоидтық химия тәсілдері интерполимерлік өзара әрекеттесулерді зерттеу үшін қолданылулары мүмкін. ИПК-нің пайда болуы барысында ерітінділердің беткі керілу өзгерісі болады.

### 7-тарауда қолданылған әдебиет тізімі:

1. Кабанов В.А. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах / В.А. Кабанов, И.М. Паписов // Высокомолек. соед. – 1979. – Т.21А. – № 2. – С.244.

2. Межфазные слои полиэлектролитов (Синтетические полимеры). К.Б. Мусабеков, Б.А. Жубанов, В.Н. Измайлова, Б.Д. Сумм. – Алма-Ата: Наука, 1987. – 112 с.

3. Ануфриева Е.В. Динамика полимерных цепей в процессах структурных и химических превращений макромолекул / Е.В. Ануфриева, М.Г. Краковяк // Высокомолек. соед. – 1987. – Т.29А. – № 2. – С.211.

4. Rangarajan V., Coons L.S., Scranton A.B. Characterization of hydrogels using luminescence spectroscopy // Biomaterials. – 1996, 17. – P. 649-661.

5. Velada J.L., Cesteros L.C., Katime I. Infrared study of the interactions between poly(vinylpyridines) and poly(mono-n-alkyl itaconates) // Appl. Spectroscopy. – 1996, 50, No 7. – P.893-899.

5. Perez-Gramatges A., Arguelles-Monal W., Peniche-Covas C. Thermodynamics of complex formation of polyacrylic acid with poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) and chitosan // Polym. Bull. – 1996, 37. – P.127-134.

6. Miyoshi T., Takegoshi K., Hikichi K. High-resolution solid state <sup>13</sup>C n.m.r. study of the interpolymer interaction, morphology and chain dynamics of the poly(acrylic acid)/poly(ethylene oxide) complex // Polymer. – 1997, 38. – No 10. – P.2315-2320.



7. Usaitis A., Maunu S.L., Tenhu H. aggregation of the interpolymer complex of poly(methacrylic acid) and poly(vinyl pyrrolidone) in aqueous solutions // Eur. Polym. J. – 1997, 33. – No 2. – P.219-223.

8. Luo X., Goh S.H., Lee S.Y. Miscibility and interpolymer complexation of poly(1-vinylimidazole) with hydroxyl- and carboxyl-containing polymers // Macromol. Chem. Phys. – 1999, 200, – P. 399-404.

9. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Kan V.A., Zotov A.A., Shaikhutdinov E.M. Interactions of linear and cross-linked polyacrylic acid with polyvinyl ether of ethyleneglycol in some aliphatic alcohols // Polym. Bull. – 2000, 44, – P.563-568.

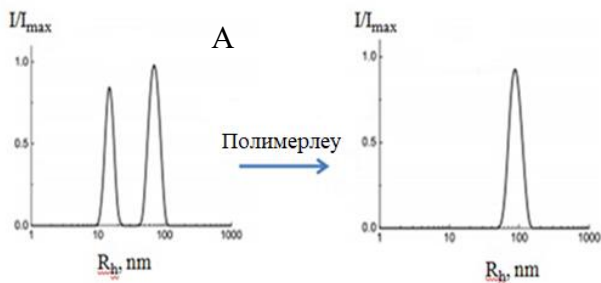
10. Бельникевич Н.Г., Будтова Т.В., Николаева О.В., Веснеболоцкая С.А. О корректности использования вискозиметрии как теста на комплексообразование в смесях полимеров // Высокомолек. соед. – 2002. – Т.44Б. – № 2. – С.341.

11. А.Д. Сергазиев, В.В. Хуторянский, Ж.Т. Рыскалиева [и др.] Полиэлектrolитные комплексы гидрогелей поли-2-метакрилоилоксиэтилтриметиламмония хлорида с линейной полиакриловой кислотой в водных растворах // Вестник КазГУ, Сер. хим. – 2002, 25, – № 1. – С.112-116.

## 8-тарау. ПОЛИМЕРЛІ НАНОБӨЛШЕКТЕРДІҢ КОМПЛЕКСТЕРІ МЕН АССОЦИАТТАРЫ

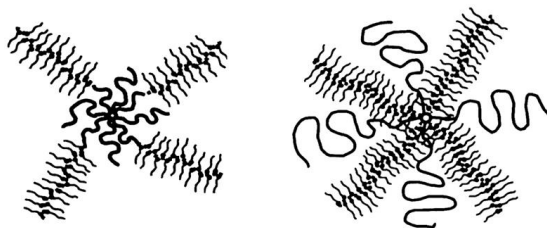
Сызықты полимерлердің нано-өлшемді кешендері және ассоциаттары ертеректе жеткілікті түрде зерттелген. Бұл иондардың өзара әрекеттесуімен, сутегі байланыстары және т.б. арқылы тұрақтандырылған интерполимерлі кешендер, бұл макромолекулалардың металл иондары, беттік белсенді заттар, бояғыштар, физиологиялық белсенді заттар және т.б. комплекстері мен ассоциаттары. Металл нанобөлшектердің оларды тұрақтандырушы полимерлерімен ассоциаттарына үлкен көңіл бөлінген.

Көлемдері бойынша бөлшектері бимодальды таралған поли-2-акриламид-2-метил-1-пропансульфонат натрийдің БАЗ - акрилоилоксиундецилтриметиламмоний бромидімен ассоциаты 0,05 н хлорлы натрийде ерітінділерді 1:1 стехиометриялық қатынасында араластыру арқылы алынды. Бимодальды (43-сурет, сол жағында) полимер-мономерлі беттік-белсенді зат ассоциатын полимерлеу арқылы унимодальды таралған полиэлектролиттік кешен алынған, динамикалық жарық шашырау әдісімен оның бөлшектерінің орташа өлшемдері 100 нм-ге тең екені анықталған (43-сурет, оң жағында). Полиэлектролиттік кешенде гидрофобты домендердің болуы оларды магнетит пен күміс нанобөлшектерді қосу үшін нано-реакторлар ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.



43-сурет – Полиэлектролит-мономерлі БАЗ кешенінің (сол жақта) және полиэлектролит- полимерлі БАЗ кешенінің (оң жақта) бөлшектерінің таралуы

ПС-блок-П2ВП және ПС, сондай-ақ ПС және П2ВП тармақтары бар (44-сурет) жұлдызша пішіндегі полимерлер мен додецил-стирол сульфон қышқылы комплексінің морфологиясы зерттелген. Гетерожұлдызды жағдайда реттілік-ретсіздікке ауысу температурасы едәуір артады.



44-сурет - Жұлдызша пішіндегі полимер-БАЗ кешенінің құрылымының сызбасы

Орталық каликсарендік ядросы және поли(изобутироилэтиленамин)-о-пиперазин сәулелері бар жұлдызша пішіндегі полимердің құрылымдық-динамикалық қасиеттері поляризацияланған люминесценция әдісімен зерттелді. Бұл макромолекулалардың сулы ерітінділерде бес молекуланы біріктірген агрегаттар ретінде болатыны көрсетілген. Ерітіндіге полиметакрил қышқылы қосылса, аралас жиекті мицеллалар пайда болады. Мұндай бөлшектердің тұрақтылығы, сәйкесінше, сутегі байланыстары мен гидрофобты әрекеттесулермен тұрақтандырылған ПМАҚ-тың жұлдыздың сәулесімен және оның ядросымен интерполимерлі комплекс қалыптасуымен қамтамасыз етіледі.

Орталық ядросы 4-трет-бутилкаликс арен және олиго-этилен тотықты сәулелі жұлдызша пішіндегі полимерлердің Tb<sup>3+</sup> иондарының комплекстері қозу және люминесценциялық спектроскопия әдістері арқылы зерттелген. 1:1 және 1:2 құрамды тербий иондары бар полимерлер комплексінің қалыптасуы белгіленді. Сирек-металдар ионының люминесценциясының қарқындылығы полимердің қатысуымен екі есе күшейе түскендіктен, бұл кешендер фотолюминесцентті датчиктер ретінде перспективалы болып табылады.

ПС жұлдыздарын сулфонирлеу арқылы күшті жұлдыз тәрізді полиэлектролит алынған. Ол электрлік өткізгіш полианилин синтезі үшін үлгі ретінде пайдаланылды.

Полиэлектролит жұлдыздары қарама-қарсы зарядталған тізбектері бар интерполимерлі кешендерді құра алады. ПАҚ жұлдыздарының сызықты поли-4-винилэтилпиридиний бромидінің әртүрлі санды (5, 8 және 21) сәулелерімен әрекеттесуі зерттелген. Сызықты полимерлер - жұлдыз еріген және ерімеген кмплекстерінің алыну себебі, олардың компоненттерінің қатынасына, сәуле санына, иондық күшіне байланысты болады. Үрдіс сызықты полимерлерден ПЭК қалыптасқанына ұқсас.

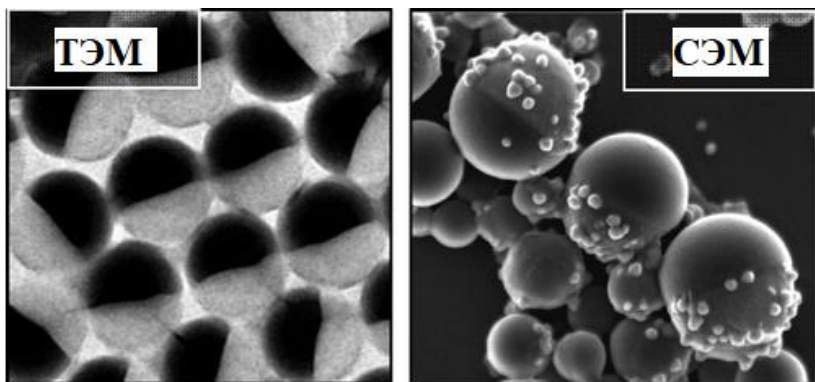
Янус бөлшектері асимметриялы құрылымдар болып табылады, мұнда ядро мен корона табиғаты әртүрлі компоненттерден тұруы мүмкін (45-сурет). Олар, мысалы, әртүрлі мономерлерді сұйық-сұйық шекарасында радикалдық полимерлеу арқылы алынуы мүмкін. Янус бөлшектері су-май жүйесінде синтезделген болатын, олар бөлшектің әртүрлі жерінде орналасқан акриламид және полистирол бұтақтарынан құралған. Янус бөлшектерін дайын мицеллалардың ядросының қарама-қарсы бөліктеріне жүйелі түрде егу арқылы алуға болады.



45-сурет. Жұлдыз тәрізді Янус бөлшегінің сызбакескіні

Бір жағынан поли-L-лактид және екінші жағынан амин немесе карбоксил топтары арқылы функционалданған

полистирол негізінде Янус полимерлі бөлшектері (45-сурет) синтезделген. Трансэмиссиялық электрондық микроскопия (ТЭМ) және сканерден өтетін электронды микроскопия (СЭМ) әдістері арқылы полиқышқыл жағы селективті түрде күміс нанобөлшектерін байланыстыратыны көрсетілген (46-сурет).



46-сурет - Бір жағы күмістің нанобөлшектерін байланыстыратын Янус бөлшектерінің TEM және SEM суреттері

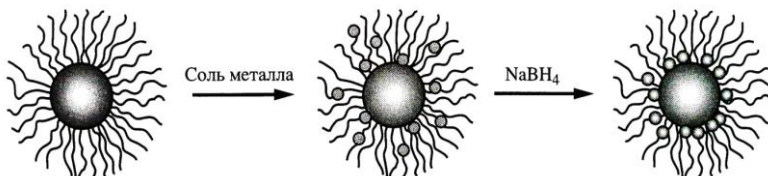
Селективті еріткіштерде блоксополимерлердің полимерлі мицеллаларының органикалық иондарды заряд бойынша бөлу мүмкіндігі көрсетілген. Катионды бояғыштар полистиролды ядролы ПАҚ блок-сополимерлерінің гидрофильді қабығымен, анионды бояғыштар - цетилоксибензальдегидті ядросы бар ПЭИ сополимерлерінің қабатымен байланысады.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $d=2.5$  нм) магнитті нанобөлшектері және полистирол ядросының мицеллалары ( $d\sim 40$  нм) және қалыңдығы шамамен 50 нм болатын полиакрил қышқылының негізінде ассоциаттар алынған. Полиакрил қышқылымен байланысқан магнитті нанобөлшектер ерітіндіде тұрақты және рН-ты өзгерткен кезде оңай шығарылады.

Күміс нанобөлшектері және оларды *in situ* тұрақтандыратын полиакрилат тізбектерінің ассоциаттары күміс акрилаттарын фотоинициатормен қапталған полистирол ядросында фотоэмульсиялық полимерлеу арқылы алынған.

Ядро-тәж құрылымды полиэлектролит щеткалары әр түрлі бөлшектер үшін бір өлшемді үлгілер болуы мүмкін.

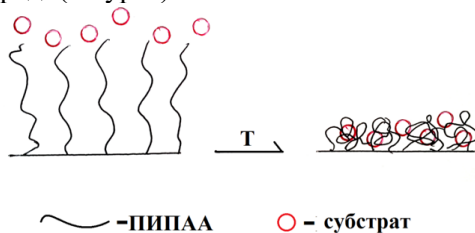
47-суретте мицелла бетінің тармақтарының металл иондарымен комплекске түсіп, әрі қарай тотығуы арқылы металдың нано бөлшектерін алу схемасы көрсетілген.



47 сурет- блоктық сополимерлерді мицеллалардағы металл нанобөлшектерінің үлгісін синтездеу сызбасы

Поли-2-аминоэтилметакрилат гидрохлоридінің бұтақтарының полимерлі щеткасы биметаллдық Au/Pt нанобөлшектерін алу үшін қолданылған.

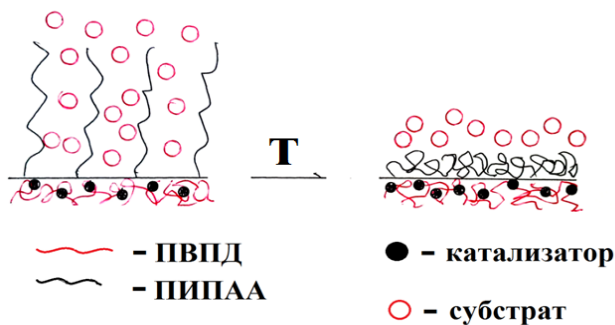
Термо- және рН-сезімтал полимерлерден тұратын екілік щетка жүйелері рН немесе температура өзгерген кезде конформацияны өзгерте алады. Бұл ішкі жағдайларды өзгерту арқылы субстраттарды түсіруді немесе жылжытуды басқаруға мүмкіндік береді (6-сурет).



48-сурет – Температура көтерілгендегі субстраттың термосезімтал полимер ПИПАА щеткасымен байланысуы

4-нитрофенолды 4-аминофенолға дейін тотықсыздандыру реакциясы зерттелді. Температура 33 °С-ден жоғары болған кезде реакция жылдамдығы катализаторға субстратты

диффузиялау үшін коллапстанған ПИПАА-дан тосқауылдың пайда болуына байланысты төмендейді (49-сурет).



49-сурет – Температураны жоғарылатқанда катализатор әсерінің өзгеру диаграммасы

Полиэлектролиттік щеткалар, сондай-ақ қарама-қарсы зарядталған полиэлектролиттермен және БАЗ-бен комплекс түзуге қабілетті, бұл щеткалардың ықшамдалып, сфералар қалыптастуына әкеледі.

Функционалдық аминотоптары бар дендримерлерді пайдалану, металдардың нанобөлшектерін қосымша тотықсыздандырғыштарсыз алуға мүмкіндік береді. Дендример бір мезгілде метал иондарын қалпына келтіруші және дендример қапталына инкапсуланған нанобөлшектердің стабилизаторы болып табылады.

50 суретте дендример көлемінде метал нанокластерлерінің қалыптасуы сызбасы көрсетілген.

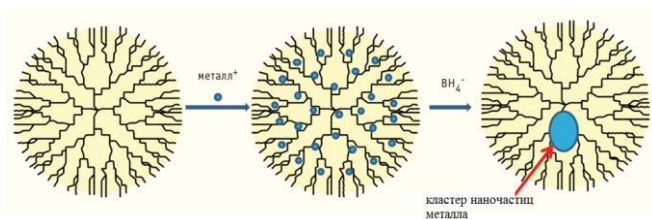
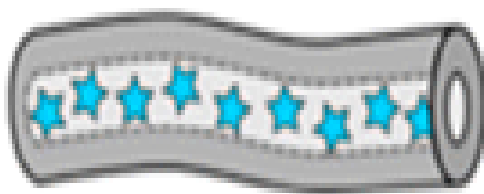


Рисунок 50 – Дендримердің ішкі сферасында металл нанобөлшектері кластерін қалыптастыру сызбасы

Металдендримерлер жоғары селективті және катализатордың айналым саны алюминий оксидіндегі палладийге қарағанда бірнеше есе көп. Паладий және мыспен түрлендірілген және поли-п-фенилен нанотүтікшесіне инкапсулданған ПАММ дендримері Сузуки-Миаури реакциясында каталитикалық белсенділікті көрсетті (51-сурет).



**51-сурет. Катализатор қосылған нанотүтікшенің сызбakesкіні**

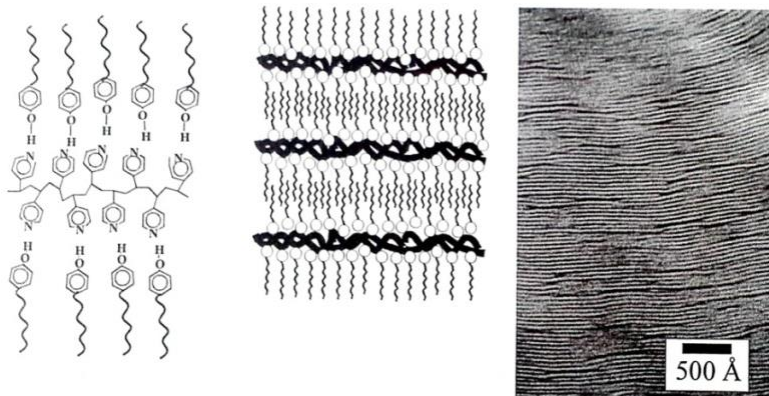
Адсорбциялық-белсенді ортада әр түрлі төмен және жоғары молекулалы қосылыстармен полимерлердің фибриллярлы құрылымдарының кешендерін алуға болады.

52-суретте сутектік байланыстардың кооперативтік жүйесі тұрақтандырған поли-4-винилпиридиннің пентадецилфенолмен кешенінің қатпарлы құрылымының құрылысы көрсетілген. Ламелярлы көпқатпарлы құрылым 3.5 нм кезеңділікпен өзін-өзі ұйымдастыру үрдісінде қалыптасады. Құрылым кооперативтік сутектік байланыстармен ғана емес, сонымен қатар БАЗ көмірсутекті радикалдарының гидрофобты ассоциациясымен тұрақтанады.

Өзін-өзі ұйымдастыру процесі стекинг сынды, кезекті БАЗ-молекуласы полимер тізбегімен байланысқан молекулаға жақын жерге орналасуға ұмтылады. Содан кейін ұзын көмірсутекті радикалдар алдыңғы қабаттағы өздері сияқтыларымен гидрофобты әрекеттесуіне байланысты жаңа беттік-активті қабат қалыптасады. Осы қабаттың түзілуі аяқталғаннан кейін БАЗ-дың фенолдық топтары



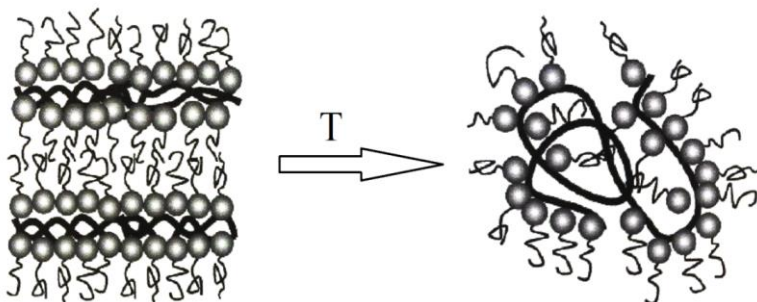
поливинилпиридиннің азот атомымен қайтадан әрекеттесіп, жаңа қабат қалыптастырады, кейін бұл қайтадан қайталанып отырады.



52 – сурет. Поли-4-винилпиридин мен пентадецилфенол комплексінің нанокөлемді тарақ тәрізді қатпарлы құрылымы

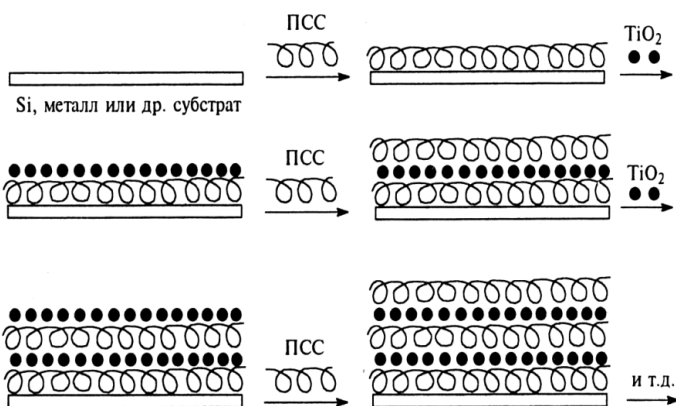
Кіші бұрышты рентгендік шашырау (КБРШ) әдісімен, П4ВП-пентадецилфенол жүйесінде температура өзгергенде ретті құрылым (қатпарлы құрылым) – ретсіз (шумақтық құрылым) ауысуы орын алатындығы көрсетілген, яғни 65°C де (53 сурет) құрамы 1:1 тарақ тәрізді комплекс түзеді, төмен температурада ламеллярлы құрылым қалыптастырады.

Көп қабатты гибридті полимер-бейорганикалық құрылымдар субстрат пластинкасын полимер ерітіндісіне және содан кейін бейорганикалық компонент суспензиясына (күміс, алтын, титан оксиді және т.б.) кезектестіріп салу алынуы мүмкін. Әр саты плёнка қалыңдығының бейорганикалық комплекс үшін 2 нм-ге, ал полимер үшін 1,6 нм-ге артуымен жүреді.



53-сурет. П4ВП-БА3 қабатты құрылымының жоғарғы температурада бұзылуы

54 суретте  $\text{TiO}_2$  және ПССNa-дан өздігінен ұйымдасатын қабаттардың сызбасы көрсетілген. Нәтижесінде, 120 қабат (60 биқабат) құрайтын мөлдір үлдірлер алынған. Әр биқабатта полиэлектролит -  $\text{TiO}_2$  қалыңдығы 3,6 нм.

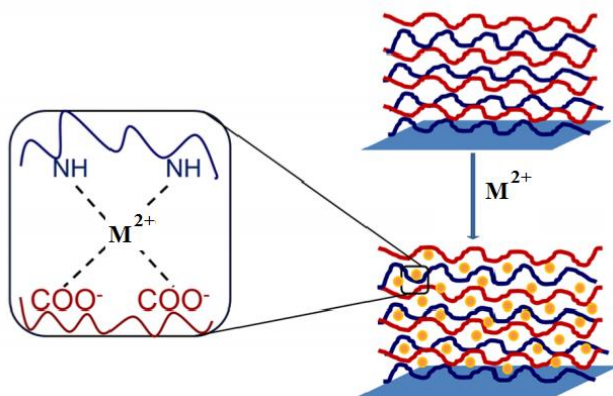


54 сурет. Полистиролсульфоқышқыл мен титан диоксидінің қабаттары бар көп қабатты структураның алыну схемасы .

55 суретте металл иондарын полиқышқыл және полинегіз қабаттарының арасына енгізу арқылы мультиқабатты

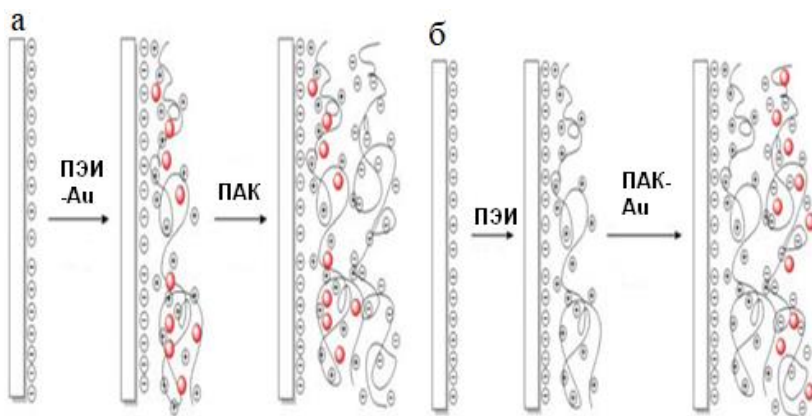
құрылымды үштік полимер-металл комплексінің түзілуі көрсетілген. Бұл комплекс толуолды тотықтыру реакциясында жоғары активтілік көрсетеді.

Кобальт, мыс және палладий иондарының қатысында осындай құрылымдар алынған. Қабат санына, олардың қалыңдығы және т.б. әсер ететін факторлар (полимерлер табиғаты, температура, рН, иондық күш) зерттелді, сонымен қатар толуолды жұмсақ жағдайда тотықтыру реакцияларындағы үштік полимер-металлды комплексті-активті катализаторларды алудың оңтайлы жағдайлары қарастырылды. Құрамында антибактериалды агент - триклозан бар полисахаридтер негізіндегі көп қабатты құрылымдар (хитозан және карбоксиметилцеллюлоза) бақылауға қарағанда аса жоғары антибактериалды қасиет көрсетеді.



55-сурет. Көп қабатты құрылымға металл иондарын енгізу

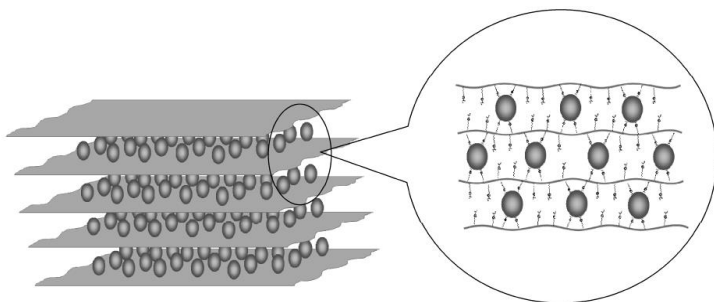
56-суретте әртүрлі зарядталған полиэлектролиттердің немесе олардың қос қабаттарының арасында орналасқан алтынның нанобөлшектерінің мультиқабатты 3 полимерметаллды кешендерінің 2 түрінің өндіру схемасы көрсетілген [51].



**56-сурет. (ПЭИ-нано Au/ПАК)n (а) және (ПЭИ/ПАК-наноAu)n (б) мультикатпарлы құрылымының қалыптау сызбанұсқасы**

Енгізу кешені деп аталатын макромолекулалар силикаттар, сульфидтер, оксидтердің қабаттарының арасына орналасқан кешендер үлкен қызығушылық туғызады. Полианилин, политиофен, полипирролды енгізу кешені молибден сульфидінің наноөлшемді қуысында алынды. Мұндай кешендерді дайын компоненттерден, сондай-ақ *in situ* полимерлеу әдісімен алуға болады.

Поли-4-акрилоилоксиалкоксибензой қышқылының смекталық матрицасына енгізілген кадмий селенидінің кванттық нүктелерін қамтитын қабатталған наноқұрылым ұсынылды (57-сурет).

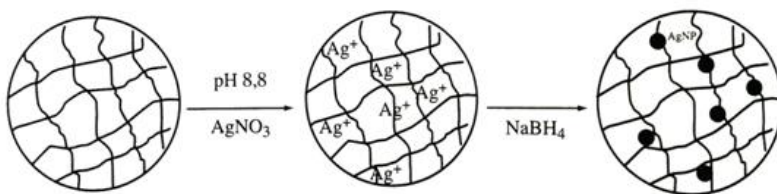


57-сурет. – Полимер - CdSe кванттық нүктелері қатпарлы құрылымының түзілуі

Полимерлену дәрежесі 8 және 2500 сызықты натрий полистиролсульфонатының катионды наногелдермен өзара әрекеттесуі лазерлі электрофорез әдісімен зерттелді. Жүйеде полианионның құрамының артуымен  $\zeta$ -потенциал бастапқыда өзгермейді және белгілі бір компоненттердің шектік мәніне ( $n_{\text{шек}} = \text{полианион/наногель}$ ) жеткенде ғана оның мәні азаяды, нөлден өтеді және теріс мәндерді қабылдайды.

Метал иондарымен комплекс алуға наногельдерді қолдануға болады және әрі қарай метал нанобөлшектерін қайта қалпына келтіру жолымен біруақытта полимермен тұрақтандыруға болады (58-сурет).

Күміс нанобөлшектерін *in situ* қалыптау үшін микрореактор ретінде ПИПАА-малеаткарбоксиметилхитозан наногелі қолданылады. Нанобөлшектер рН 2-10 және 15-50 °C температура аралықтарында тұрақты. Ал рН 3-8 бен 32-35 °C температураны жоғарылатқанда, композицияда конформациялық ауысулар болады. Өртүрлі төменгі және жоғарғымолекулалық қосылысты комплекстер мен ассоциаттар түзіледі.



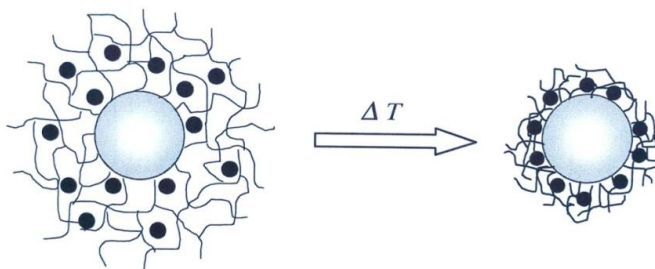
58-сурет. Наногель көлемінде күміс нанобөлшектерінің алыну сызбасы

Металл нанобөлшектерін мицеллалардың өзара тігілген қабығынан алуға болады. 59-суретте металл нанобөлшектерді өзара тігілген наногель қабықшасынан алу схемасы көрсетілген. Басында қабықтың функционалдық топтары бар металл иондарының комплексі алынады, содан кейін тор көлеміне енетін нанобөлшектердің пайда болуымен металл қайта қалпына келеді.



59-сурет – Полистирол ядросы және полиизопропилакриламидтен тігілген қабықшасы бар мицелладағы металл нанобөлшектерінің синтезі

Қабықшаның стимул-сезімтал болуы - аса қызығушылықты тудыратын жағдай. Мысалы, температураға сезімтал ПИПАА-дан тұратын қабықша. ТКЕТ-тен жоғары температураның артуынан қабықша сығылады (60-сурет).



60-сурет- Құрамында мелалл нанобөлшектері бар ПС ядролы ПИПАА мицеласынан тұратын термосезімтал қабықшаның конформациялық көшуі

60-суретте металл иондарын құрайтын тігілген ПИПАА қабықшасының температураның жоғарылауымен контракциясы көрсетілген, бұл каталикалық белсенділіктің төмендеуіне әкеледі. Ісінген қабықша реактивтерді катализатор бөлшектеріне еркін жіберетіндіктен, ал сығылғаны, керісінше оған жол бермейтіндіктен, мұндай жүйе on-off катализаторлардың негізі болуы мүмкін. Тиісінше, катализ үрдісі қосылады немесе өшіріледі. Бұл механизмді растайтын нәтижелер палладий нанобөлшектерін құрайтын ПС ядросы және ПИПАА қабықшасы бар мицелалар үшін 4-нитрофенолдың қайта қалпына келу реакциясында алынған. Осылайша нано-гель торы нанореактор рөлін атқарады.

4-нитрофенолды тотықсыздандыру реакциясында каталикалық белсенділікті реттеу үшін термо- және рН-сезімтал ПИПАА-блок-П4ВП сополимерлері негізіндегі наногельдермен тұрақтандырылған нанобөлшектер қолданылған.

Сонымен, макромолекулалық наноөлшемді нысандар – жұлдызша пішінді полимерлер, мицелалар, фибрилдер,

нанотрубкaлар, дендримерлер, мультикабаттар, наногелдер көптеген түрлі қасиеттерге ие, әртүрлі төмен және жоғары молекулалы қосылыстармен комплекстер және ассоциаттар түзеді, бұл оларды әр түрлі салаларда кеңінен пайдалануға мүмкіндік береді.

### **8-тарауда қолданылған әдебиет тізімі:**

1. Бектуров Е.А. Изв. НТО «КАХАК». – 2016. – № 4. – С. 4–23.
2. Зезин А.Б., Кабанов В.А. Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов // Успехи химии. – 1982. – Т. 56. – С.1447–1479.
3. Tsuchida E., Abe K. Interactions Between Macromolecules in Solution and Intermacromolecular Complexes // Adv. Polym. Sci. – 1982. – Vol. 45. – P. 1–130.
4. Bekturov E. A., Bimendina L. A. Interpolymer complexes // Adv. Polym. Sci. – 1981. – Vol. 41. – P. 99–148.
5. Macromolecular complexes in chemistry and biology. – N-Y: Marcel Dekker, Inc., 1994. – 359 p.
6. Ciardelli F., Tsuchida E., Wohrle D. – Macromolecule-Metal Complexes. – Berlin: Springer-Verlag, 1996. – 318 p.
7. Бимендина Л.А., Яшкарова М.Г., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А. // Полимерные комплексы. – Семей: СГУ, 2003. – 285 с.
8. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – Москва: Химия, 2000. – 672 с.
9. Ибраева Ж.Е., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А. // Стабилизация наночастиц металлов гидрофильными полимерами. – Саарбрюккен ФРГ. – 2013. – 367 с.
10. Toshima N. // Macromol. Symp. – 2000. – Vol. 156. – P. 45–52.
11. Fetin P., Zorin I., Povshednaya M. et al. // Int. Symp. Polyelectrolytes. – Moscow. –2016. – Poster 29.
12. Nandan S., Lee C-H., Chen H-L. et al. // Macromolecules. – 2005. – Vol. 38. – P.10117–10121.
13. Некрасова Т.Н., Паутов В.Д., Ананьева Т.Д. и др. // Высокомогл. Соед. – 2015. –Т. 57. – С. 8–14.
14. Смыслов Р.Ю., Некрасова Т.Н., Теньковцев А.В. // Сб. Физика–химия полимеров. – Тверь. – 2012. – №18. – С.244–249.
15. Chu C.C., Wang Y.W., Wang L. et al. // Synth. Met. – 2005. – Vol. 153. – P.321–328.
16. Pergusov D.V., Babin I.A., Plamper F.A. et al // Langmuir. – 2008. – Vol. 24. – P.6414–6420.
17. Zhan T., Dong B., Qi H. et.al // J.Polym.Sci. Polym.Phys. – 2014. – Vol.52. – P. 1620–1627.



18. Urban M., Freisinger B., Ghazy O., et al. // *Macromolecules*. – 2014. – Vol. 47. – P.7184–7195.
19. Wan D., Jin M., Pu H. // *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* –2014, – Vol.52. – P.872–878.
20. Wang W., Li L., Yu X. et al. // *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* – 2014. – Vol.52. – P.1681–1896.
21. Lu Y., Mey Y., Schrinner M., et al. // *J. Phys. Chem.* – 2007. – Vol. 111. – P.7676–7682.
22. Djialali R., Li S.Y., Schmid M. // *Macromolecules*. – 2002. – Vol. 35. – P.4282–4290.
23. Ishizu K., Tsubaki K., Uchida S. // *Macromolecules*. – 2002. – Vol. 35. – P.10193–10201.
24. Isuzu K., Kakinuma H., Ochi K. et al. // *Polym. Adv. Technol.* – 2005. – Vol.16. – P. 834–841.
25. Schrinner M., Proch S., Mey Y., et al. // *Adv. Mater.* – 2008. – Vol. 20. – P.1928–1934.
26. Kroning A., Furschner A., Aulich D. et al. // *Appl. Mater. Interfaces*. – 2015. – Vol.7. – P. 12430–12439.
27. Koenig M., Magerl D., Philipp M., et al. // *RSC. Adv.* – 2014. – Vol.4. – P.17579–17585.
28. Stoerkle D., Duschner S., Neimann M. et al. // *Macromolecules*. – 2007. – Vol.40. –P.7998–8004.
29. Stoerkle D., Duschner S., Schmidt M. et al. // *Macromolecules*. – 2008. – Vol.41. – P.9067–9074.
30. Xu Y., Bolissetty S., Ballaff M., et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2009. – V.131. – P.1640–1646.
31. Keki S., Torok J., Dea G. et al. // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2000. – V.229. – P.550–557.
32. Музафаров А.М., Василенко Н.Г. - *Природа*. – 2011. – №6. – С.3–10.
33. Canilho N., Kasemi E., Schluter A.D. // *Macromol. Symp.* - 2008. – V.270. – P.58–66.
34. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogachova V.B. et al. // *Macromolecules*. – 1998. – Vol.31. – P.5142–5150.
35. Izumrudov V.A., Kuchkina N.V., Rusanov A.L. // *Polymer. Sci.* – 2009. – V.A51. – P.229–241.
36. Лезов А.В., Полушина Г.Е., Лезов А.А. и др. // *Высокомогл. Соед.* – 2013. – Т.55. –С.149–157
37. Choi S., Eom Y.K., Kim H.K. et al. // *Chem. Lett.* – Vol.43. – P.1303–1304.
38. Krishnan A.R., Sreekumar K. // *Soft Mater.* – 2010. – Vol.8. – P.114–120.
39. Шифрина З.Б., Бронштейн Л.М. // *Рос. нанотехнологии*. – 2009. – Т.4. – С.32–55.
40. Shen H., Akagi N., Akashi M. // *Chem. Lett.* – 2015. – Vol.45. – P.220–221.
41. Вольнский В.А., Баксеев Н.Ф. // *Структурная организация аморфных полимеров*. – Москва: Физматлит., 2005. – 352 с.

42. Вольнский А.В., Штанчаев Ф.Ш., Занегин В.Д. и др. // *Высокомогл. Соед.* – 1985. – Т. А27. – С.831–837.
43. Вольнский В.А., Лопатина Л.И., Бакеев Н.Ф. // *Высокомогл. Соед.* – 1986. – Т. А28. – С.1253–1261.
44. Brinke G., Ikkala O. // *Macromol.Symp.* – 2003. – Vol. 203. – P.103–178.
45. Ruokolainen J., Brinke G., Ikkala O. et. al. // *Macromolecules.* – 1996. – Vol.29. – P.3409–3415.
46. Yang S., Zhang Y., Wang I. et al. // *Langmuir.* – 2006. – Vol. 22. – P. 338–346.
47. Liu Y., Wang A., Clans R. // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – Vol. 101. – P. 1385–1392.
48. Mentbaeva A., Ospanova A., Tashmukhamedova Zh. et al. // *Langmuir.* – 2012. – Vol. 28. – P.11948–11955.
49. Ospanova A.K., Mentbaeva A. N., Tashmukhamedova Zh. H. et al. // *Int. Symp. Polyelectrolytes.* – Moscow. – 2016. – Poster 82.
50. Ospanova A. K., Omarova R.A., Iskakova M. K., et al. // *Int. Symp. Polyelectrolytes.* – Moscow. – 2016. – Poster 83.
51. Tatykhanova G., Baktanov N., Kudaibergenov S. // *Int.Symp. Polyelectrolytes.* – Moscow. – 2016. – Poster 49.
52. Kanatzidis M. G., Bisstsur R., De Groot S. et al. // *Chem. Mater.* – 1993. – Vol.5. – P. 595.
53. Shandryuk G. A., Matukhina E.V., Vasiliev R. B. et al. // *Macromolecules.* – 2008. – Vol. 41. – P. 2178.
54. Максимова Е.Д., Файзуллоев Е.Б., Изумрудов В.А. и др. // *Высокомогл. Соед.* – 2012. – Т. 54. – С. 236.
55. Bekturov E.A., Frolova V.A., Bimendina L.A. // *Macromol. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 200. – P.431–435.
56. Sugikawa K., Kubo A., Ikeda K. // *Chem. Lett.* – 2016. – Vol. 45. – P. 60–66.
57. Zhang J. T., Wei G., Keller T. F. et al. // *Macromol. Mater. Eng.* – 2010. – Vol. 295. – P. 1049–1057.
58. Mei Y., Lu Y., Polzer F. et al. // *Chem. Mater.* – 2007. – Vol. 45. – P. 8–16.
59. Lu Y., Yu M., Drechsler M. et al. // *Macromol. Symp.* – 2007. – Vol. 254. – P. 94–101.
60. Welsch N., Ballauff M., Lu Y. // *Adv. Polym. Sci.* – 2010. – Vol. 234. – P.129–159.
61. Zhao D., Chen X., Liu Y. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – Vol. 331. – P.1–9.

## 9-тарау. ИНТЕРПОЛИМЕРЛІК КОМПЛЕКСТЕР НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ПРАКТИКАДА ҚОЛДАНУДЫҢ АСПЕКТІЛЕРІ

Соңғы жылдары заманауи полимерлік ғылым мен технологиялар саласындағы қарқынды прогрестің арқасында ИПК-ның негізінде көптеген макромолекулалық композициялар пайда болды. Бұлардың ішінде шектеулі еритін материалдарды, гидрогельдер мен гидрогельдік үлдірлерді, микро- және нанокөптегізімдерді және т.б. алуға зерттеушілер ерекше маңыз беріп отыр. Сыртқы ортаның параметрлерінің өзгеруіне (рН, температура, ерітіндінің иондық күші, электр және магнит өрістері және т.б.) қайтымды жауап қататын, сонымен қатар жетілген сорбциялық және механикалық сипаттамаларға ие болатын полимерлік материалдардың стимулсезгіштік қасиеттері перспективалы болып табылады және полимерлер химиясына, заманауи медицина мен биотехнологияда ерекше қызығушылыққа ие.

**Scott пен Peppas** олигоэтиленгликоль мультиакрилаттардың (ОЭГ-МА) және АҚ негізінде радикалды фотополимерлеумен алынған тығыз тігілген полимерлік торларды релаксациялық  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопия тәсілімен зерттеді. Алынған материалдардың қасиеттері торлардың құрылымы мен құрамынан күрделі тәуелділікте болады. Сандық динамика-механикалық талдау және су мен ацетонды сорбциялау тәжірибелері тіпті ОЭГ тордың жағдайын анықтауы керек (ұзын олигомерлер) кезде де АҚ-дан тәуелді үлдірдің тігілген құрылымын көрсетеді. Алынған нәтижелер көрсеткендей, олигомерлердің ішкімолекулалық өзара әрекеттесуі АҚ құрамының көбеюімен әлсірейді.

**АҚ-со-ААМ**, сонымен қатар олардың негізіндегі  $\Theta\text{ET-ti}$  Bouillot және т.б. алған. Олардың рН- және термосезгіштігі фотонды-корреляциялық спектроскопия әдістерімен зерттелген. Суда еритін сополимерлер бөлшектерінің өлшемі температураның жоғарылауымен үлкейетіндігі, яғни оң ісіну

жағдайы байқалатындығы көрсетілген. Бұл сегмент-сегмент құрылымындағы сутегілік байланыстардың біртіндеп бұзылуымен байланысты. Суда еритін сополимерлерге қарағанда ӨЕТ-тің ісінгіштік қасиеті температураның тар интервалында фазалық ауысуды бастан өткереді. Авторлардың пікірінше, бұл макромолекулалар арасындағы «түймеленудің» үлкен тиімділігімен (zip-эффект) байланысты.

ПНИПААМ-ПАҚ негізінде ӨЕТ алынған, рН пен температура өзгергенде олардың су ерітінділерінде ісінуі зерттелген. Ионды полимердің аз ғана мөлшерінің енгізілуі гельдердің температуралық сезімталдығына едәуір әсер ететіндігі байқалған. Көлемдік-фазалық ауысу полиқышқылдың рК<sub>а</sub>-сынан төмен рН-та болғанда байқалған, одан жоғарырақ рН-та ісіну температураға тәуелді болмайды.

ПНИПААМ-ПАҚ негізіндегі ӨЕТ-тің аномальді термосезімтал қасиеттерін **Shin қызметкерлерімен** төмен рН-та температураның 5-85 °С интервалы арасында байқаған. Температураның 70 °С-ге дейін көтерілуімен ПНИПААМ макромолекулалары арасындағы гидрофобты өзара әрекеттесудің күшеюі есебінен торлардың қысылатындығы көрсетілген. Температураның одан ары жоғарылауы әр текті макромолекулалар арасындағы сутегілік байланыстардың бұзылуынан гидрогельдердің ісінуіне әкеледі. рН-тың төмендеуі ісіну/жиырылу амплитудасының азаюына сеп болады.

Сополимерлік гидрогельдер мен ӨЕТ ПНИПААМ-ПМАҚ поляризациялық <sup>1</sup>H және <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопия әдісінің көмегімен зерттелген. Гель құрамындағы МАҚ-тың көбеюі молекулалық тізбектің қозғалғыштығын азайтады. Бұған ЯМР-спектрлердегі кеңіген сутегілік шыңдар дәлел бола алады. Бұл полимерлер арасындағы қосымша тігу түйіндері болып қызмет ететін сутегілік байланыстардың пайда болуымен байланысты. ӨЕТ-ге сутегілік байланыстардың интенсивтілігі сополимерлерге қарағанда анағұрлым жоғарырақ екендігін айту керек. Карбонильді жылжулар саласында ПМАҚ үшін жаңа шыңның пайда болуы осыны көрсетеді.

ПВС және галуарон қышқылы (ГК) негізіндегі жаңа рН және электросезімтал ЖӨЕТ-терді **Kim авторлармен** бірігіп алған. Гельдердің ісінуін зерттегенде электр тогын

қосқанда/ажыратқанда осыған сәйкес гельдердің қысылатындығы/ісінетіндігі байқалған. Полиқышқылдың және ПВС-тың эквивольді қатынастағы гелдері көбірек электросезімталдық байқатқан. Сонымен бірге 3:1 мол. қатынаста алынғандар жақсырақ ісінеді. Бұл полимерлер арасындағы комплекстүзудің ерекшеліктеріне байланысты.

Жұмыс барысында температураны 25 °С температурадан 45 °С-ға өзгерткенде полипропиленоксидтің макромерінің (ППОМ) ПАҚ-пен ӨЕТ-інің ісінуі зерттелген. Температураны көтергенде құрамында ПАҚ (гидрофильді компонент) көп ӨЕТ оң ісіну көрсететіндігі байқалған. Ал ППОМ (гидрофобты компонент) мөлшері көп болғанда кері тәуелділік байқалған. Алынған нәтижелерді авторлар температура мен сутегілік байланыстардың бұзылуымен түсіндіреді. Бұл кезде гидрофобты өзара әрекеттесулер күшейеді. рН пен ПВС-ПАҚ негізіндегі ӨЕТ-тің термосезімталдығын зерттеу жөніндегі осындай нәтижелерді Lee соавторлармен бірлесіп алған. ИҚ-спектоскопия тәсілімен ӨЕТ-те молекулааралық сутегілік байланыстар қалыптасады. Бұл сыртқы параметрлерді өзгерткенде торлардың ісінуіне әкеледі. Ісіну кезіндегі ӨЕТ-тің массасының салыстырмалы өзгеруінің уақыттың квадрат түбіріне қатынасы Фик заңына бағынатындығын да, одан ауытқып кететіндігін де байқатты. Полимерлер арасындағы сутегілік байланыстардың бұзылуына орай ПАҚ құрамы аз ӨЕТ-терде Фик заңына бағыну сақталады. Полиқышқылдардың жоғарғы құрамы макротізбектердің қосымша кері тебілуіне алып келеді. Ал ісіну табиғаты тор құрамындағы релаксациялық процестермен байланысты.

Егілген ПЭГ-г-МАҚ сополимері негізіндегі наносфералар Perras және басқалармен зерттелген. Алынған бөлшектердің өлшемдері фотонкорреляциялық спектроскопияның көмегімен, ал морфологиясы - криогенді СЭМ және ТЭМ-мен бағаланған. Бөлшектердің өлшемі, негізінен алғанда, су ерітіндісіндегі мономерлердің концентрациясымен бақыланатындығы байқалған. Осы жағдайда мономерлердің 0,016 г/мл концентрациясына дейін полимерленгенде наносфераның диаметр бойынша тарлау, тұрақты дисперсиясы пайда болады. Мономерлердің мольдің арақатынасын, ТА концентрациясын

өзгерте отырып нанобөлшектердің рН-сезімтал ісінуін реттеуге болатындығы байқалған. Декстран-г-АҚ сополимерінің негізінде су ерітіндісінде нанобөлшектерді алудың қарапайым схемасын Tang соавторлармен ұсынған. Өлшемі 40-140 нм нанобөлшектердің пайда болуы бір сатылы. Яғни қышқылдық ортада (рН 1-2) тігуші агент МБААМ-ның және полимерленудің ұйытқысы – церий иондарының, декстранның қатысуында АҚ-ның полимерленуіне қол жеткізіледі. Мұнда органикалық еріткіштердің немесе ББЗ-ның қатысуы қажет етілмейді. СЭМ және ТЭМ талдаудың нәтижелері, декстран мен ПАҚ буындарының арасындағы сутегілік байланыстар түзілуінің арқасында, алынған нанобөлшектердің құрылымының барынша тұрақтылығын көрсетеді.

Сутегілік байланыстардың арқасында пайда болған, ИПК негізіндегі бір және мультиқабатты композициялар перспективалы биоматериалдар және ДЗ-ның тасымалданушылары ретінде қарастырылады. Мультиқабатты, ПМАҚ пен ПВП поликомплекстері негізіндегі қуысты және қуыссыз нанокомпозициялар AgCl және SiO<sub>2</sub> микрокристалдарының бетінде, олардың сулы дисперсиясына тұрақты түрде 5-6 рет полимерлерді қосудың нәтижесінде алынған. «Ядро» микрокристалдарда ПВП-ПМАҚ үлдірлі мультиқабат-«тәжді» қалыптастырады.

Алынған қуыссыз композицияларды 0,1 М KSCN және 0,01 М HNO<sub>3</sub> ерітінділерімен 24 сағат бойы өндегенде ядролар ериді, мультиқабаттар қабырғасы қысылады, сөйтіп қуыстар пайда болады. Мультиқабаттардың құрылымы мен пайда болу кинетикасы УФ-спектроскопияның, ИКСФ-тің, СЭМ талдаудың және динамикалық лазерлік жарық тарауының көмегімен зерттелген.

ПААМ-ПАҚ негізіндегі биоинертті полиэлектрлитті қабаттарды төменгі рН-ға (3,0-3,5) орташа диаметрі 1,7 μм коллоидты бөлшектерге сутегілік байланыстар арқылы пайда болатын қабаттарды біртіндеп көбейту арқылы тұндыруға әрекет жасалған. Қабаттардың қалыптасу процесі кофокусты лазерлі-флюоресцентті микроскопиямен, ИКСФ және микроэлектрофорезбен зерттелген. Бөлшектерді орайтын үлдірлі қабаттар оларды флокуляцияламайтыны анықталған.

Карбамидпен жеңілдеу тігілген мультиқабаттар физиологиялық жағдайларда үздік тұрақтылықты көрсетсе, өңделмеген үлдірлер еріп кетеді. Бұл ретте жетілдірілген беттер ұсақ коректілердің клеткаларындағы адгезияға мықты қарсылық **танытып, сондықтан да** медициналық материалдар ретінде қаралуы мүмкін.

**Higashi** авторлармен бірге ПМАҚ пен ПЭГ-тің ауа-су шекарасындағы өзара әрекеттесуін зерттеген. Бұл ретте ПЭГ су бетінде тұрақты моноқабат түзетін, табиғаты әртүрлі ұзын алкильді буындармен жетілдірілген. Тиісті полимер-қомақты қосқанда  $\pi$ -А изотермасы сутегілік байланыстар торларының қайта құрылуымен және ИПК пайда болуымен үлкен өзгеріске түседі. Амфифильді полимерлер комплексі басқа макромолекулаларды тануға қабілетті екендігі байқалды. Авторлар алынған жүйелердің практикада қолдануға маңыздылығына сенімді. Мәселен, сенсорлар жасағанда, сонымен бірге бифункционалды полимерлердің моделі ретінде алуға болады.

### **9-тарауда қолданылған әдебиет тізімі:**

1. Scott R.A., Peppas N.A. Compositional effects on network structure of highly cross-linked copolymers of PEG-containing multiacrylates with acrylic acid // *Macromolecules*. – 1999. – V.32. – P.6139-6148.
2. Bouillot P., Vincent B. A comparison of the swelling behaviour of copolymer and interpenetrating network microgel particles // *Colloid Polym Sci.* – 2000. – V.278. – P. 74-79.
3. Dhara D., Nisha C.K., Chatterji P.R. Interpenetrating networks of poly(N-isopropylacrylamide) with anionic and cationic polymers // *Macromol. Chem. Phys.* – 2001. – V.202. – P.3617-3623.
4. Shin B.Ch., Jhon M.Sh., Lee H.B., Yuk S.H. pH/temperature dependent phase transition of an interpenetrating polymer network: anomalous swelling behavior above lower critical solution temperature // *Eur. Polym. J.* – 1998. – V.34, №11. – P.1675-1681.
5. Diez-Pena E., Quijada-Garrido I., Barrales-Rienda J.M., Wilhelm M., Spiess H.W. NMR studies of the structure and dynamics of polymer gels based on N-isopropylacrylamide (NiPAAm) and methacrylic acid (MAA) // *Macromol. Chem. Phys.* – 2002. – V.203. – P.491-502.
6. Kim S.J., Lee Ch.K., Lee Y.M., Kim I.Y., Kim S.I. Electrical/pH-sensitive swelling behavior of polyelectrolyte hydrogels prepared with hyaluronic acid-poly(vinyl alcohol) interpenetrating polymer networks // *React. Funct. Polym.* – 2003.

– V.55. – P.291–298.

7. Kim S.J., Lee K.J., Kim I.Y., An K.H., Kim S.I. Preparation and characteristics of poly(propylene glycol) and poly(acrylic acid) interpenetrating polymer network hydrogels // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2003. – V.90. – P.1384–1388.

8. Lee Y.M., Kim S.H., Choz Ch.S. Synthesis and swelling characteristics of pH and thermo-responsive interpenetrating polymer network hydrogel composed of poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid) // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1996. – V.62. – P. 901-311.

9. Robinson D.N., Peppas N.A. Preparation and characterization of pH-responsive poly(methacrylic acid-*g*-ethylene glycol) nanospheres // *Macromolecules.* – 2002. – V.35. – P.3668-3674.

10. Tang M., Dou H., Sun K. One-step synthesis of dextran-based stable nanoparticles assisted by self-assembly // *Polymer.* – 2006. – V.47. – P. 728-734.

11. Dou H., Tang M., Sun K. A facile one-pot synthesis to dextran-based nanoparticles with carboxy functional groups // *Macromol. Chem. Phys.* – 2005. – V.206. – P. 2177-2181.

12. Yang S., Zhang Y., Yuan G., Zhang X., Xu J. Porous and nonporous nanocapsules by H-bonding self-assembly // *Macromolecules.* – 2003. – V.37. – P.10059-10062.

13. Yang S.Y., Lee D., Cohen R.E., Rubner M.F. Bioinert solution-cross-linked hydrogen-bonded multilayers on colloidal particles // *Langmuir.* – 2004. – V.20. – P.5978-5981.

14. Higashi N., Matsumoto T., Niwa M. Chain length discrimination of water-soluble polymers by a poly(methacrylic acid) or poly(oxyethylene) segment-carrying assemblies at the air-water interface // *Langmuir.* – 1994. – V.10. – P.4651-4656.



## 10-тарау. ТӘЖІРИБЕЛІК ЖҰМЫСТАР

### 1-жұмыс

#### Поликарбон қышқылы – ионсыз полимер жүйесіндегі поликомплектің құрамын лайлану (турбидиметрия) әдісімен анықтау

**Жұмыстың мақсаты:** поликарбон қышқылы – ионсыз полимер жүйесіндегі комплекстүзуді және түзіліп отырған интерполимерлік комплекстің құрамын лайлану әдісімен зерттеу.

#### *Реактивтер*

Полиакрил қышқылының (ПАҚ), поливинил спиртінің (ПВС), поливинилпирролидонның (ПВП) және полиэтиленгликольдің винил эфирінің (ПЭГВЭ) концентрациясы 0,01 нег.- моль/л (рН=2) сулы ерітінділері

#### *Құрал-жабдықтар*

- спектрофотометр және астаушалар (кюветалар)
- химиялық стақандар (50 мл)
- өлшейтін тамшуыр (5, 10 мл)
- магниттік араластырғыш
- титрлеуге арналған бюретка (10 мл)

**Жұмыстың әдістемесі:** спектрофотометрді тоққа қосады, қажетті толқын ұзындығын тағайындайды (390-450 нм) және 15-20 минут оны қыздырады. Зерттелетін астаушаға және салыстыру астаушасына дистилденген суды құйып, оларды спектрофотометрге орналастырады және «нөлге» келтіреді. Химиялық стақанға 5 мл ( $C=0.01$  нег.-моль/л) ПАҚ ерітіндісін құяды. Содан соң ерітіндінің бір бөлігін зерттеліп отырған кюветаға құйып, спектрофотометрге орналастырады және ерітіндінің лайлылығын зерттейді. Содан кейін турбидиметриялық зерттеуді бастайды. Ол үшін 30-60 секунд сайын 0,2 мл ионсыз полимерді қосып, араластырып алып спектрофотометрде лайлылықтың мәнін өлшейді. Титрлеуді 10

мл ионсыз полимердің ерітіндісін полиқышқыл ерітіндісіне қосқаннан кейін бітіреді.

Өлшеулер нәтижелерін келесі кестеге толтырады:

$V_{\text{ионсыз полимер, мл}}$	$n = \frac{[\text{ионсыз полимер}]}{[\text{ПАК}]}$	$D$

$n = \frac{[\text{ионсыз полимер}]}{[\text{ПАК}]}$  қатынасын келесі формула бойынша есептейді:

$$n = \frac{(0.01 \text{ нег.-моль/л} \cdot V_{\text{ионсыз полимер}})}{(0.01 \text{ нег.-моль/л} \cdot 5 \text{ мл})},$$

немесе

$$n = V_{\text{ионсыз полимер}} / 5$$

Өлшеулердің нәтижелерін  $D = f(n)$  тәуелділік графигі түрінде келтіреді.

**Тапсырма:**

- түзілетін ИПК құрамын анықтау;
- комплекстүзудің нұсқасын жазу;
- әртүрлі рН мәндерінде ИПК түзілу мүмкіндіктерін талдау.

**2-жұмыс**

**Поликарбон қышқылы – ионсыз полимер жүйесіндегі поликомплекстердің құрамын тұтқырлық әдісімен анықтау**

**Жұмыстың мақсаты:** Поликарбон қышқылы – ионсыз полимер жүйесіндегі поликомплекстүзілу реакциясын зерттеу және түзілген интерполимерлік комплекстердің құрамын тұтқырлық әдісімен анықтау.

## Реактивтер

Полиакрил қышқылының (ПАК), поливинил спиртiнiң (ПВС), поливинилпирролидонның (ПВП) және полиэтиленгликольдiң винил эфирiнiң (ПЭГВЭ) концентрациясы 0,01 нег.-моль/л (рН=2) сулы ерiтiндiлерi

## Құрал-жабдықтар

- убеллоде вискозиметрi
- термостат
- секундомер
- өлшеуiш тамшуырлар (5, 10 мл)
- шотта сүзгiштерi

**Жұмыстың әдiстемесi:** Вискозиметрдi температурасы 25 °С термостатқа орналастырады да, алдын ала Шотта сүзгiшiнен фильтрленген 5 мл дистилденген су құяды және 5 минут аралығында термостаттайды. Содан соң ерiткiштiң ағып өту уақытын  $\tau_0$  анықтайды (3 рет). Содан кейiн суды төгiп тастап, вискозиметрдi кептiредi. Осыдан соң 5 мл 0,01 нег.-моль/л ПАК ерiтiндiсiн вискозиметрге құйып, 5 минут термостаттағаннан кейiн ерiтiндiнiң ағып өту уақытын өлшейдi (3 рет). Содан кейiн араластыра, термостаттай және ерiтiндiнiң әрбiр қосылған порциясынан кейiн ағып өту уақытын өлшей отырып, 1 мл ионсыз полимердiң ерiтiндiсiмен титрлеудi бастайды. Полиқышқыл ерiтiндiсiне 7-10 мл ионсыз полимер ерiтiндiсiн қосқаннан кейiн титрлеудi аяқтайды. Өлшеулердiң нәтижелерiн келесi кестеге толтырады:

V	n	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\langle \tau \rangle$	$\eta_{\text{сал}}$	$\eta_{\text{мен}}$	c, г/дл	

Кестенi толтыруға қажет мәндердi келесi формулалар арқылы есептейдi:

- $n = V / 5$  (1-жұмысты қара)

- $\langle \tau \rangle = (\tau_1 + \tau_2 + \tau_3) / 3$
- $\eta_{\text{сал}} = \langle \tau \rangle / \tau_0$
- $\eta_{\text{мен}} = \eta_{\text{сал}} - 1$
- $c = (0.0721 \cdot 5) / (5 + V)$

Өлшеулердің нәтижелерін  $\eta_{\text{мен}}/c = f(\eta)$  тәуелділігінің қисығы түрінде келтіреді.

**Тапсырма:**

- түзілген ИПК құрамын анықтау;
- түзілетін ИПК құрылымын бастапқы компоненттердің құрылымымен салыстыра отырып талдау.

**3-жұмыс**

**Поликарбон қышқылы – ионсыз полимер жүйесіндегі комплекстүзудің дағдарыстық рН мәнін лайлану әдісімен анықтау**

**Жұмыстың мақсаты:** поликарбон қышқылы – ионсыз полимер жүйесінің әртүрлі рН мәндерінде комплекстүзуге қабілеттілігін анықтау.

**Реактивтер**

Полиакрил қышқылының (ПАҚ), поливинил спиртінің (ПВС), поливинилпирролидонның (ПВП) және полиэтиленгликольдің винил эфирінің (ПЭГВЭ) концентрациясы 0,01 нег.-моль/л сулы ерітінділері және 0,1 М HCl ерітіндісі.

**Құрал-жабдықтар**

- спектрофотометр және кюветалар
- химиялық стақандар (50 мл)
- өлшейтін тамшуырлар (2, 5 мл)
- магниттік араластырғыштар (мешалка)
- титрлеуге арналған бюретка (10 мл)
- иономер

**Жұмыстың әдістемесі:** 5 мл полиқышқыл ерітіндісі мен 5 мл ионсыз полимер ерітіндісін қосып, 1 минут аралығында араластырады, содан кейін рН-тың бастапқы мәнін иономерде, ал бұлдырлықты спектрофотометрде өлшейді. Осыдан кейін иономер электродтарын зерттеп отырған ерітіндіге түсіреді және рН мәні 0,1-0,2 бірліктен асып кетпеуін қадағалай отырып, 1-2 тамшы HCl ерітіндісін қосады. Содан соң ерітіндінің бұлдырлығын спектрофотометрде өлшейді. Бұл операцияны рН-ты және ерітіндінің бұлдырлығын кезек-кезек өлшей отырып, бірнеше рет қайталайды.

Өлшеулердің нәтижелерін келесі кестеге толтырады:

рН	D	

Лайлылықтың мәні төмендей бастағанда немесе ИПК ерітіндіден тұнбаға қарқынды бөліне бастағанда тәжірибені аяқтайды.

Өлшеулердің нәтижелерін  $D = f(\text{pH})$  тәуелділік қисығы түрінде тұрғызады.

**Тапсырма:**

- әртүрлі поликарбон қышқылы – ионсыз полимер жүйелері үшін рН дағдарыстық мәнін анықтау;
- рН дағдарыстық мәндерін поликарбон қышқылы – ионсыз полимер жүйесінің сулы ерітінділерде комплекстүзу қабілеттілігінің өлшемі ретінде қолдану мүмкіндігін талдау.

**4-жұмыс**

**Интерполимерлі комплекстердің органикалық еріткіштерге тұрақтылығын лайлану әдісімен бағалау**

**Жұмыстың мақсаты:** поликарбон қышқылдарының ионсыз полимерлермен интерполимерлі комплекстерінің органикалық еріткіштерді қосуға тұрақтылығын лайлану әдісімен зерттеу.

## Реактивтер

Полиакрил қышқылының (ПАК), поливинил спиртінің (ПВС), поливинилпирролидонның (ПВП) және полиэтиленгликольдің винил эфирінің (ПЭГВЭ) концентрациясы 0,01 нег.-моль/л сулы ерітінділері (рН = 2), әртүрлі органикалық еріткіштер (метанол, этанол, диоксан, диметилформамид, диметилсульфоксид).

## Құрал-жабдықтар

- спектрофотометр и кюветалар
- химиялық стақандар (50 мл)
- өлшейтін тамшуырлар (2, 5 мл)
- магниттік араластырғыштар (мешалка)
- титрлеуге арналған бюретка (10 мл)

**Жұмыстың әдістемесі:** бастапқы компоненттерді эквимольді қатынаста, мысалы, 5 мл 0.01 нег.-моль/л ПАҚ-ты 5 мл 0.01 нег.-моль/л ПЭГВЭ-ге қосып алып, интерполимерлі комплекстердің ерітінділерін дайындайды және 1-2 минут араластырады. Содан кейін мұндай ерітіндінің лайлылығын спектрофотометрде (390-450 нм) анықтайды. Осыдан соң 0,5 мл органикалық еріткішті қоса бастайды, бұл кезде ерітіндінің лайлылығын өлшеп, нәтижелерді кестеге толтырады:

$V_{\text{органикалық еріткіш}}$	Органикалық еріткіштің көлемдік үлесі, көл.%	D

Ерітіндінің лайлылығы 0-0,2 шамасына жеткенде тәжірибені аяқтайды:

$$\varphi = [V_{\text{органикалық еріткіш}} / (V_{\text{органикалық еріткіш}} + 5)] \cdot 100 \%$$

Өлшеулердің нәтижелерін  $D = f(\varphi)$  тәуелділік қисығы түрінде тұрғызады.

### **Тапсырма:**

- әртүрлі еріткіштердің ИПК ыдырату қабілеттілігін бағалау;
- таңдап алынған органикалық еріткіштердің (метанол, этанол, диоксан, диметилформамид, диметилсульфоксид) әсеріне әртүрлі жүйелердің тұрақтылығын бағалау.

## **5-жұмыс**

### **Сутегілік байланыстармен тұрақтандырылған интерполимерлік комплекстердің қасиеттеріне температураның әсерін зерттеу**

**Жұмыстың мақсаты:** интерполимерлік комплекстердің құрылымын әртүрлі температураларда зерттеу.

#### **Реактивтер**

Полиакрил қышқылының (ПАК), поливинил спиртінің (ПВС), поливинилпирролидонның (ПВП) және полиэтиленгликольдің винил эфирінің (ПЭГВЭ) концентрациясы 0,01 нег.-моль/л сулы ерітінділері (рН = 2).

#### **Құрал-жабдықтар**

- убеллоде вискозиметрі
- термостат
- секундомер
- өлшеуіш тамшуырлар (5, 10 мл)
- шотта сүзгіштері

#### **Жұмыстың әдістемесі:**

1. Еріткіштің ағып өту уақытының температурадан тәуелділігін анықтау

Вискозиметрді температурасы 25 °С термостатқа орналастырады да, алдын ала Шотта сүзгіші арқылы фильтрленген 5 мл дистилденген су құяды және 5 минут аралығында термостаттайды. Сосын еріткіштің ағып өту

уақытын  $\tau_0$  анықтайды (3 рет). Осыдан кейін контакті термометрдің көмегімен температурны  $5\text{ }^\circ\text{C}$  жоғарылатады, термостаттайды және ағып өту уақытын өлшейді. Тәжірибені температура  $60\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$  жеткенде аяқтайды. Еріткіштің ағып өту уақытының температурадан тәуелділігінің сызбанұсқасын жасайды.

## 2. Интерполимерлік комплекстердің қасиетіне температураның әсерін зерттеу

Бастапқы компоненттерді эквимольді қатынаста, мысалы, 5 мл  $0,01$  нег.-моль/л ПАҚ-ты 5 мл  $0,01$  нег.-моль/л ПЭГВЭ-ге қосып алып, интерполимерлі комплекстердің ерітінділерін дайындайды және 1-2 минут араластырады. Содан кейін алынған ерітіндіні Шотта сүзгішінен фильтрлейді және 5 мл қоспаны вискозиметрге құяды. Осыдан кейін  $25\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$  температура интервалында ерітіндінің ағып өту уақытын анықтайды.

Өлшеулердің нәтижелерін келесі кестеге толтырады:

T, °C	$\tau_0(T)$	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\langle \tau \rangle$	$\eta_{\text{сәл}}$	$\eta_{\text{мен}}$	C, г/дл	

Алынған тәжірибелік нәтижелерді  $\eta_{\text{мен}}/c=f(T)$  тәуелділігі түрінде келтіреді.

### Тапсырма:

- интерполимерлік комплекс құрылымының ерітіндінің температурасынан тәуелділігін талдау;
- құрылымның өзгеруінің мүмкін себептерін көрсету.



**6-жұмыс**  
**Полиэлектролиттік комплекстің түзілу процестеріне**  
**иондық күштің әсері**

***Реактивтер***

Төмен молекулалық тұздың NaCl әртүрлі шамасын (0,01; 0,05; 0,1; 0,5 және 1 моль/л) құрайтын полиакрил қышқылының (ПАҚ), полимоноэтаноламиннің винил эфирінің (ПМЭАВЭ), поли-2-метакрилоилоксиэтилтриметиламмоний хлоридінің (ПМАД) концентрациясы 0,001 нег.-моль/л сулы ерітінділері

***Құрал-жабдықтар***

- химиялық стақандар (50 мл)
- өлшеуіш тамшуырлар (5, 10 мл)
- магнитті араластырғыштар
- спектрофотометр

***Жұмыс әдістемесі:*** ПАҚ-ты полинегіз ерітінділерімен турбидиметриялық титрлеуді 1 жұмыста көрсетілгендей титрлейді. Ерітіндідегі NaCl әртүрлі шамасында (0,01 моль/л; 0,05 моль/л; 0,1 моль/л; 0,5 моль/л; 1 моль/л) турбидиметриялық титрлеу қисықтарының сериясын алады.

***Тапсырма:***

- полиэлектролиттік комплекстің түзілу процестеріне иондық күштің әсерін талдау;
- экрандау эффектіне анықтама беру.

## 7-жұмыс

### Полиқышқыл-полинегіз жүйесіндегі интерполимерлік әрекеттесуді Фурье түрлендіргішті ИҚ-спектроскопия әдісімен зерттеу

**Жұмыстың мақсаты:** полиэлектролиттік комплекстің түзілу механизмін зерттеу

#### *Реактивтер*

Полиакрил қышқылының (ПАҚ), полимоноэтаноламиннің винил эфирінің (ПМЭАВЭ), поли-2-метакрилоилоксиэтилтриметил аммоний хлоридінің (ПМАД) концентрациясы 0,01 нег.-моль/л сулы ерітінділері. ПАҚ мен хитозанның 1 % сірке қышқылындағы ерітінділері.

#### *Құрал-жабдықтар*

- химиялық стақандар (50 мл)
- өлшеуіш тамшуырлар (5, 10 мл)
- магниттік араластырғыштар
- центрифуга кюветаларымен
- вакуумды кептіргіш кебеже
- ИҚ-спектрофотометр, таблетка дайындауға арналған пресс, калий бромиді
- ағат үгіткіш
- сұйық азот

#### *Жұмыс әдістемесі:*

1. Полиэлектролитті комплекстерді құрғақ күйде дайындау: полиқышқыл мен полинегіздің ерітінділерін оқытушы көрсеткен қатынаста араластырады және полиэлектролитті комплекс тұнбасының түзілуін бақылайды. Содан кейін түзілген өнімді центрифугалау әдісімен бөледі, центрифугатты дистилденген сумен жуады, бөлме температурасында вакуумды кептіргіш кебежеде кептіреді.

2. Таблеткаларды дайындау және ИҚ-спектрлерін жазу. Оқытушы көрсеткен полиэлектролиттік комплекстің мөлшері мен калий бромидін өлшеп алып, оларды араластырады және интенсивті түрде ағат үккіште біртекті қоспа түзілгенше үгітеді (растирают). Егер полимер морт болса және үгуге келмейтін

болса, онда оны алдын ала сұйық азотта қатырып алады. Сосын дайын болған ұнтақты престің астына қойып, таблетка жасайды. Осы әдіспен бастапқы компоненттердің спектрлерін жазады.

### ***Тапсырма:***

- кестедегі мәндер бойынша спектрлердің интенсивтілігі жоғары жолақтарына интерпретация беру;
- карбоксил топтары мен аминтоптардың өткізу (жұтылу) жолақтарына полиэлектролиттік комплекстің түзілуі қалай әсер ететіндігін тағайындау;
- полиэлектролитті комплекстің түзілу жобасын ұсыну.

## **8-жұмыс**

### **Ақуыз – полиэлектролит жүйесіндегі фазалық тепе-теңдікті лайлану әдісімен зерттеу**

***Жұмыстың мақсаты:*** ерітіндінің рН өзгерту арқылы ақуыз – полиэлектролит комплекстерінің өмір сүру аймағын анықтау.

#### ***Реактивтер***

Өгіз іркіті альбумині (кептірілген), ПМЭАВЭ 0,05 г/дл ерітіндісі, 0,05 г/дл ПАҚ ерітіндісі, 0,1 М HCl және NaOH ерітінділері.

#### ***Құрал-жабдықтар***

- спектрофотометр мен кюветалар
- химиялық стақандар (50 мл)
- өлшейтін тамшуырлар (2, 5 мл)
- магниттік араластырғыштар
- титрлеуге арналған бюретка (10 мл)
- иономер

***Жұмыстың әдістемесі:*** ПМЭАВЭ (немесе ПАҚ) және ақуыз ерітіндісін оқытушы айтқан қатынаста қосып, 1 минут

аралығында араластырады, содан кейін рН-тың бастапқы мәнін иономерде, ал бұлдырлылықты – спектрофотометрде өлшейді. Осыдан кейін иономер электродтарын зерттеп отырған ерітіндіге түсіреді және рН мәні 0,1-0,2 бірліктен асып кетпеуін қадағалай отырып, 1-2 тамшы HCl ерітіндісін қосады. Сосын ерітіндінің бұлдырлығын спектрофотометрде өлшейді. Бұл операцияны рН-ты және ерітіндінің бұлдырлығын кезек-кезек өлшей отырып, бірнеше рет қайталайды.

Өлшеулердің нәтижелерін келесі кестеге толтырады:

рН	D	

рН-тың белгілі бір мәніне жеткеннен кейін ерітіндінің лайлылығы жоғалып кетеді.

Тәжірибелердің екінші бөлігінде алдын ала дайындалған 2 мл ПМЭВЭ мен 2 мл ақуыз ерітіндісіне 1-2 тамшы 0,1 М NaOH ерітіндісін қосады және ерітіндінің рН мен лайлылығын өлшейді.

Өлшеулердің нәтижелерін  $D = f(\text{pH})$  тәуелділік қисығы түрінде тұрғызады.

**Тапсырма:**

- ақуыз-полиэлектролит комплексінің өмір сүру аймағын анықтау;
- ақуыз-полиэлектролит жүйесіндегі әрекеттесудің табиғатын тағайындау.

## 9-жұмыс

### Екі араласпайтын сұйықтардың бөліну шекарасында полиэлектролитті комплекстердің жұқа үлдірлерін алу

**Жұмыстың мақсаты:** Екі араласпайтын сұйықтардың бөліну шекарасында полиэлектролитті комплекстердің жұқа үлдірлерін алу және зерттеу

#### *Реактивтер*

0,05 М ПМЭАВЭ судағы және  
0,05 М винил-бутил эфири мен  
малеин қышқылы  
сополимерлерінің н-  
бутанолдағы ерітіндісі.

#### *Құрал-жабдықтар*

- химиялық стақандар (250 мл)
- өлшеуіш шымшуырлар (2, 5 мл)
- пинцет
- ИҚ-спектрофотометр
- ағат үккіш
- вакуумды кептіргіш кебеже

**Жұмыстың әдістемесі:** химиялық стақанға 0,05 М полимоноэтаноламиннің винил эфиринің 50 мл сулы ерітіндісін құяды, содан кейін аса ұқыптылықпен 0,05 М винил-бутил эфири мен малеин қышқылы сополимерлерінің н-бутанолдағы ерітіндісін қабырғаға жақындатып құяды. н-бутанол су бөліну шекарасындағы ПЭК жұқа үлдірінің қалыптасуын бақылайды.

Бірнеше сағат өткеннен кейін, түзілген үлдірді пинцеттің көмегімен шығарып алып, дистилденген суда жуады және вакуум астында кептіреді. ПЭК пен бастапқы компоненттердің спектрлерін жазады (7-жұмысты қараңыз).

#### *Тапсырма:*

- полиэлектролитті комплекстің түзілу сызба-нұсқасын жазу;
- полиэлектролитті комплекстің және бастапқы компоненттердің ИҚ спектрлерін интерпретациялау.

- фазалар шекарасында полиэлектролитті комплекстердің үлдірлерінің түзілу ерекшеліктерін талқылау.

## 10-жұмыс

### Интерполимерлі комплекстердің үлдірлерін құю әдісімен алу

**Жұмыстың мақсаты:** сүтегілік байланыстармен тұрақтандырылған интерполимерлі комплекстердің үлдірлерін алу және олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.

#### *Реактивтер*

ПЭГВЭ, ПВС және ПАҚ 0,1 М сулы ерітінділері, рН 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 буферлі ерітінділер.

#### *Құрал-жабдықтар*

- химиялық стақандар (250 мл)
- өлшеуіш тамшуырлар (2, 5 мл)
- пинцет
- кептіргіш кебеже
- аналитикалық таразы
- үлдірлерді құюға арналған полиэтиленнен алынған астаушалар

#### *Жұмыстың әдістемесі:*

##### *1. Полимерлі үлдірлерді алу*

Полиакрил қышқылы мен ионсыз полимерлердің ерітінділерін эквимольді қатынаста алады және полиэтиленнен жасалған астаушаға жұқа қабатпен құяды. Қоспаны бөлме температурасында кептіреді. 1 аптадан кейін пинцеттің көмегімен қалыптасқан үлдірлерді алады. Үлдірлердің ерігіштігін әртүрлі рН мәндерінде зерттейді.

##### *2. Үлдірлерді термоөңдеу әдісі арқылы тігу*

ИПК үлдірлерін кептіргіш кебежеге орналастырып, оларды 100 °С температурада бірнеше сағат бойы термоөңдейді. Әр сағат сайын үлдірдің үлгісін алып, аналитикалық таразыда өлшейді және суға салады. Келесі күні ісінген үлдірдің массасын анықтайды. Үлдірдің тепе-тең ісіну дәрежесін келесі формула бойынша есептейді:

$$\alpha = (m - m_0) / m_0,$$

мұндағы  $m$  и  $m_0$  – кепкен және сәйкес, тепе-тең ісінген үлдірдің массасы..

Өлшеулердің, есептеулердің нәтижелерін кестеге ендіреді:

Термоөңдеу уақыты, сағ.	$m_0$	$m$	$\alpha$
1 сағ.			
2 сағ.			
...			

**Тапсырма:**

- ИПК үлдірлердің ерігіштігін рН шамасы әртүрлі ортада талдау;
- үлдірдің тепе-тең ісіну дәрежесінің термоөңдеудің уақытынан тәуелділік қисығын салу.

**Интерполимерлік комплекстер бойынша бітіру жұмыстары мен магистрлік диссертацияларды қорғауға дайындалу үшін сұрақтар:**

1. ИПК қандай күштердің арқасында түзіледі?
2. Интерполимерлік әрекеттесулерге полимерлердің қандай топтары қатысады?
3. Неге әртүрлі макромолекулалардың ассоциаттарын комплекс деп атайды?
4. ИПК құрылымы қандай?
5. ИПК стехиометриясы қандай?
6. ИПК алудың оптимал жағдайлары қандай?
7. Комплекстүзілу процесін зерттеу барысында тұтқырлық (лайлану, потенциометрия және т.б.) әдістері қандай хабарды береді?
8. Комплекстүзілу процесі барысында неге рН төмендейді (жоғарылайды)?
9. Гидрофобтық әрекеттесулер дегеніміз не?
10. Комплекстүзілу процесі неге ерітінді лайлылығының артуымен жүреді?
11. Протонодонорлы (протоноакцепторлы) полимер дегеніміз не?
12. ИПК практикалық қолданылуы туралы не білесіз?
13. Қазақстанда ИПК саласында жұмыс істейтін қандай ғалымдарды Сіз білесіз? Бүкіл әлемде?
14. Комплекстүзілу процесінің кооперативтілігі дегеніміз не?
15. Қандай макромолекулаларды комплементарлы деп атайды?
16. Комплекстүзілу процесіне қандай дағдарыстық құбылыстар тән?
17. Комплекстүзілу процесіне полимердің молекулалық массасы (ерітіндінің рН, иондық күші, температурасы және т.б.) қалай әсер етеді?
18. ИПК құрамы қалай анықталды?
19. Полимердің молекулалық массасы ИПК құрамына қалай әсер етеді?
20. ИПК сипаттау үшін қандай физика-химиялық параметрлер анықталған?



21. ИПК құрылымын қандай физика-химиялық әдістермен бағалауға болады?
22. Комплекстүзілу қандай жылдамдықпен жүреді?
23. Комплекстүзілу процесінің кинетикалық параметрлерін есептеуге бола ма?
24. ИПК тұрақтылығын қалай бағалауға болады?
25. Комплекстүзілу процесінің термодинамикалық параметрлері қандай?

*Оқу басылымы*  
Григорий Алексеевич МУН  
Зәуре Сағиқызы НҰРКЕЕВА  
Виталий Викторович ХУТОРЯНСКИЙ  
Перизат Ибрагимқызы ҮРКІМБАЕВА  
Ғалия Серікбайқызы ИРМУХАМЕТОВА

Макромолекулааралық комплекстер және олардың негізіндегі  
композициялық материалдар

*Оқу құралы*

Редакторы *К. Мухадиева*  
Компьютерде беттеген және  
мұқабасын безендірген

**ИБ№12192**

Басуға 2018 жылы қол қойылды. Пішімі 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Көлемі б.т. Офсетті қағаз. Сандық басылым. Тапсырыс №4807.  
Таралымы 100 дана. Бағасы келісімді.  
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің  
«Қазақ университеті» баспа үйі.  
050040, Алматы қаласы, әл-Фараби даңғылы, 71.

«Қазақ университеті» баспа үйі баспаханасында басылды.