

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 94 – 99

OBTAINING COMPOSITE CRYOSORBENTS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL-BENTONITE CLAY AND ANALYZING THEIR PROPERTIES

A. M. Bektursynova, R. S. Iminova, Sh. N. Zhumagalieva, M. K. Beysebekov

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: mysterious_miss@mail.ru

Keywords: cryogel, polyvinyl alcohol, bentonite clay, sorbent.

Abstract. In this study it was synthesized cryogels based on polyvinyl alcohol and bentonite clay, and also investigated the physicochemical properties. There were considered the special properties of the gels treated cryogenically. There were chosen the optimal synthesis conditions. The formation was carried out at a temperature of -20 °C and 24 hours. The morphological structure of the obtained samples were analyzed and studied using scanning electron microscopy and atomic force microscopy. There was noticed the formation of equally spaced clay platelets of macroporous composite cryogels in the polymer matrix. There were showed the formation of complex clay-polymer by intermolecular hydrogen bonding components cryogel by IR spectroscopy. There were physicochemical properties of the cryogels. It was found that the components of cryogel form the structure by hydrogen and hydrophobic interaction. Also there were determined the ability of swelling cryogels. The swelling took place in water, electrolyte and surfactant. As a result, the swelling of gels in the surfactant and the electrolyte was less than the swelling in water. So there were considered internal and external factors affecting to the properties of cryogels.

ӘОЖ 543.544-414

ПОЛИВИНИЛ СПИРТІ-БЕНТОНИТ САЗЫ НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ КРИОГЕЛЬДЕРДІ АЛУ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

А. М. Бектұрсынова, Р. С. Иминова, Б. М. Құдайбергенова, М. Қ. Бейсебеков

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: криогель, ПВС, бентонит сазы, сорбент.

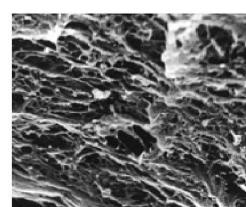
Аннотация. Жұмыс поливинил спирті мен бентонит сазы негізінде криогельдер алу және олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге арналған. Криогенді өндөлген гельдердің айырықша қасиеттері қарастырылды. Синтездің оңтайлы шарттары таңдалынып алынды. Түзілу үрдісі -20 °C температурада 24 сағатта жүргізілді. Алынған үлгілердің морфологиялық құрылымы сканерлеуші-электрондық микроскопия мен атомдық-күштік микроскопия әдістерімен зерттелді. Нәтижесінде полимерлі матрицада саз пластинкалары біркелкі тараған мақроекеукті композициялық криогель түзілгені байқалды. ИК-спектроскопия көмегімен криогель компоненттерінің өзара молекулааралық сутектік байланыстар арқылы саз-полимер комплексі түзілетіні дәлелденді. Алынған гельдердің физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Онда криогель құрамдастары өзара сутектік және гидрофобтық әрекеттесулер арқылы құрылым түзетіні анықталды. Сонымен қатар криогельдердің ісіну кабілеті зерттелді. Исіну су, электролит, ББЗ ерітінділерінде жүргізілді. Нәтижесінде гельдердің электролит, ББЗ ерітіндісіндеғі ісінуі судағымен салыстырғанда төмендеу болып шықты. Осылайша криогельдерге ішкі және сыртқы факторлардың әсері қарастырылды.

Қазіргі кезде өздігінен құрылым түзгіш полимерлер негізіндегі криогельдер көпте зерттеліп, қолдану аймағы кеңеюде. Криогельдер материалының тұрақтылығымен, механикалық беріктілігімен және дамыған макропоректі құрылымымен ерекшеленеді. Өздігінен құрылым түзу қабілеті мен биоўлесімділігі жоғару болғандықтан поливинил спирті (ПВС) криогель алуда көп қолданылады. Криогельдер – төмен температурада өздігінен құрылым түзетін макропоректі гельдер [1], олардың бастапқы ерітіндісінде болатын кіші молекулалық қосылыстың негізгі көлемінде қатуы нәтижесінде түзілген кристалдардың еруінен кеуектер пайда болады. Криогельдердің тағы бір артықшылығы өте жоғары дамыған кеуектер жүйесінің болуы. Кеуектелген құрылымы криогельді сорбенттер ретінде қолдануға мүмкіндік береді. Соңғы жылдары зерттеушілердің назарын аударып жүрген, қарқынды даму үстіндегі бағыттардың бірі композициялық материалдар алу. Осыған орай бұл жұмыста осындай композициялық жүйе ретінде Маңырақ жерінің бентонит сазы мен поливинил спирті негізіндегі криогельдер алыну көзделіп отыр [2]. Криотропты гель түзілу әдісімен поливинил спирті мен бентонит сазы (ПВС-БС) негізіндегі жүйе - 20 °C температурада 24 сағатқа мұздатылды. Алынған мұзды криогель еріген соң тұрақты массаға келгенше вакуумдық пеште 40-50 °C кептіріліп, физикалық тігілген криогельдер синтезделді. Бастапқы ерітінділерінің концентрациясы 13 %, 15 %, 17 %, ал жүйе құрамдастарының катынастары (1:1), (2:1), (3:1), (5:1) болатын криогель үлгілері алынды. Жұмыс барысында әр түрлі зерттеу әдістерінің көмегімен ПВС пен БС арасындағы әрекеттесу табиғаты қарастырылды. Алынған криогельдердің морфологиялық және құрылымдық ерекшеліктерін көрсету үшін сканерлеуші электрондық микроскопия Hitachi S-4800 (Германия, Потсдам), атомдық-күштік микроскопия, оптикалық микроскопия, ИК-спектроскопия қолданылса, физика-химиялық қасиеттерін анықтау үшін балқу температурасы, тығыздығы, ісіну дәрежесі зерттелді.

ПВС-БС криогельдерінің морфологиялық құрылымын зерттеу. Сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісімен зерттеу нәтижесінде ПВС-БС комплексінің өлшемі шамамен 1-3 μm болатын біркелкі, кеуекті әрі біртекті микрокұрылымдық бірліктерден тұратын криогель түзетіні анықталды (1-сурет). ПВС-БС негізіндегі криогельдер негізінен кристалиттерден құралған. Ал атомдық-күштік микроскопия (АКМ) әдісімен зерттегендеге (2-сурет) криогель бетінде созылмалы кедір-бұздырылған кеуектер саны азайған гель фазалы аймақтар пайда болды. Бұл мұздатуға дейінгі суспензия құрамындағы БС кристалиттерінің кеуектер көлемін толтырып, кеуек саны азайған ПВС-БС криогельдерінің құрылымын деформацияға ұшыратады. Бұл полимерлі криогельдердің сорбциялық қабілеттерінің төмендеуіне себепкер болуы мүмкін. Бірақ, кеуектегі БС-ның қабатты бөлшектері керісінше төмен молекулалы заттарды өзінің табиғи адсорбциялық белсенділігіне байланысты оңай сорбциялайтынын болжауға болады. Оптикалық микроскоп

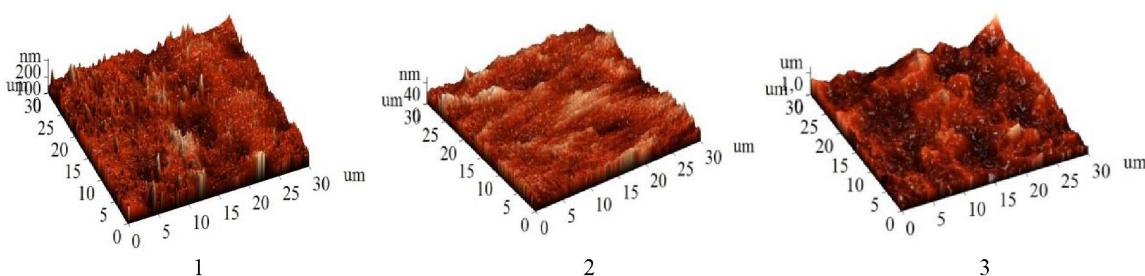


1

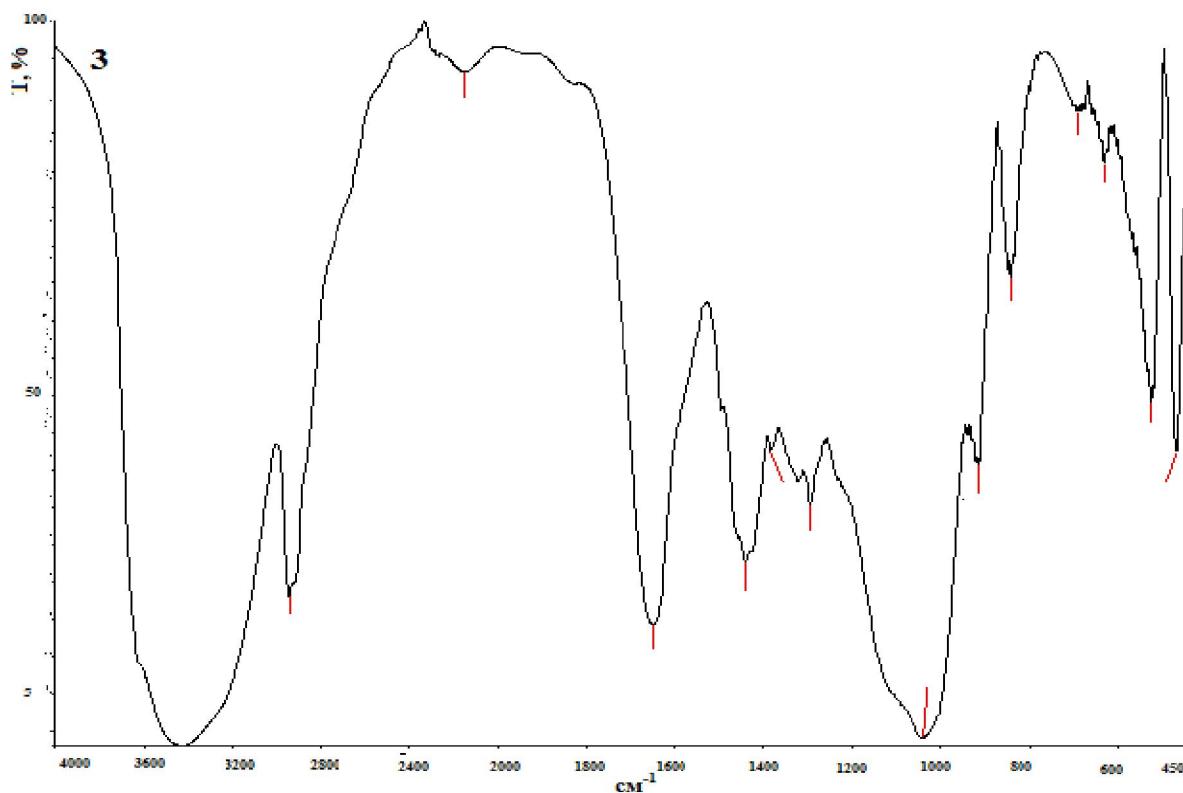


2

1-сурет – Таза БС (1) пен ПВС-БС (2) криогелінің СЭМ суреттері



2-сурет – Таза БС (1), ПВС (2) және ПВС-БС (3) криогелінің АКМ суреттері



3-сурет – ПВС-БС композициясының ИК-спектрі

қондырғысы арқылы қриогельдердің беттік қабаттарының әртүрлі форматтағы кескіндері түсірілді. Зерттеу нәтижелері бойынша БС пен ПВС-нің негізінде біртекті және кедір-бұдырлы қриогель түзілгені байқалды. Алынған композиттердің әрекеттесу табигатын зерттеу мақсатында түсірілген ИК-спектрі саз-полимер комплексінің молекулааралық сутектік байланыстар арқылы түзілетінін көрсетті (3-сурет).

ПВС негізіндегі қриогельдер термотұрақтылық пен механикалық беріктілікпен ерекшеленеді [4]. Осы қасиеттерін бағалауда алынған композиттердің балқу температуrases мен тығыздықтары анықталды. Зерттеу нәтижелері 1-кестеде көрсетілген. Келтірілген мәліметтерден ПВС-БС қриогельдерінің тығыздығы полимер концентрациясы артқан сайын жоғарылайтыны байқалды. Бұл құбылыстың себебін сутектік байланыстар есебінен тізбектің тігілу жиілігі артуымен түсіндіруге болады. Яғни, қриоөндеу жағдайында полимер мөлшері өскен сайын құрылым тұзу қабілеті де жоғарылап, гель тығыздалып, қаттылығы артады. Полимер концентрациясының өсуінен композиттің кеуектілігі артып, макрокеуекті қриогель түзіледі. Қриогельдердің балқу температураларын анықтау кезінде де полимер концентрациясы артқан сайын балқу температуrases жоғарылайтыны байқалды. Сонымен қатар осыған дейін зерттелген ПВС физикалық гельдерінің балқу температурасымен ($30-40^{\circ}\text{C}$) салыстырғанда қриогельдердің балқу температуrases ($75-83^{\circ}\text{C}$) айтарлықтай жоғары болады.

Полимер-саз гельді материалдарын сипаттайтын аса маңызды қасиеттердің бірі – ісіну қабілеті. Бұл жұмыста ПВС-БС қриогельдері сорбенттер ретінде қолдану мақсатында алынғандықтан, олардың сорбциялық қасиетін іске асыруда ісіну қабілеті маңызды. Сол себептен тепе-тендікті ісіну әдісімен қриогельдердің ісіну кинетикасы суда және электролитте зерттелді. Алынған 13, 15 және 17 % полимерлік қриогельдердің судағы ісіну дәрежесі жүйенің пайыздық мөлшері жоғарылаған сайын кемітіні анықталды. Бұл қриогельдер концентрациясы жоғарылаған сайын тығыз байланысып, гельдің суды сініруінің қындауымен түсіндіріледі. Зерттеу нәтижелері бойынша байқалатын заңдылық: полимерлік композицияның құрамындағы полимер мөлшерінің көбеюі ісіну қабілетінің артуына әкеледі. Мысалы, [1:1] қатынасқа қарағанда [5:1]-н ісіну дәрежесі жоғары. Яғни, ПВС мөлшері неғұрлым артса, соғұрлым қриогельдің құрылым тұзу қабілеттері

1-кесте – ПВС-БС криогельдерінің балқу температураалары мен тығыздықтары ($t = -20^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{крио}} = 24$ сағат)

[ПВС-БС], %	ПВС:БС	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$t_{\text{балқу}}, ^{\circ}\text{C}$	$\alpha^*, \text{г}/\text{г}$
13	1:1	1,3143	$75,6 \pm 1$	3,285
	2:1	1,3377		3,503
	3:1	1,3484		3,736
	5:1	1,3607		3,912
15	1:1	1,3735	78 ± 1	1,785
	2:1	1,3898		2,33
	3:1	1,4046		2,765
	5:1	1,4240		3,375
17	1:1	1,4540	81 ± 1	1,433
	2:1	1,4798		1,73
	3:1	1,5053		2,103
	5:1	1,5332		2,329

α^* – суда 24 сағаттағы ісіну дәрежесі.

артып, нәтижесінде жоғары кеуекті құрылымды полимерлік композиция түзіледі деуге болады. Нәтижесінде кеуектің артуынан сұйықтықты өз бойына сініру қабілеті де жоғарылайды.

ПВС-БС негізіндегі композиттердің электролит ерітіндісінде ($0,15 \text{ M NaCl}$) ісіну қасиеттері сумен салыстырғанда тәмендеу болып шықты (1-сурет). Бұл нәтижелерді әдеби мәліметтермен [4] сәйкестендіруге болады: электролиттің әсеріне құрамында монтмориллонит бар саздар сезімтал болып келеді, яғни олардың ісіну дәрежесі концентрацияға және электролит катионының табигатына байланысты 7 есеге дейін азаяды. Бұл нәтиже, бір жағынан, теріс зарядталған саз пластиникаларының есебінен бейионогенді полимер ПВС-нің полиэлектролиттік қасиетке ие болғанын айғақтайды [5].

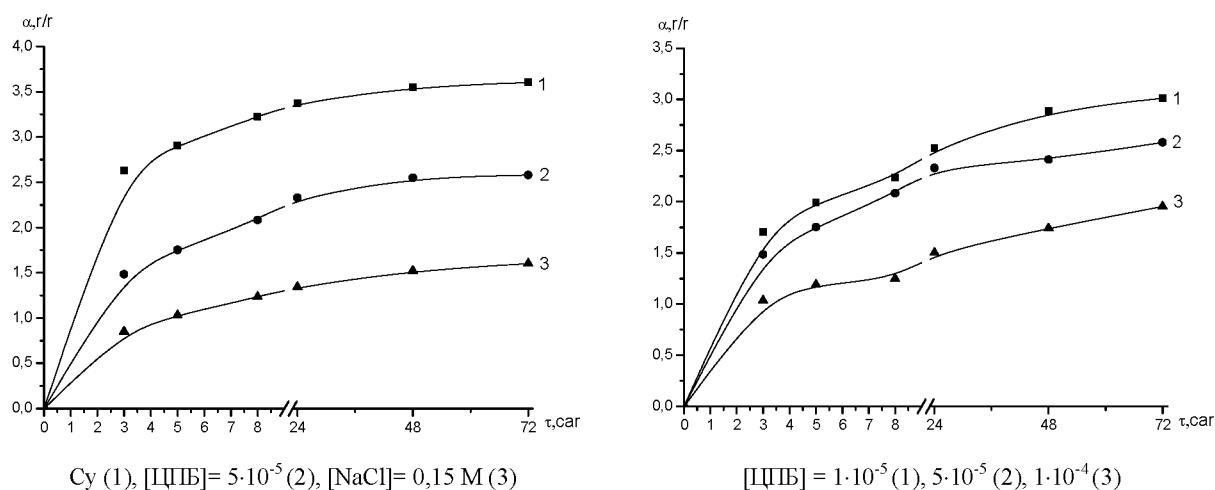
Макроекеукті гельді материалдар сыртқы факторлар әсерінің кең аймағында қасиеттерін сактап, көптеген орта жағдайларында биологиялық ыдырауына байланысты перспективті болып келеді [6]. Бұл мақсатта алынған криогельдердің сезімталдығын бақылауда олардың ісінгіштігінің ортасын pH-ы мен температурага тәуелділігі зерттелді. Соған байланысты, сыртқы ерітіндінің температурасын $25, 40, 60^{\circ}\text{C}$ етіп, ал pH мәндерін 1-12 дейін өзгертип, композициялық гельдердің ісіну тепе-тәндігіне әсері анықталды. 2-кестеден температураның жоғарылауы криогельдердің ісінуіне тұра пропорционал екендігі байқалады. Қалыпты температурамен салыстырғанда температураның өсуі криогельдердің ісіну қабілетінің жалпы артуына әкеліп тұр. Себебі біріншіден, температураның артуынан молекулаарлық сутектік байланыстардың үзілүі суда ісінуінде жоғарылауына әкеледі. Екіншіден, еріткіштің термодинамикалық сапасы артып, оның диффузиялық коэффиценті жоғарылауынан да ісіну қабілеті өседі. Ал ортасын pH-ы ПВС криогелінің ісінгіштік қасиетіне айтарлықтай әсер етпеді, себебі ПВС бейионогенді полимер болғандықтан, орта pH-ның кең интервалында оның диссоциациялану дәрежесі тәмен болады [7].

Беттік белсенді заттардың сорбенттері ретінде қолдану мақсатында алынған ПВС-БС криогельдерінің ЦПБ ерітінділеріндегі ісіну қасиеттері зерттелді. Бұл мақсатта $1 \cdot 10^{-4}, 1 \cdot 10^{-5}, 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л концентрациясындағы ЦПБ ерітінділері алынған. 3-суреттен көрініп тұрғандай, ПВС-БС криогелінің ЦПБ ерітінділеріндегі ісіну дәрежесі судағы ісінгіштігіне қарағанда әлдеқайда тәмен.

2-кесте – 17 % ПВС пен ПВС-БС криогельдерінің ісіну дәрежелерінің температурага тәуелділігі. Исіну уақыты 6 сағат

Гель үлгілері	t, °C		
	25	40	60
Таза ПВС	1,42	2,16	2,86
ПВС-БС 1:1	1,71	2,65	3,07
ПВС-БС 5:1	2,31	2,26	3,71

Композициялық криогельдің БАЗ ерітіндісінде жиырылуы гель мен ЦПБ арасындағы электростатикалық және гидрофобты құштер есебінен комплекс түзілуінен болуы мүмкін. Криогельдердің ісіну кинетикасын зерттеуде байқалатын заңдылық, ЦПБ концентрациясының артуымен, ал криогель ерітіндісінің концентрациясының жоғарлауымен ісіну дөрежесі төмендеді (4-сурет). Ишкі және сыртқы факторлардың өзгеруі жағдайында жүргізілген тепе-тендік ісіну нәтижелерін қорыта келе, композиция компоненттері сутектік байланыс пен гидрофобтық әрекеттесулермен байланысады деуге болады.



4-сурет – 15% ПВС-БС криогелінің ісіну кинетикасы

Қорытынды. Поливинил спирті мен бентонит сазы негізінде физикалық криогельдер синтезделді. Синтездің онтайлы шарттары ретінде -20°C температурада 24 сағат деп таңдалынып алынды. ПВС-БС негізіндегі криогельдердің морфологиялық құрылышы сканерлеуші-электрондық микроскопия мен атомдық-құштік микроскопия әдістерімен зерттелді. Түсірілген суреттерге негізделе отырып, криоөндеу нәтижесінде полимерлі матрица да саз пластинкалары біркелкі тараған мақрекеуекті композициялық криогель түзілгенін айтуға болады. Синтезделген криогельдердің физика-химиялық қасиеттері зерттелді. ИК-спектроскопия көмегімен криогель компоненттерінің өзара молекулааралық сутектік байланыстар арқылы саз-полимер комплексін түзетіні дәлелденді. Композиция құрамында ПВС-тің мөлшері артқан сайын композицияның біркелкі микропоралымы қалыптасатыны анықталды. Ишкі және сыртқы факторлардың өзгеруі жағдайында жүргізілген тепе-тендік ісіну нәтижелерін қорыта келе, композиция компоненттері сутектік байланыс пен гидрофобтық әрекеттесулермен байланысады деуге болады. Жоғарыда зерттелген криогельдің барлық қасиеттерін ескере отырып, алдағы уақытта қолдану аясы кен деуге болады. Сорбент ретінде табиғи минералдарды қолдану арқылы бірнеше мәселелерді шешуге болады. Осылайша, экономикалық қол жетімді ері биологиялық усыз алынған криогельдер ағынды суларды тазалауда тиімді құрал бола алады.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Анциферов В.Н. Бездумный Ф.Ф. Белянчиков Л.Н. Новые материалы под ред. Карабасова; Министерство образования РФ. – М.: МИСИК, 2002. – 736 с.
- [2] Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и применение: Дис. ... док. хим. наук. ИНЭОС РАН. – М., 1994. – 82 с.
- [3] Бейсебеков М.К. Иммобилизация лекарственных препаратов. – Алматы, 2011. – С. 79-92
- [4] Савина И.Н. Наполненные криогели поливинилового спирта: получение, влияние свойств дисперсной фазы, применение: Дис. ... кан. хим. наук. – М., 2003. – 156 с.
- [5] Бейсебеков М.К., Эбілов Ж.Ә. Дәрілік заттардың полимерлік түнінділары. – Алматы, 2004. – 250 б.
- [6] Физико-химические свойства криогелей поливинилового спирта и особенности их макропористой морфологии // Коллоидн. журн. – 2007. – № 69 (6). – С. 798-816.

[7] Лозинский В.И., Дамшкан Л.Г., Шаскольский Б.Л., Бабушкина Т.А., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. Изучение криоструктурирования полимерных систем.

REFERENCES

- [1] Ansiferov V.N., Bezdudniy F.F., Belyanchikov L.N., New materials by Karabasova; 2002, -736 p.
- [2] V.I. Lozinski. Kriogeli on a basis of natural and synthetic polymers: receiving, properties and areas of application // 7 - Achievements of chemistry. - 71 (6). - 2002. - P. 559-58.
- [3] М.К. Бейсебеков. Immobilization of medicines, Almaty, 2011. – P. 79-92
- [4] Savina I.N. Filled polyvinyl alcohol's cryogels: obtaining, influence of properties of disperse phase, using. –Moscow, 2003. -156 p.
- [5] Beisebekov M.M., Abilov Zh.A. Polimer derivatives of medical substances. –Almaty, 2004.-250 p.
- [6] Physical chemical properties of cryogels of polyvinyl alcohol and features their macroporous morphology. Colloidal journal №69, -2007. -798-816 p.
- [7] Lozinskiy V.I., Damshcaln L.G., Shaskolskiy B.L., Babushkina T.A., Kurochkin I.N. Studying of cryo structuring of polymer systems.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА-БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

А. М. Бектурсынова, Р. С. Иминова, Б. М. Кудайбергенова, М. К. Бейсебеков

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: криогель, ПВС, бентонитовая глина, сорбент.

Аннотация. В работе синтезированы криогели на основе поливинилового спирта и бентонитовой глины, а так же исследованы физико-химические свойства. Рассмотрены особые свойства гелей, обработанные криогенным способом. Были выбраны оптимальные условия синтеза. Процесс образования проводился при -20°C температуре и 24 часов. Морфологические структуры полученных образцов были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. По результатам замечено образование одинаково расположенных пластинок глины макропористых композиционных криогелей в полимерной матрице. С помощью ИК-спектроскопии выявлено образование комплекса глина-полимер в результате межмолекулярных водородных связей компонентов криогеля. Исследованы физико-химические свойства полученных криогелей. Выяснилось, что составляющие криогеля образуют структуру при помощи водородных и гидрофобных взаимодействий. Также определены способности набухания криогелей. Набухание проводилось в воде, электролите и ПАВ. В результате набухания гелей в ПАВ и электролите оказалось меньше по сравнению набухания в воде. Так были рассмотрены внутренние и внешние факторы, влияющие на свойства криогелей.

Поступила 03.12.2015г.