

ҚАЗАҚСТАН ҒЫЛЫМЫ

№4/2014



НАУКА КАЗАХСТАНА

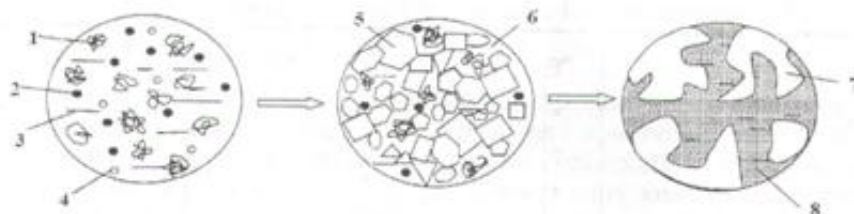
02.00.00 ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ
02.00.00 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ©М.Т. Байтуганова, Г.Ж. Қайралапова, М.Қ. Бейсебеков
эл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы қаласы**ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫ НЕГІЗІНДЕГІ КРИОГЕЛЬ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ
ОНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

Қазіргі кезде ғалымдардың қызығушылығын тудырып отырған өңделуі жеңіл және қол жетімді синтездік әдістермен алынатын полимерлі криогельдерді алу. Полимер материалдарын алудың басты мақсаты – полимерді алу әдісінің экологияға зиянсыздығы мен эффективтілігі және экономикалық қол жетімділігі. Полимерлік немесе мономерлік негізін салушылардың терең емес тоназытылған ерітінділерінде қалыптасқан гельді материалдар полимерлі криогельдер қатарына жатады. Терең емес өңделу кезіндегі қату температурасы - еріткіштің қату нүктесінен бірнеше ондаған градустан төмен. Осы өңделу арқылы алынған жүйелер қатты фазасындағы кристаллдар порогендер рөлін атқаратын екіфазалы жүйелерді көрсетеді, ал қалған сұйық ерітіндінің көлемі микрофаза, яғни еріген заттың концентрленген ерітіндісі үшін криогельдік матрица түзеді [1].

Полимерлі жүйелердің криотропты гель түзілуінің процесі терең емес мұздату, мұздатылған күйде ұстау және құрамында потенциалды гель бере алатын мономерлі немесе полимерлі өкілдері бар ерітінділердің немесе коллоидты дисперстердің кейінгі еруі кезінде жүреді. Бұл шарттарда пішінделетін полимерлі материалдар криогельдер (грек тілінен криос- аяз, мұз) деген атқа ие болды [2] және еріткіштің кристаллизациялану нүктесінен жоғары температурада пішінделетін жай гелдермен салыстырғанда оларға кейбір спецификалық ерекшеліктер тән [2-3]. Гельдердің ерекше қасиеті олардың кеуектілігі болып табылады. Осы қасиетіне байланысты криогельдер медицинада дәрілік заттарды тасымалдағыштар, ағын суларды тазартуда сорбент ретінде, макрокеуекті жүйе маталардың биоинженерлік конструкциясында маңызды компоненттерін алуда, ғылым мен техника және ауылшаруашылығының барлық бағыттарында қолданылады.

Тәжірибелік бөлім. Полимеризациялау реакциясымен 10 %-дық полиакрил қышқылы (ПАҚ) негізіндегі криогелі синтезделді. Тігуші агент ретінде N,N'-метилен-бис-акриламид, инициатор ретінде аммоний персульфат пен натрий метабисульфиті, натрий гидроксиді және су қолданылды. Криогельді алу кезінде жалпы масаның 25 % ПАҚ, 75 % натрий гидроксиді, мономер арқылы есептегенде N,N'-метилен-бис-акриламид, аммоний персульфат және натрий метабисульфит әрқайсысы 2 % мөлшерде алынды. -30 °C температурада 24 сағат бойы радикалды полимерлеу арқылы алынған ПАҚ негізіндегі криогельдің тепе-теңдік ісіну кинетикасы зерттелді, атомды күштік микроскопта, оптикалық микроскопта (DM 6000M), сканерлеуші электронды микроскопта (Cryo Scanning Electron Microscope S-4800 Hitachi) суреттері түсірілді. Сорбциялық қабілеті AAS Shimadzu 6200 атомдық-абсорбциялық спектрометрі және Radwag AS 220/X (Польша) тығыздықты өлшеуге арналған құрылғылары көмегімен жүргізілді.

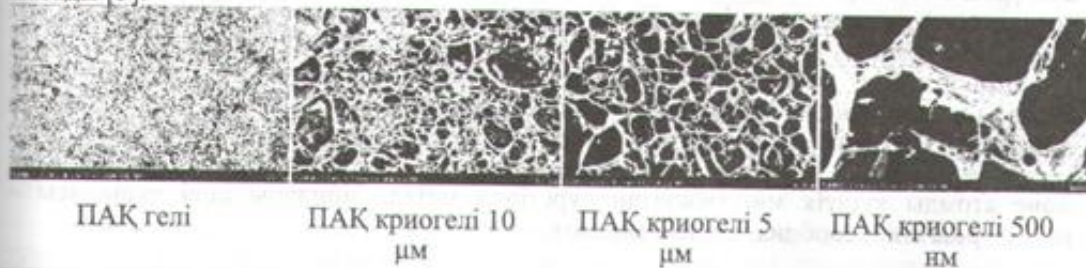
Зерттеу нәтижелерін талқылау. 1-суреттегі криотропты гель түзілудің жалпы сызбанұсқасында көрсетілгендей, криотропты гель түзілудің 1 – сатысында криогельдің бүкіл компоненттерін қосып араластырудан; 2 – сатысында қатыру арқылы қатырылған поликристаллдар алып; 3 – сатысында қайта еріту арқылы гетерофазды криогельдің гельді фазасының полимерлі торы мен макрокеуекті криогель аламыз.



1 – сурет. Криотропты гель түзілудің жалпы сызбанұсқасы

1 – полимерлі гель түзуші (ПАҚ); 2 – төменгі қосылыс (NaOH); 3 – еріткіш (су); 4 – инициатор (аммоний персульфат пен натрий метабисульфиті); 5 – еріткіштің қатырылған поликристалдары; 6 – қатпаған сұйық микрофаза (ҚСМФ); 7 – гетерофазды криогельдің гелді фазасының полимерлі торы; 8 – макрокеуектер.

ПАҚ 10 % криогелінің морфологиясын және құрылымын көру үшін сканерлеуші электрондық микроскоп (СЭМ) құрылғысымен әр түрлі өлшемде (мкм, нм) алынған суреттері түсірілді. Алдыңғы ғылыми жұмыстарда зерттелген ПАҚ негізіндегі гелмен [4] салыстырғанда ПАҚ криогелінің кеуектілігі жоғары екендігін көреміз. Зерттеу нәтижесінде, алынған мәліметтерден (2 - сурет) өлшемі шамамен 5-10 мкм болатын біркелкі микроқұрылымдық бірліктерден тұратынын байқаймыз. Бұл микроқұрылымдардың табиғатын түсіну үшін әдеби көздерге жүгінейік. Криогельдерде полимерлік тізбектердің өзара байланысуынан агрегаттар, мицеллалар, мультиплеттер, кристаллиттер сияқты микроқұрылымдар пайда болады. Бұл микроқұрылымдардың үлкендігі автордың көрсетуі бойынша 1-10нм аралығында жатады [5].



ПАҚ гелі

ПАҚ криогелі 10
μмПАҚ криогелі 5
μмПАҚ криогелі 500
нм

2- сурет. Сканерлеуші электрондық микроскопия суреттері

Криогельдің тығыздығы $1,4674 \text{ г/см}^3$ және шығымы 90 % көрсеткішті көрсетті. ПАҚ негізіндегі гелдің тығыздығымен $\rho = [4]$ салыстырғанда,

Криогельдердің маңызды қасиеттерінің бірі тепе-теңдік ісіну дәрежесі зерттелді (3 - сурет) [6]. ПАҚ негізіндегі криогельдің тепе – теңдік ісіну кинетикасы бойынша (3 – сурет, а) шамамен 1 тәулікте орнайды.

Синтезделіп алынған ПАҚ 10 % криогелінің ісінуіне сыртқы факторлардың әсері тексерілді [7]. 30 мин ішінде рН және температураға тәуелді ісінуі көрсетілген (3 - сурет). Қышқылдық ортадан негіздік ортаға өткенде ісінігінің күрт өсетінін және температура артқан сайын ісінігінің де артатынын байқауға болады. рН-қа тәуелділігі қышқылдық ортадан негіздік ортаға жеткенше диссоциациялану жақсы жүреді және иондық күш артады. Температураны көтерген сайын гидрофобтық әрекеттесулер арта түседі және температураны жоғарылатқан сайын молекулалық әрекеттесу арта түседі. Осы әрекеттесулердің нәтижесінде криогель жақсы ісінеді.



3 – сурет. ПАҚ 10 % криогелінің ісіну тәуелділігі

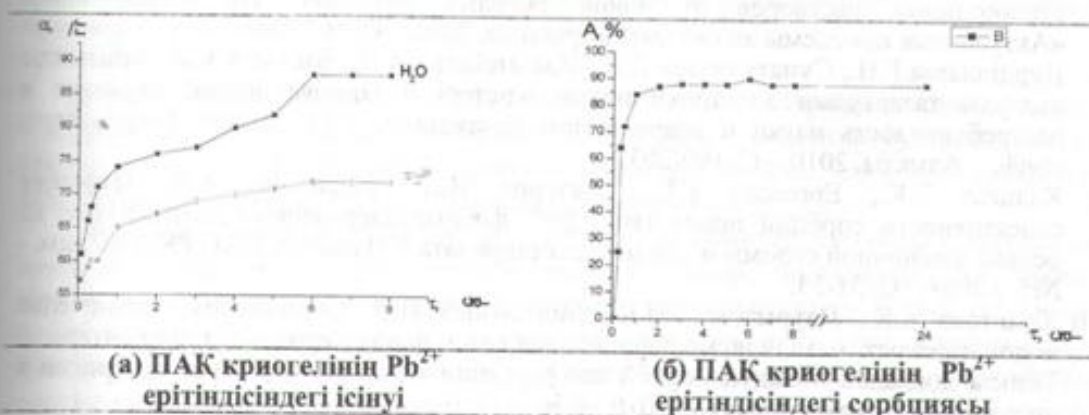
Композициялық гелдердің аса маңызды қасиеттерінің бірі – сорбция [8-10]. Криогельдердің соңғы жылдары полимерлі композициялық материалдар (ПКМ) бағытындағы зерттеулер өндірістік ағын суларды тазалауда қолданудың маңызы зор екенін көрсетіп отыр. Ауыр металдардың су түбіне жинақталған шөгінділері техногенді әсерлердің тасымалдаушысы болып табылады, ол су жинақтаушы аймақтың негізгі геохимиялық әсерін сипаттайды. Аталған өзекті мәселелерді шешу мақсатында ағынды суларды тазалаудың сорбциялық әдістерінің алатын орны ерекше. Соңғы кездері бұл мақсатта органикалық және бейорганикалық полимерлерді үйлестіру арқылы механикалық, физика-химиялық және сорбциялық қасиеттері анағұрлым жақсарған композициялық материалдарды қолданудың маңызы артып келеді. Сол себептен, алынған ПАҚ негізіндегі криогельдің сорбциялық қабілеті зерттелді.

Криогельдің металл молекулаларымен байланысқанына көз жеткізу үшін қорғасын нитратының ерітіндісінде сорбцияланған үлгісі оптикалық микроскопта және атомды күштік микроскопта түсірілді (4-сурет). Суретте байқағанымыздай, ауыр металл – қорғасын иондары криогельдің бетіне қонғанын оптикалық микроскоптан және атомды күштік микроскоптан суретінен металл иондары ішкі құрылысы – кеуектеріне еніп, сорбциялағанын көреміз.



4 - сурет. Полиакрил қышқылы және Pb^{2+} ерітіндісіндегі сорбция суреттері

Металл иондарын композициялық материалдарға енгізуде сорбцияның сандық көрсеткіштерін білудің маңызы зор. ПАҚ негізіндегі криогельге металл ионының сорбциялануының пайыздық мөлшері 5 - суретте келтірілген. Бұл суретте ПАҚ негізіндегі криогельдің суда және Pb^{2+} ерітіндісіндегі ісіну кинетикасы көрсетілген. Сумен салыстырғанда қорғасын тұзының ерітіндісіндегі ісінуінің төмен болу себебі, ПАҚ теріс зарядты, яғни ол металл ерітіндісімен электростатикалық байланысқандығын көрсетеді. Бұл сорбциялық қабілетінің жақсы көрсеткіші болады. Осылайша, қорғасын нитратының сорбциялану кинетикасын зерттеу нәтижелері бойынша бөлме температурасында сорбция мөлшері 6 сағатта 90 % дейін жеткен. Көріп тұрғанымыздай, ісінуі мен сорбциясы бір-бірімен тығыз байланысты. Ісінуі уақыт бойынша қаншалықты өссе, сорбциясы да сол байланыста өседі.



5 - сурет. ПАҚ криогелінің Pb^{2+} ерітіндісіндегі ісінуі мен сорбциясы

Қорытынды

Қорыта келсек, полиакрил қышқылы негізінде криогель алынды. Оның физика-химиялық қасиеттері: атомды күштік микроскоп, сканерлеуші электронды микроскоп және оптикалық микроскоп суреттері, тығыздығы, ісіну тепе-теңдігі бойынша зерттелді. ПАҚ криогелі кеуекті құрылымды, сондықтан оның ісіну дәрежесі жоғары. ПАҚ 10 % криогелінің сорбциялық қабілеті зерттеліп, оның жоғары көрсеткіш 90 % көрсететіні дәлелденді. Жүргізілген зерттеулер полиакрил қышқылы негізіндегі криогель ағынды суларды ауыр металл иондарынан тазалауда сорбент ретінде қолдануға болатынын көрсетеді.

Әдебиеттер тізімі

1. Филиппова И.Ю., Лысогорская Е.Н., Бачева А.В., Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // Тез.докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Москва, 2007. - № 4. – 490 с.
2. Yamauchi T., Kokufuta E., Osada Y. Offers an in-depth look at the properties, thermodynamic formation, structure, latest trends, and scientific application of bio and synthetic polymer gels // Polymer Gels Networks. - 1993. - № 1. – 247 p.

3. Gautier S.M., Phillippe P.E. Use of Poly Vinyl Alcohol (PVA) Cryogelation for Tissue Engineering: compositis, scaffold formation and cell Encapsulation // J. Blum, Anal. Lett. - 1994. - № 27. – 2055 p.
4. Беяева А.В., Бачева А.В., Оксенойт Е.С., Лысогорская Е.Н., Лозинский В.И., Филиппова И.Ю. Изучение криоструктурирования полимерных систем. Влияние скорости охлаждения водных растворов поливинилового спирта при их замораживании на физико-химические свойства и пористую морфологию криогелей, получающихся после оттаивания // Биоорг. химия. – 2005. - № 31. – 586 с.
5. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Криохимия. – М: Химия, 1978. – 295 с.
6. Никитина О.Г., Максимова В.Н., Булгакова Н.Г., Никитин Н.Е. Биоэстимация – новый метод контроля процесса очищения воды и его сравнение с биоиндикацией // Водные ресурсы. – 2009. –Т.36. -№4. –С. 475-480.
7. Нурдиллаева Р.Н., Басшов А.Б., Жылысбаева А.Н. Очистка сточных вод и отработанных растворов от ионов тяжелых металлов. Тр. Межд. конф. «Актуальные проблемы экологии», Караганда, 2003. –С. 167-169.
8. Нурдиллаева.Р.Н., Сунатуллаева Л.А., Жылысбаева А.Н., Басшова К.А. Ағызынды суларды тазартудың электрохимиялық әдістері // Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане. – Сб. статей Межд. науч. конф. – Алматы, 2010. –С. 199-203.
9. Калиева Б.К., Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Никитина А.И. Изучение селективности сорбции ионов Hg^{2+} , Pb^{2+} фосфорсодержащими катионитами на основе пшеничной соломы и глицидилметакрилата // Известия НАН РК, сер. хим. - №5. - 2008. –С. 31-33.
10. Хамитова К.К., Наурызбаев М.К., Могильный В.В. Сорбционные извлечение ионов тяжелых металлов модифицированными нанокристаллическими сорбентами // Тезисы докладов Международной конференции «Коллоиды и нанотехнологии в индустрии» Алматы: КазНТУ, 2010. –25с.

ТҮЙІНДЕМЕ

Бұл жұмыста полиакрил қышқылы (ПАК) негізінде оңтайлы жағдайларды таңдай отырып криогель алу әдістері зерттелді. $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада 24 сағат бойы радикалды полимерлеу арқылы ПАК криогелі алынды. Алынған криогель ағын суларды ауыр металл иондарынан тазартуда өте жақсы сорбциялық көрсеткіш 3 сағатта 90 % көрсетті.

АННОТАЦИЯ

В этой работе были исследованы оптимальные условия для получения криогеля на основе полиакриловой кислоты (ПАК). Криогель на основе ПАК был получен методом радикальной полимеризации при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ температуры в течение 24 часов. Полученный криогель показал очень хорошие показатели сорбции 90 % в течение 3 часов при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов.

ANNOTATION

In this work optimum conditions for receiving cryogel on the basis of polyacrylic acid (PAK) were investigated. Cryogel on the basis of PAK was received by a method of radical polymerization at the temperature of $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ within 24 hours. The received cryogel showed very good sorption indicators of 90% within 3 hours of sewage treatment from ions of heavy metals.