

Дәріс 1

Беттік-активті заттар.

Беттік-активті заттардың негізгі сипаттамалары

Дәрістің жоспары:

Беттік-активті заттар анықтамасы

Беттік-активті заттар ерекшелігі

Беттік-активті заттар жіктелуі

Дәрістің мақсаты:

Студенттерге беттік-активті заттардың (БАЗ) табиғаты, химиялық құрылымы мен физика-химиялық қасиеттері туралы түсінік беру, олардың иондық және иондық емес түрлерінің ерекшеліктерін айқындау.

Беттік-активті заттар (БАЗ) деп фазалар шекарасында адсорбцияланып, осы шекараның беттік керілуін (σ) төмендететін заттарды атайды.

Беттік-активті заттардың құрылымы дифильді болады, яғни олардың молекулалары полярлы және полярлы емес бөліктерден тұрады. Полярлы бөліктер жақсы гидраттанатын, дипольдік моменті жоғары топтардан, алполярлы емес бөліктер көп жағдайда әр түрлі көмірсутек радикалдар немесе олардың туындыларынан құралады.

Жалпы жағдайда молекуласында гидрофильді және гидрофобты бөлшектері бар кез келген химиялық қосылыс беттік-активті болу керек. Бірақ олардың тек кейбіреулері ғана практикада эффективті көбік түзгіш, жуғыш заттар, эмульсиялар мен көбіктердің тұрақтандырғышы бола алады.

Беттік-активті заттардың қолданылуының күннен-күнге өсуіне байланысты ғылымның әртүрлі саласында және технологияда олардың физика-химиялық қасиеттерінің зерттеу қажеттілігі айқындалып келеді.

Осыған орай беттік-активті заттарды басқа заттардан мына қасиеттері бойынша ерекшелеуге болады:

1. Бөлу шекарасында адсорбциялану және бағытталу нәтижесінде сұйытылған ерітінділерде беттік және фазааралық керілуді төмендетуге қабілеттілігі;

2. Ерітінділерде молекулалық күйдегі максималды мүмкін концентрациясы шамасының төмендігі;

3. Критикалық мицелла түзу концентрациясы (КМТК) деген белгілі бір концентрациядан асқанда жүйенің еркін энергиясы төмендеуінің нәтижесінде мицеллалар түзуі;

4. Мицеллалар ішінде кейбір суда ерімейтін заттардың солюбилизациялануы.

Бірақ БАЗ-дардың физика-химиялық қасиеттерін сөз етуден бұрын олардың классификациясына тоқталған жөн.

БАЗ-дарды бірнеше көрсеткіштер бойынша жіктейді, олардың негізгілері:

- полярлы және полярлы емес еріткіштердегі ерігіштігі;
- судағы диссоциациясы;
- молекулалық массасы;
- ерітіндіде агрегацияға бейімділігі;
- шығу тегі (синтетикалық немесе табиғи);
- әрекет етуінің физика-химиялық механизмдері;
- биологиялық ыдырағыштығы.

Негізгі жіктелуі судағы диссоциациясы бойынша бірнеше топтарға жіктеледі: ионды және ионды емес беттік активті заттар.

Полярлы және полярлы емес сұйықтықта ерігіштігі бойынша жіктелуі:

- Суда ериді, полярлы емес сұйықтықта ерімейді;
- Суда ерімейді, полярлы емес сұйықтықта ериді;
- Суда да, полярлы емес сұйықтықта да ериді.

Су кермектілігіне қатысты БАЗ сезімталдығы мына қатар бойынша өзгереді:

Карбоксилаттар > фосфаттар > сульфаттар, сульфонаттар

Молекулалық массасы бойынша **жоғары және төмен молекулалық** деп бөлінеді.

Шығу тегі бойынша **табиғи және синтетикалық** деп бөлінеді.

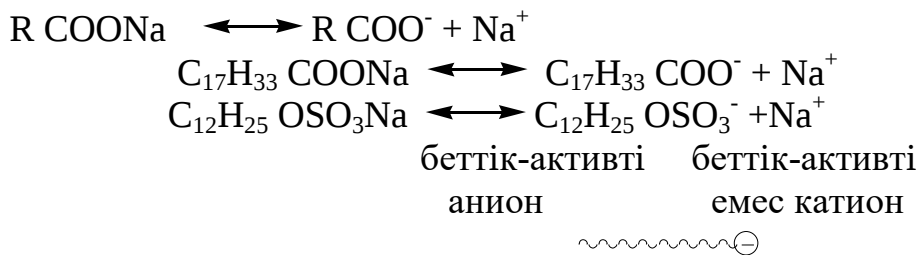
Мицелла түзгіштігі бойынша **мицелла түзетін және мицелла түзбейтін** болып бөлінеді.

Биоыдырағыштығы бойынша **биоыдырайтын және биоыдырамайтын** болып бөлінеді.

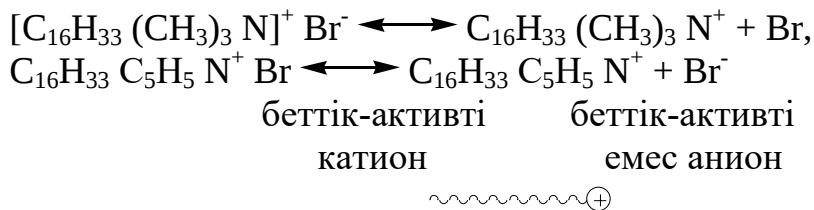
Фазааралық қабаттағы **физика-химиялық ықпалы** бойынша:

- Жұқтырғыштар мен көбік түзгіштер;
- Диспергаторлар;
- Тұрақтандырғыштар;
- Жуғыш заттар деп бөлінеді.

Иондық беттік активті заттар **анионактивті, катионактивті және амфотерлі** болып бөлінеді. Анионактивті БАЗ-дар, аталуына сәйкес, суда беттік активті анионға және металл (немесе сутек) иондарына ыдырайды, мысалы:

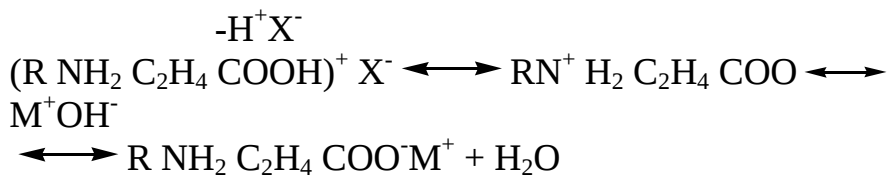


Катионактивті БАЗ-дар, өз кезегінде, су ерітінділерінде беттік-активті катионға диссоциацияланады, мысалы, төртіншілік аммоний негіздерінің тұздары:



Амфотерлік БАЗ-дар қышқылдық және негіздік қасиеттерге ие заттар, мысалы, әртүрлі белоктар. Олар ортаның рН көрсеткішіне сәйкес оң немесе теріс зарядталады. рН мәні өзгергенде ортадағы H^+ - иондар концентрациясы біртіндеп өзгеруіне байланысты рН-тың белгілі бір мәнінде қарама қарсы зарядталған топтар саны теңеседі. Олардың өзара бейтарапталуының нәтижесінде заряднөлгетек болады, бұл жағдайға сәйкес рН мәнін изоэлектрлік нүкте (ИЭН) деп атайды (1- сурет).

Ортаның рН-ның амфотерлік БАЗ-дың иондануына әсерін былай көрсетуге болады:



M^+ – сілтілік металл ионы,
 X^- – анион.

Қорытынды:

Беттік-активті заттар (БАЗ) – бұл молекулалық құрылымында гидрофильді (суды сүйгіш) және гидрофобты (суды тебетін) бөліктері бар органикалық қосылыстар. Олар сұйықтықтар арасындағы беттік керілуді төмендету арқылы әртүрлі фазалардың өзара әрекеттесуін жеңілдетеді. БАЗ-дар жуғыш заттар, эмульгаторлар, көбіктендіргіштер және диспергаторлар ретінде кең қолданылады. Олардың басты ерекшелігі – төмен концентрацияда да үлкен физикалық-химиялық әсер етуі. БАЗ-дар иондық (аниондық, катиондық), бейиондық және амфотерлік болып жіктеледі.

Пысықтау сұрақтары:

1. Беттік-активті заттарға қандай анықтама беруге болады?
2. БАЗ молекуласының құрылымындағы қандай топтар олардың қасиетіне әсер етеді?
3. БАЗ-дың негізгі ерекшеліктері қандай?
4. БАЗ-дың қандай топтары бар және олар қандай белгісі бойынша жіктеледі?
5. Аниондық және катиондық БАЗ-дардың айырмашылығы неде?
6. Амфотерлік БАЗ дегеніміз не және олар қайда қолданылады?
7. БАЗ-дың беттік керілуге әсері қандай?
8. БАЗ-дың өнеркәсіп пен тұрмыстағы рөлі қандай? Амфолитті БАЗ дегеніміз не?

Дәріс 2

Беттік-активті заттардың негізгі топтары. Иондық беттік активті заттар

Дәрістің жоспары:

Беттік-активті заттардың негізгі топтары.

Катиондық және аниондық БАЗ-дар:

алыну жолдары шикізат көзі, қолданылуы, негізгі қасиеттері.

Амфотерлік БАЗ-дар.

Дәрістің мақсаты:

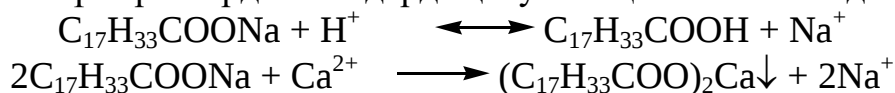
Студенттерге беттік-активті заттардың (БАЗ) негізгі топтарын таныстыру, олардың жіктелу ерекшеліктерін, алыну жолдарын, шикізат көздерін, химиялық және физикалық қасиеттерін, сондай-ақ қолданылу аясын түсіндіру. Атап айтқанда, катиондық, аниондық және амфотерлік БАЗ-дардың құрылымы мен әрекет ету механизмін салыстыра отырып, олардың өнеркәсіптегі және тұрмыстағы маңыздылығын ғылыми негізде талқылау.

Органикалық синтетикалық БАЗ-дардың негізгі топтары: алкилбензолсульфонаттар, алкилсульфаттар, олефинсульфонаттар, оксиэтилденген БАЗ-дар, блоксополимерлер, төртіншілік аммоний негіздері.

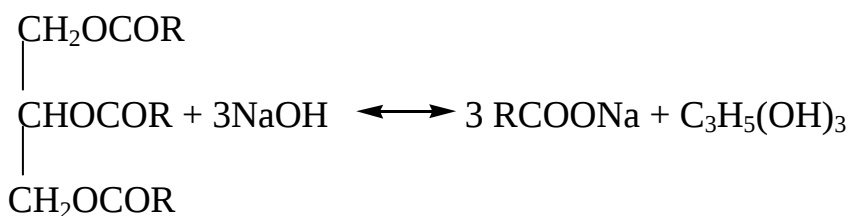
Аниондық БАЗ-дар суда диссоциацияланғанда үлкен көмірсутек радикалды анион түзеді.

1. **Карбон қышқылдарының тұздары (сабындар)** – кең тараған және жиі қолданылатын БАЗ өкілдері, жалпы формуласы RCOOMe , металл иондары ретінде қатты сабындарда натрий иондары, ал сұйық сабындарда калий (немесе аммоний) иондары болады. Олар алыну технологиясының жеңілдігімен және жоғары биобидырағыштығымен ерекшеленеді.

Карбон қышқылдарының сабындары жоғары жуғыш қасиетті тек сілтілік ортада көрсетеді. Қышқыл ортада олар аз еритін карбон қышқылдарын, ал кермек суда ерімейтін кальций және магний тұздарын түзетіндіктен бұл орталарда БАЗ-дардың жуғыш қабілеті төмендейді:



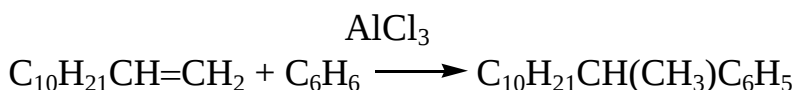
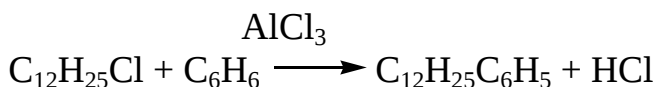
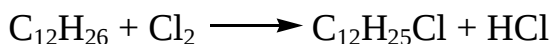
Бұл БАЗ-дарды алу үшін шикізат ретінде көп уақыт табиғи майларды пайдаланатын. Табиғи майлар – сілтімен әрекеттескенде сабын түзетін глицериннің және әртүрлі майлы қышқылдардың күрделі эфирлері:



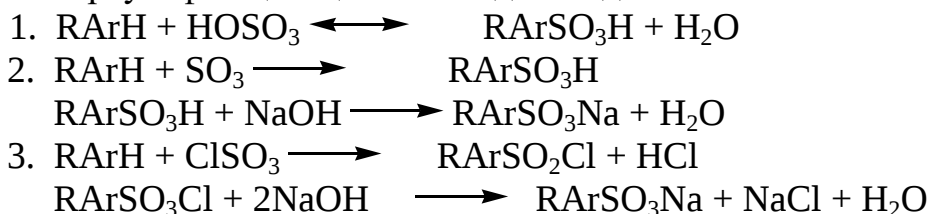
Сабын алуға мұндай құнды шикізаттың жұмсалуды молекула құрамына 10-20-көміртек атомы кіретін майлы қышқылдарды синтетикалық жолмен алу өндірісінің дамуын талап етті.

2. **Алкиларилсульфонаттар** RArSO_3Me (көп жағдайда алкилбензолсульфонаттар) – ароматтық сульфоқышқылдар тұздары. Олар синтетикалық БАЗ-дардың ішінде кең тарағаны және арзаны. Молекулаларында күшті қышқыл анионының болуы бұл БАЗ-дардың кез келген ортада (қышқыл, сілтілік және кермек суларда) жақсы диссоциациялануымен жуғыштық қасиетін қамтамасыз етеді.

Алкиларилсульфонаттарды бензолды хлоралкан немесе олефиндермен алкилдеп, шыққан өнімді сульфирлеу және нейтралдау арқылы алады. Хлоралкандарды алу үшін 8-14 көміртек атомды парафиндік көміртек фракцияларын хлорлау керек. Көміртек атомды олефиндік көмірсутектерді қатты парафиндерден термиялық крекинг жолымен алуға болады:



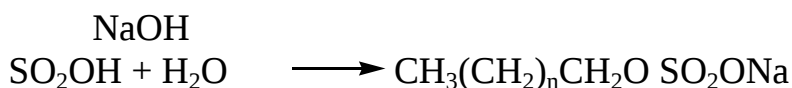
Алкилароматты көмірсутектерді сульфирлеу үшін олеум, күкірт оксиді немесе хлорсульфон қышқылын пайдаланады:



3. Алкилсульфаттар RArSO_3Me ($\text{R} - \text{C}_{10} - \text{C}_{18}$) – күкірт қышқылы эфирлерінің тұздары. Бұл топқа жататын БАЗ-дардың (3 қисық) экология тұрғысынан болашағы мол, бірақ олардың бағасы алкиларилсульфонаттардан жоғары.

Алыну жолдары:

1) спирттерді сульфозтерификациялап, шыққан өнімді нейтралдау:



4. Алкилсульфонаттар RSO_3Na – тез ыдырайтын және рН-ы мен кермектілігі әр түрлі суда жоғары жуғыш қабілетін сақтайтын БАЗ-дар.

Бұл заттар Еуропада "Мерзолят" деген техникалық атаумен екінші дүниежүзілік соғыс кезінде шығарылатын. Алкилсульфонаттар синтезінің классикалық әдісі алкилгалогенидтердің натрий (аммоний) сульфитімен әрекеттесуіне негізделді:

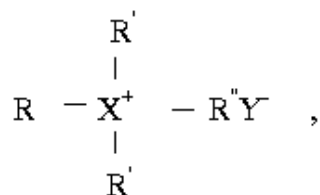


Амфолиттік беттік-активті заттар

Амфолиттік БАЗ-дар – молекуларында қышқылдық (карбоксил) және негіздік (көбінесе амин) топтары бар қосылыстар. Алкиламин карбон қышқылдарыөндірісте алғашқы рет 1950 жылы шығарылды. Бұл амфолиттің кең таралған түрі $\text{R NH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, мұндағы $n = 1 \div 4$, өзі құрамында

галогені бар карбон қышқылдарының майлы аминдермен әрекеттесуінің нәтижесінде түзіледі.

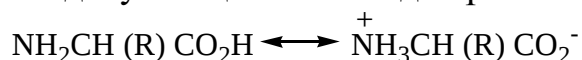
Алкилбетаиндердің молекулалары оң және теріс зарядталған атомдардан немесе топтардан құралады, яғни диполярлы ион болып келеді. Жалпы формуласы



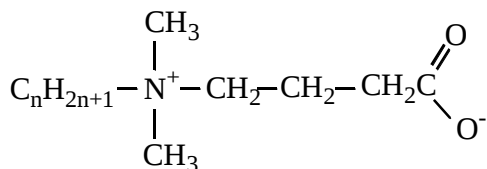
Мұндағы, R – C₁₈-C₂₀ – көмірсутектізбек; құрамында амидтік, аминдік, эфирлік және басқа функционал топтары болуы мүмкін; R' – C₁-C₃ аралығындағы қысқа көмірсутек радикал; R' – C₁-C₄ – көмірсутек радикал, құрамында гидроксидионы болуы мүмкін;

X⁺ – азот немесе фосфор; Y⁻ – -OSO₂⁻, -OSO₃⁻, -COO⁻ немесе OPO₃⁻.

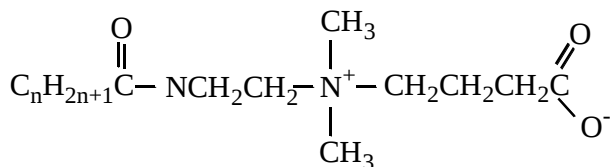
Бетаиндердің ерекшелігі – олардың молекула ішінде протон тасымалдануының нәтижесінде түзілетіндігінде:



Бетаиндер цвиттериондық БАЗ-дардың аса маңызды тобы болып келеді және алкилбетаин, амидоалкилбетаин және гетероциклдік бетаиндерге бөлінеді:



алкилбетаин



амидоалкилбетаин

Қорытынды:

Беттік-активті заттар (БАЗ) — фазалардың бөліну шекарасында адсорбцияланып, беттік керілуді төмендететін органикалық қосылыстар. Олар молекуласында полярлы (гидрофильді) және полярлы емес

(гидрофобты) бөліктерден тұрады, осы қасиеттерінің арқасында коллоидты жүйелердің тұрақтылығын қамтамасыз етеді. БАЗ екі негізгі топқа бөлінеді:

1. Иондық БАЗ — суда ерігенде иондарға ыдырайды. Оларға анионды, катионды және амфолитті БАЗ жатады.

2. Иондық емес БАЗ – иондарға ыдырамайды, бірақ суда еритін полярлы топтары бар (мысалы, спирттер, эфирлер).

Олардың адсорбциялық белсенділігі, гидрофильно-гидрофобтық балансы және критикалық мицелла түзілу концентрациясы сияқты сипаттамалары технологиялық процестерге тікелей әсер етеді.

Пысықтау сұрақтары:

9. Беттік-активті заттар дегеніміз не және олардың негізгі қызметі қандай?

10. БАЗ молекуласында қандай екі негізгі құрылымдық бөлім болады?

11. Иондық және иондық емес БАЗ арасындағы айырмашылық неде?

12. Анионды және катионды БАЗ-тың мысалдарын келтіріңіз.

13. БАЗ-тың беттік керілуге әсерін түсіндіріңіз.

14. БАЗ-тар қай салаларда қолданылады?

15. Иондық емес БАЗ-тың суда ерігіштігі қандай факторларға байланысты?

16. Амфолитті БАЗ дегеніміз не?

Дәріс 3

Иондық емес беттік активті заттар. Иондық емес беттік активті заттардың жалпы сипаттамасы

Дәрістің жоспары:

Иондық емес беттік активті заттар анықтамасы

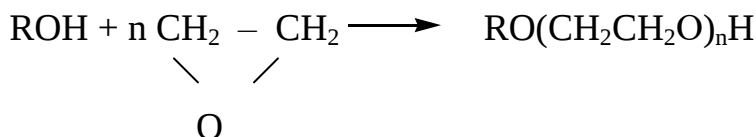
Иондық емес беттік активті заттардың негізгі топтары, алу технологиясы

Иондық емес беттік активті заттардың физика-химиялық қасиеттері

Дәрістің мақсаты:

Студенттерге иондық емес беттік-активті заттардың (БАЗ) анықтамасын, олардың негізгі топтарын, алыну технологиясын және физика-химиялық қасиеттерін түсіндіру. Иондық емес БАЗ-дардың құрылымы мен ерекшеліктерін ашу арқылы олардың қолдану салаларын және басқа БАЗ түрлерінен айырмашылығын көрсету. Сонымен қатар, өндірісте және тұрмыста кеңінен қолданылатын иондық емес БАЗ-дардың тиімділігі мен экологиялық маңызын ұғындыру.

Иондық емес беттік-активті заттар қышқылдық та, сілтілік те орталарда еритін, бірақ суда диссоциацияланбайтын заттар. Жалпы формуласы $R-X(CH_2CH_2O)_nH$, мұндағы R – алкил, ал X – оттегі, азот, күкірт атомы немесе $-COO^-$, $-CONH$, $-C_6H_4O-$ сияқты функционал тобы болуы мүмкін. Олар этилен оксидінің құрамында жылжымалы сутек атомы бар ұзын көмірсутек радикалды заттарға қосылуы нәтижесінде алынады:



Бұл қосылыстарды молекулаларының гидрофобтық бөлшегінің құрамына сәйкес 11 топқа бөледі, яғни олардың полигликольді кэфирлерін алуға пайдаланылған бастапқы заттарға байланысты:

1) Көп болып таралған иондық емес БАЗ – оксиэтилденген спирттер (ОС): $RO(CH_2CH_2O)_nH$,

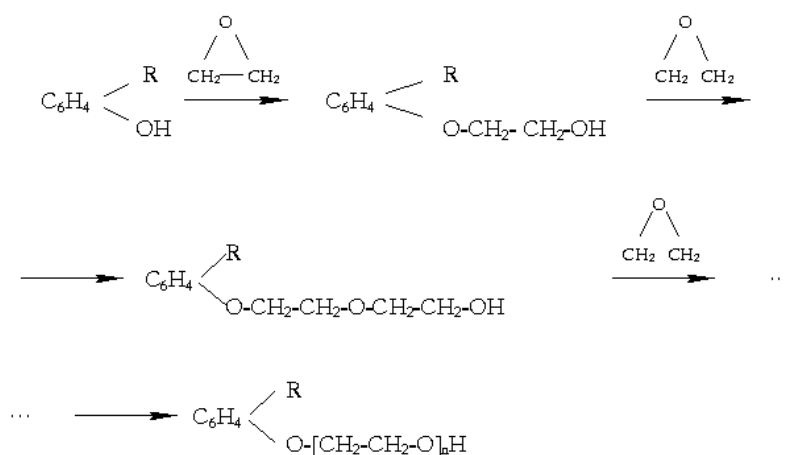
R – гидрофобтық радикал, ол сызықты немесе тармақталған, парафиндік немесе олефиндік, тіпті перфторланған болуы мүмкін;

n – этилен оксидінің саны.

2) Оксиэтилденген алкилфенолдар мен алкилнафтолдар (ОАФ) да жиі кездеседі: $RC_6H_4(CH_2CH_2O)_nH$, $RC_{10}H_8(CH_2CH_2O)_nH$,

$R - C_6 - C_{10}$ – тізбекті гидрофобтық радикал.

Этилен оксиді мен фенолдық әрекеттесуі нәтижесінде иондық емес БАЗ алынуы мына сызбанұсқа бойынша өтеді:

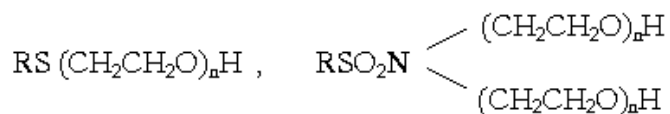


Сонымен қатар оксиэтилденген:

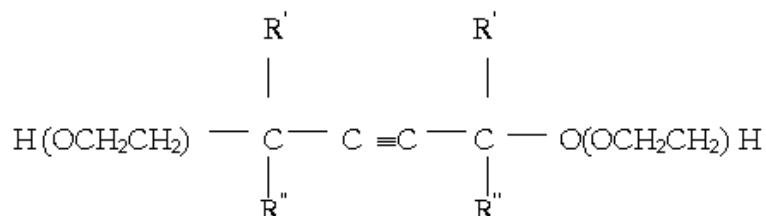
3) карбон қышқылдары $RCOO(CH_2CH_2O)_nH$;

4) аминдер, амидтер, имидазолиндар:

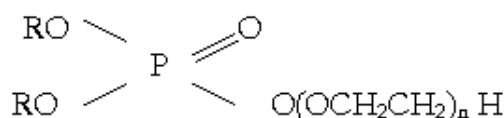
5) меркаптандар мен сульфамидтер:



6) алкилацетиленгликольдер:



7) фосфор қышқылының эфирлері:



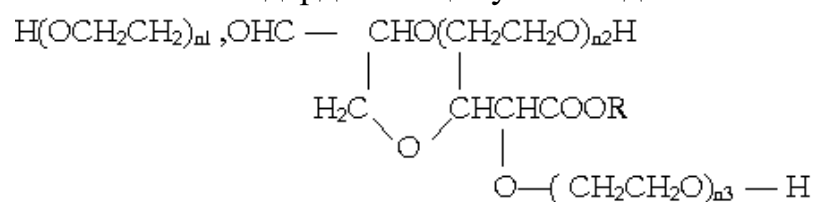
8) пентаэритрит эфирлері:



ионсыз БАЗ ретінде алынады.

9) Практикада қолданылуы бойынша болашағы зор иондық емес БАЗ-дар ретінде олардың келесі өкілдерін көрсетуге болады: этилен оксиді мен пропилен оксидінің блоксополимерлері – плурониктер $H(CH_2CH_2O)_x \cdot (C_3H_6O)_n(CH_2CH_2O)_yH$. Молекулалық массасы 2000÷20000, беттік-активтілігі полиоксипропилен (гидрофобты) және полиоксиэтилен (гидрофильді) тізбектері ұзындықтарының қатынасымен анықталады.

10) Глюкозидтердің ұзын тізбекті спирттермен, карбон қышқылы және этилен оксидімен конденсациясы нәтижесінде алынатын заттар. Бұл топқа этилен оксидінің сорбитан мен май қышқылының моноэфиріне қосылуынан алынатын “твиндерді” жатқызуға болады:



11) Кремнийорганикалық БАЗ-дар, мысалы, диметилполисилоксандардың аддукты $\text{Si}(\text{CH}_3)_3[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n(\text{CH}_3)_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$. Құрамында кремнийдің 2-3 атомы бар иондық емес БАЗ-дар беттік керілуге әсері бойынша оксиэтиленденген спирттерден күшті болып келеді, мәселен, силоксанды БАЗ-дардың $n=8$ жағдайында $0,1\%$ ерітінділерінің беттік керілуі $(22-23) \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

Иондық емес БАЗ-дардың жуғыштық қасиеті иондық БАЗ-дардан кем емес. Артықшылығы – қышқылдығы әр түрлі суда ерігіш.

Иондық емес беттік-активті заттарды қолданудың ыңғайлылығы мен тиімділігі

- оксиэтилен тізбегі ұзындығын өзгерту арқылы олардың қасиеттерін реттеу;

- олардың химиялық инерттілігінен басқа заттармен қоспада пайдалану мүмкіндігімен байланысты.

Сол себептен: тамақ, медицина, парфюмерия өндірістерінде қолданылады.

Қорытынды:

Иондық емес беттік-активті заттар (БАЗ) – құрамында зарядталған топтары жоқ, бірақ беткі керілуді төмендетуге қабілетті қосылыстар. Олар жұмсақ әрекет ететіндіктен, косметика, тұрмыстық химия, тағам және фармацевтика салаларында кеңінен қолданылады. Негізгі топтарына спирт этоксилаттары, сорбитан эфирлері, полисорбаттар және алкилполиглюкозидтер жатады. Бұл заттардың физика-химиялық қасиеттеріне олардың суда еруі, эмульгаторлық қабілеті, көбіктенуі және тұрақтылығы жатады. Экологиялық тұрғыда иондық емес БАЗ-дар биоыдырауға бейім және теріге тітіркендіргіш әсері төмен.

Пысықтау сұрақтары:

1. Иондық емес беттік активті заттарға анықтама беріңіз.
2. Иондық емес БАЗ-дар қандай негізгі топтарға бөлінеді?
3. Спирт этоксилаттары қандай шикізаттан алынады?
4. Полисорбаттар қай салада жиі қолданылады және не себепті?
5. Иондық емес БАЗ-дардың суда ерігіштік қасиетіне не әсер етеді?
6. Бұл заттардың көбіктену қабілетінің ерекшелігі қандай?
7. Иондық емес және иондық БАЗ-дарды салыстырыңыз.
8. Иондық емес БАЗ-дардың экологиялық артықшылықтары қандай?
9. Алу технологиясындағы негізгі кезеңдер қандай?
10. Физика-химиялық қасиеттер тұрғысынан бұл БАЗ-дар неге әмбебап болып саналады?

Дәріс 4

Беттік-активті заттардың биологиялық ыдырауы

Дәрістің жоспары:

Биоыдырағыш ұғымы

Биохимиялық әдіспен тазалау

Қоршаған ортаға әсері және экологиялық маңыздылығы

Шекті рауалы концентрация

Дәрістің мақсаты:

Студенттерге биоыдырағыш ұғымының мәнін түсіндіру, биохимиялық әдіспен тазалау процестерімен таныстыру, беттік-активті заттардың (БАЗ) қоршаған ортаға әсері мен экологиялық маңыздылығын түсіндіру. Сонымен қатар, шекті рауалы концентрация (ШРК) ұғымының маңызын ашу арқылы, табиғи ортадағы ластану деңгейін бағалаудың негізгі өлшемдерін меңгерту.

БАЗ-дардың өндірісінің масштабын анықтайтын көрсеткіштер: олардың бағасы, шикізат көзі және экологиялық залалсыздығы. Тензидтердің экологиялық залалсыздығы олардың концентрациясының еселеніп азаю уақытымен, яғни биологиялық ыдырағыштығымен сипатталады. Биоыдырағыш БАЗ-дарды алу проблемасы олардың табиғи су қоймаларының бетінде адсорбцияланып, оттегі алмасуын азайтып, әр түрлі организмдердің тіршілік ету жағдайын өзгертуімен байланысты. Бұл тұрғыдан әсіресе су бетінде БАЗ адсорбциясы нәтижесінде түзілетін тұрақты көбіктер қауіпті. Биологиялық ыдырау сызықты көмірсутек тізбекті БАЗ-дарда жылдам жүреді, ал ароматтық және тармақталған алифаттық радикалды, әсіресе онда төртіншілік көміртек атомы бар БАЗ-дар микроорганизмдердің әсеріне тұрақты болып келеді.

Суды биохимиялық әдіспен тазарту беттік-активті заттардың судағы бактериялар немесе басқа микроорганизмдер түзетін энзимдердің әсерінен тотығуына негізделеді. Биологиялық тазалау стансаларында энзимдер көзі болып белсенді лай саналады. Ағынды сулардағы органикалық қосылыстардың биохимиялық ыдырауы бойынша жүргізілген зерттеулер олардың 40%-ға жуығы көмірқышқыл газ бен суға айналатындығын, ал қалған 60% - микроорганизмдердің жасушалық материалы болып кететінін көрсетті.

БАЗ-тардың өндірісінің масштабын анықтайтын көрсеткіштер:

- олардың бағасы
- шикізат көзі
- экологиялық залалсыздығы.

Биоыдырағыш БАЗ-дарды алу мәселелері:

1 Олардың табиғи су қоймаларының бетінде адсорбцияланып, оттегі алмасуын азайтуымен;

2 Әр түрлі организмдердің тіршілік ету жағдайын өзгертуімен байланысты.

Биохимиялық тазалау дәрежесі көптеген жағдайларда белгілі мерзімде пайдаланылған оттегі мөлшері бойынша бағаланады.

Биохимиялық тотығу жылдамдығы және бұл процестің өнімі БАЗ-дарда әр түрлі болғандықтан, оларды осы белгілер бойынша үш буынға бөледі.

Бірінші буын – биоыдырамайтын немесе биоыдырғыштығы 80%-дан төмен БАЗ-дар. Бұл топқа тетрапропилбензолсульфонаттар, ал ионданбайтын БАЗ-дар ішінде – барлық оксиэтилденген алкилфенолдар жатады.

Екінші буын – биоыдырағыштығы 80%-дан артық, бірақ ыдырау нәтижесінде бейорганикалық заттарға айнамайтын БАЗ-дар. Бұл топқа сызықты алкилбензолсульфонаттар жатады.

Үшінші буын – толығымен биологиялық жолмен ыдырайтын заттар. БАЗ-дардың бұл буынына алкилсульфаттар, алкилсульфонаттар және олефинсульфонаттар жатады.

БАЗ-дардың ыдырау қарқындылығы олардың химиялық құрылымына байланысты.

Биологиялық ыдырағыштығы бойынша төмен тұратын БАЗ-дар : алкилбензолсульфонаттар. Олардың тотығыштығына алкил радикалының ұзындығы мен тармақтылығының әсері басымдау, ал фенил топтарының орналасу реттілігі бұл көрсеткішке соншалықты әсер етпейді.

Биологиялық ыдырағыштығы тұрғысынан «жұмсақ» БАЗ-дарға құрамына 2-3 моль этилен оксиді кіретін оксиэтилденген н-біріншілік және н-екіншілік алкандар сульфаттары жатады.

Биологиялық ыдырағыштығы төмен иондық емес детергенттерге этиленоксид пен пропиленоксидтің сополимерлері – проксамолдар жатады. Олардың молекулаларының үлкен өлшемдігі бактериялық жасушалардың ішіне енуге бөгет жасайды. Сол себепті тотығу тек микроорганизмдердің сыртқа шығатын ферменттері арқылы ғана іске асады.

Көмірсутек тізбегінің әсеріне келетін болсақ, ұзындығы C_5 -ке дейін жатқан детергенттер биологиялық ыдырауға мүлдем ұшырамайды; ыдырау жылдамдығы алкил тізбектегі көміртек атомдары C_{14} -ке дейін өзгергенде өсіп, одан кейін төмендейді.

Сонымен, биохимиялық ыдырауға ыңғайлы болып алкил тізбектің C_{10} – C_{14} аралығындағы ұзындығы саналады. Бұл жерде бір тізбекті алкилден тұратын БАЗ-дарға қарағанда жалпы ұзындығы дәл сондай 2 тізбекті алкилден тұратын БАЗ-дар биологиялық тотығуға тұрақты болатынын айта кету жөн.

Біріншілік және екіншілік н-алкандар негізінде алынған иондық емес БАЗ-дар:

- Этилен оксидінің мөлшері 10-12 мольден аспаған жағдайда биологиялық тотығуға бейім болып келеді.
- Этиленоксидтік тізбек ұзындығы одан үлкен болған жағдайда биохимиялық тотығу жылдамдығы азаяды.

Синтетикалық беттік-активті заттардың су бассейндерінің флорасы мен фаунасына және адам ағзасына келтіретін залалына байланысты: олардың токсикалық әсерін, яғни улылығын бағалай білу қажет.

Улылықтың жалпы критеріі ретінде тәжірибеде қолданылған жануарлар санының жартысының өміріне қауіпті мөлшері LD_{50} (г/кг тірі масса) пайдаланылады. Заттың улылығы өскен сайын бұл шама төмендейді.

Токсикалық әсері өте төмен:

- иондық емес БАЗ-дар.
- аниондық БАЗ-дар .

Аса улы БАЗ-дар:

- катиондық детергенттер. Олардың ағзаларға токсикалық әсері аниондық БАЗ-дардікінен 10 есе жоғары.

БАЗ-дардың биологиялық ыдырауын қарастырғанда олардың су арқылы ағзаға қауіп төндіретінін есепке алу керек. Судың бетінде көбік түзеді, бір жағынан оның беттік керілуін төмендетеді; екіншіден – ауа мен судың оттек алмасуын азайтады.

Судың беттік керілуін әрқашан анықтау мүмкін бола бермейді. Сондықтан өндірістің ағын суларына және табиғи қоймалардағы суға БАЗ-дың мөлшері бойынша **шекті рауалы концентрация белгіленген (ШРК).**

1. Көптеген елдерде табиғи сулар үшін БАЗ мөлшері: 0,2-0,8 мг/л ;
2. қалалық ағынды сулардағы БАЗ мөлшері 2,5-5,0 мг/л;

3. Жүн, тері өңдейтін фабрикалардың және мақта-мата өндірістерінің ағынды суларындағы детергенттер концентрациясы 5-200 мг/л аралығында жатады.

4. Судың беттік керілуінің 50 дин/см шамасына дейін түсуі тіршілікке қауіпті деп есептеледі. Сондықтан тазартудан өткен судың беттік керілуі 60-70 дин/см-ден кем болмау керек.

5. Тұрмыстық және өндірістік ағынды суларда беттік-активті заттардың болуы, оларды биохимиялық әдіспен тазалау кезінде тазартқыш енгізу құбырлардың жұмысына нұқсан келтіреді.

Қорытынды:

Беттік-активті заттардың (БАЗ) биологиялық ыдырауы — бұл микроорганизмдердің әсерінен БАЗ молекулаларының қарапайым, экологиялық қауіпсіз өнімдерге (CO_2 , H_2O , минералды тұздар) дейін бұзылу процесі. Бұл процесс қоршаған ортаға түсетін жүктемені азайту үшін өте маңызды. БАЗ-дың биодеградациясы олардың химиялық құрылымына, иондық табиғатына, қолдану жағдайларына және микроорганизмдер белсенділігіне байланысты. Қазіргі таңда биологиялық ыдырайтын БАЗ түрлерін қолдану экология мен тұрақты өндіріс тұрғысынан басты талапқа айналып отыр.

Пысықтау сұрақтары:

1. Беттік-активті заттардың биологиялық ыдырауы дегеніміз не?
2. Қандай факторлар БАЗ-дың ыдырау жылдамдығына әсер етеді?
3. БАЗ-дың қандай түрлері биологиялық тұрғыдан жақсы ыдырайды?
4. Аэробты және анаэробты биодеградацияның айырмашылығы неде?
5. Биологиялық ыдырайтын БАЗ қолданудың қандай артықшылықтары бар?
6. БАЗ құрылымы мен оның экологиялық қауіпсіздігі арасында қандай байланыс бар?

Дәріс 5

Беттік-активті заттардың гидрофильді-липофильдік балансы

Дәрістің жоспары:

Беттік-активті заттардың гидрофильді-липофильдік баланс сипаттамасы

Анықтау жолдары

ГЛБ-ны анықтаудың Дэвис, Гриффин әдістері

Дәрістің мақсаты:

Студенттерге беттік-активті заттардың гидрофильді-липофильдік баланс (ГЛБ) ұғымын, оның физика-химиялық сипаттамасын түсіндіру, ГЛБ-ны анықтау жолдарын меңгерту. Сонымен қатар, ГЛБ-ны есептеудің Дэвис және Гриффин әдістерінің теориялық негіздері мен практикалық қолданылуын үйрету арқылы, БАЗ-дың функционалдық қасиеттерін бағалауға үйрету.

Беттік-активті заттардың гидрофильдік (полярлы) және гидрофобтық (полярлы емес) бөліктерінің қатынасы гидрофильді–липофильдік баланспен (ГЛБ) анықталады.

Бұл шама БАЗ-дардың молекулаларының фазалар шекарасында адсорбция барысында май және су фазасына ерекше бағыттылуымен байланысты. БАЗ-ды эмульгатор ретінде пайдаланғандағы оның май және су көлемінен фазалар шекарасында адсорбциялану жұмыстарының айырмасымен анықталады (Гриффин әдісі). ГЛБ шамасын есептеу үшін БАЗ молекуласын құрайтын топтардың адсорбция жұмысының аддитивтілігі принципін қолданады. Яғни, анықтамаларда бұл бөліктердің фазалар шекарасындағы әсерінің тәуелсіздігіне негізделген. ГЛБ сандарын есептеуді *Дэвистің формуласы* бойынша жүргізеді:

$$\text{ГЛБ} = \sum_i V_i + 7$$

мұндағы V_i – молекуланы құрайтын топтардың ГЛБ саны;

гидрофильді топтар үшін $V_i > 0$

липофильді топтар үшін $V_i < 0$.

Бұл эмпирикалық формуланың екінші қосылғыш ретіндегі 7 санының ешқандай физика - химиялық негізі болмағанымен,

ГЛБ > 7 жағдайында БАЗ суда ерігіш,

ГЛБ < 7 болса майда ерігіш.

Осы формула көмегімен табылған ГЛБ сандары БАЗ-дарды жуғыш заттар, эмульгаторлар, жұқтырғыштар, тұрақтандырғыштар ретінде пайдалануға негіз болып отыр.

- ГЛБ санының жоғары мәндеріне иеленетін БАЗ-дар тура эмульсиялар (май/су) тұрақтандырғышы, олардың ГЛБ саны $10 \div 16$;
- ГЛБ сандарының төмен мәндері $3 \div 5$ кері эмульсиялардың тұрақтандырғыштарына тән.
- Жұқтырғыштарда ГЛБ – сы $7 \div 9$;
- Жуғыш заттарда – $3 \div 15$.

Гриффиннің шкаласын салу үшін ГЛБ санының өзгеру интервалын анықтап алу керек, мысалы 1 мен 35 аралығында. Бұдан кейін эмульгатор ретінде зерттелген БАЗ-дар ішіненең липофильдісімен гидрофильдісін тауып, біріншісіне 1, екіншісіне 35 деген ГЛБ санын береді, ал қалғандарының осы шкала бойындағы орнын ГЛБ –ның аддитивтілік принципіне сүйеніп анықтау керек:

$$\text{ГЛБ} = \frac{C_1 \text{ГЛБ}_1 + C_2 \text{ГЛБ}_2}{C_1 + C_2},$$

$\text{ГЛБ}_1 = 1$, $\text{ГЛБ}_2 = 35$, C_1, C_2 – БАЗ-дардың мөлшері.

✓ Егер БАЗ-дың эмульсияға әсері бірінші және екінші БАЗ-дардың **1:1** қоспасыныкіндей болса: ГЛБ саны 18.

$$(1 \cdot 1 + 1 \cdot 35) / (1 + 1) = 18,$$

✓ ал әсері 3:1 қоспасына сәйкес болса: ГЛБ саны 9,5

$$(3 \cdot 1 + 1 \cdot 35) / (3 + 1) = 9,5.$$

Оксиэтиленденген заттардың ГЛБ санын анықтауға арналған **Гриффин формуласы**:

$$\text{ГЛБ} = (C_{\text{ЭО}} + C_{\text{С}}) / 5,$$

мұндағы С – заттың массалық үлесі, %;

ЭО және с – индекстері этилен оксиді мен спиртке жатады.

ГЛБ–ты анықтау мәселесін термодинамикалық тұрғыдан қарастыру оған энергетикалық негіздеме береді:

$$\text{ГЛБ} = 7 + 0,36 W^{\alpha\beta} / kT,$$

$$\text{мұндағы } W^{\alpha\beta} = W^{\beta} - W^{\alpha} = kT \ln (c^{\alpha} / c^{\beta}),$$

$W^{\alpha\beta}$ – БАЗ молекуласының полярлы α фазасынан полярлы емес β фазасына өту жұмысы;

c^{α}/c^{β} – БАЗ-дың полярлы және полярлы емес фазаларға таралу тепе-тендігінің константасы. Молекуланы құрайтын топтардың ГЛБ саны (B_i) – өту жұмысының оларға сәйкес бөлігі - парциальды өтужұмысы болады:

$$B_i = 0,36 W_i^{\alpha\beta} / kT$$

Демек, ГЛБ барлық жағдайларда:

- БАЗ-дың фазалар арасындағы беттік керілуі төмендетуіне;
- соның негізінде эмульсия түзуге;
- көбік түзуге;
- тұрақтандыруға;
- жұқтыруға қабілеттілігін сипаттайды.

Қорытынды:

Беттік-активті заттардың гидрофильді-липофильдік балансы (ГЛБ) — олардың суда және майда еру қабілетін сипаттайтын маңызды көрсеткіш. ГЛБ мәні заттың қандай ортада жақсы еритінін, қандай функцияға жарамды екенін (эмульгатор, көбіктүзгіш, дымқылдатқыш т.б.) анықтауға мүмкіндік береді. ГЛБ мәнін есептеудің бірнеше әдістері бар, соның ішінде Дэвис пен Гриффин әдістері кең тараған. Бұл әдістер БАЗ молекуласындағы функционалдық топтардың үлесін ескере отырып, ГЛБ мәнін анықтауға мүмкіндік береді. ГЛБ мәнін дұрыс анықтау затты нақты қолдану саласына сай таңдауға көмектеседі.

Пысықтау сұрақтары:

1. Гидрофильді-липофильдік баланс (ГЛБ) дегеніміз не?
2. ГЛБ неліктен беттік-активті заттар үшін маңызды сипаттама?
3. ГЛБ мәні 4–6 аралығында болғанда БАЗ қандай ортада жақсы ериді?
4. Дэвис әдісінің мәні неде және қандай формуламен есептеледі?
5. Гриффин әдісі бойынша ГЛБ қалай анықталады?
6. ГЛБ мәні жоғары немесе төмен болғанда БАЗ қандай қызмет атқарады?
7. ГЛБ көрсеткішінің экологиялық маңызы бар ма?
8. БАЗ-ды таңдауда ГЛБ-ның рөлі қандай?

Дәріс 6

Мицелла түзілуі. БАЗ ерітінділерінде мицелла түзілу механизмі

Дәрістің жоспары:

Мицелла түзілу механизмі, теориясы.

Мицелла түзудің критикалық концентрациясы

Мицелла түзудің критикалық концентрациясына факторлар әсері

Дәрістің мақсаты:

Беттік-активті заттардың (БАЗ) мицелла түзу қабілетін, оның теориялық негізін және критикалық мицелла түзілу концентрациясына (МТКК) әсер ететін факторларды түсіндіру.

Мицелла дегеніміз полярлы топтың табиғатына және көмірсутек радикал ұзындығына тәуелді белгілі концентрацияда БАЗ-дың дифильді молекулаларынан немесе иондарынан өзінен өзі түзілетін агрегаттар.

БАЗ-дардың су ерітінділеріндегі күйі тікелей олардың концентрациясымен байланысты. Төменгі концентрацияларда БАЗ молекулаларының полярлы топтары су фазасына қарай бағыттталып, оған тартылып тұрғандай күйде болады. Ал полярсыз көмірсутек радикалдар суға “кіреалмай”, оныңбетінде, яғнису-ауа шекарасында жайылып орналасады (1 - сурет, а).

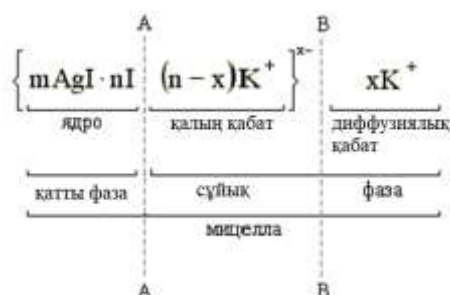
Концентрация жоғарылағанда көмірсутектерге бұлай жайылып жатуға беттік аудан жетпейді. Сол себептен полярлы топтар бір біріне жақындап, тәуелсіз қозғалыс жасау мүмкіндігінен айрылады (1 - сурет, ә). Бет қаныққан жағдайда БАЗ молекулаларының гидрофобты радикалдары жиі қағылған қазық тәрізді орналасады. БАЗ-дардың адсорбциялық қабаттағы бұл күйін “Ленгмюрдің қазықтары” деп атайды (1 - сурет, б).

Ерітіндідегі БАЗ концентрациясын одан ары көбейткен жағдайда беттік қабатта БАЗ молекулаларына орын жетпегендіктен олар ерітіндіге, яғни еріткіштің көлеміне ұмтылады.

Яғни БАЗ концентрациясы бір критикалық мәнге жеткеннен кейін олардың ассоциациясы басталады, сөйтіп БАЗ молекулаларының үлкен агрегаттары - мицеллалар түзіледі (1 - сурет, в). Осы мицелла түзілетін концентрацияны критикалық мицелла түзілу концентрациясы (МТКК) деп атайды.

Дәлірек айтсақ, МТКК - БАЗ концентрациясының өте шағын интервалы. Бұл концентрация шекарасына дейін мицелла түзілмейді, ал бұл шектен асқанда барлық жүйеге енгізілген БАЗ агрегаттанады.

Мицелла түзілу теориясы: Критикалық мицелла түзілу концентрациясының БАЗ-дың молекулаларының көмірсутек радикалдарының ұзындығы және қарсы иондар концентрациясына тәуелділігі.



Агрегат теріс зарядталған иондармен мицелла ядросын құрайды. Зарядталған мицелла ядросы өзіне ерітіндіден оң зарядталған иондарды тартады. Ядроға тартылған иондар адсорбциялық қабат түзеді. Олар қатты бетке жақын орналасатын ҚЭҚ-тың бірінші қабатын, **коллоидты бөлшек** түзеді. Коллоидты бөлшектер броундық қозғалысқа ұшырайтын K^+ қарсы ионмен түзілген диффузиялық қабат қоршайды.

Коллоидты бөлшек заряды потенциаланықтағыш ион зарядымен анықталады. Мицелланың коллоидты бөлшектен айырмашылығы, ол **электробейтарап**.

Мицелла бетіне қос электр қабат теориясын және ϕ -потенциалдың беттен алыстауының өзгеруін Пуассон-Больцман теңдеуін қолданып зарядталған мицелла бетіндегі ϕ_0 – потенциалды анықтауға болады.

$$\phi_0 = \frac{kT}{e} \left(\ln \frac{2000 \pi \sigma^2}{DNkT} - \ln C_i \right)$$

- k - Больцман тұрақтысы,
- e - электрон заряды,
- σ - зарядтың беттік тығыздығы,
- D - ерітіндінің диэлектрлік өтімділігі,
- N - Авогадро саны,
- C_i - қарсы иондар концентрациясы (1 литрдегі эффективті ион эквивалентімен алынған).
- ϕ_0 – мәні негізінде анықталатын мицелла түзілудің электрлік жұмысы арқылы табылған КМТК ($\ln C$):
 - $m w$ – молекулалардың когезия энергиясы,
 - C_i – қарсы иондар концентрациясы,
 - K_g – әр БАЗ үшін эксперимент арқылы анықталатын тұрақты, оның мәні $0,4 \div 0,6$ аралығында жатады,
 - const – интегралдау тұрақтысы.
- ϕ_0 - көмірсутек радикал ұзындығына және қарсы иондар концентрациясына тәуелді.

Критикалық мицелла түзу концентрациясына әр түрлі факторлардың әсері

Ионданатын топтар санының әсері: Кейбір май қышқылдарының гидрофильді топтарының саны көбейгенде (мысалы, $R_1CH(COOK)_2$ үшін) КМТК мәнінің жоғарылауы иондық топтардың электростатикалық тебісуінің өсуімен, яғни КМТК-ның электрлігінің өсуіне байланысты.

Электролиттер қоспаларының әсері

Электролиттер қоспаларының КМТК-ға әсері ең алдымен қарсы иондардың валенттілігімен негізделеді. Тұздардың КМТК-ға әсерін зерттеген жұмыстар КМТК мен қарсы иондар концентрациясын мынадай теңдеумен байланыстырады.

Еріткіштерге қосылатын гидротроптардың әсері

Беттік-активті заттардың су ерітінділеріндегі фазалық күйі мен мицелла түзгіштігін суға гидротроптар қосу арқылы реттеуге болады. Бұл заттар суда ерігіштігі шектеулі химиялық қосылыстардың ерігіштігін жоғарылатады.

Оның механизмі әр түрлі: судың табиғи құрылымының бұзылуы және гидрофобтық әрекеттесулердің азаюы; аз еритін заттың молекулаларымен комплекс түзу; сұйық кристалдық реттіліктің бұзылуы және аралас мицеллалар түзілуі.

Қорытынды:

Мицелла түзілу теориясы беттік-активті заттардың (БАЗ) сулы ортада белгілі бір концентрацияға жеткенде агрегаттарға — мицеллаларға бірігу құбылысын түсіндіреді. Бұл концентрация Критикалық мицелла түзілу концентрациясы (КМТК) деп аталады. КМТК-дан төмен концентрацияда БАЗ молекулалары жеке күйде болады, ал КМТК-дан жоғары кезде олар мицеллалар түзе бастайды.

Мицелла түзілу — беттік керілудің азаюына, тұрақты дисперстік жүйелердің пайда болуына, эмульгация және жуғыш қасиеттердің жүзеге асуына себеп болады.

Пысықтау сұрақтары:

1. Мицелла түзілу теориясы нені түсіндіреді?
2. Критикалық мицелла түзілу концентрациясы (КМТК) дегеніміз не?
3. КМТК-ға әсер ететін негізгі факторларды атаңыз.
4. Электролиттердің КМТК-ға әсері қандай?
5. Температура мицелла түзілуіне қалай әсер етеді?
6. БАЗ молекулаларының құрылысы мицелла түзілуіне қалай ықпал етеді?
7. Мицелла түзілуінің практикалық маңызы неде?

Дәріс 7

Жаңа беттік-активті заттар (Димерлі беттік-активті заттар)

Дәрістің жоспары:

1. Ерекше құрылымы бар беттік-активтік заттар: димерлі БАЗ-дар
2. Димерлі БАЗ-дардың синтезі
3. Димерлі БАЗ-дардың мицелла түзуі және су-ауа бөліну шекарасындағы сипаты
4. Димерлі БАЗ мицеллаларының пішіні және оның ерітіндісінің реологиялық қасиеттеріне әсері

Дәрістің мақсаты:

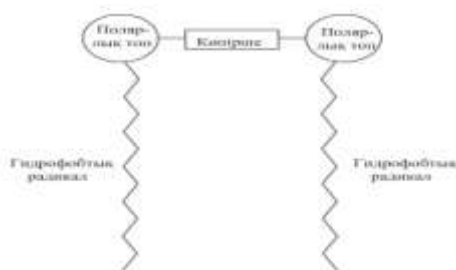
Студенттерге ерекше құрылымды беттік-активтік заттар, соның ішінде димерлі БАЗ-дардың химиялық табиғаты мен синтезін түсіндіру. Сонымен қатар димерлі БАЗ-дардың мицелла түзу ерекшеліктерін, су-ауа шекарасындағы әрекетін, мицелла пішінінің реологиялық қасиеттерге әсерін ғылыми негізде меңгерту.

Ерекше құрылымы бар беттік-активтік заттар: димерлі БАЗ-дар:

Димерлі беттік-активтік заттың молекуласын *көпірше(спейсер)* арқылы жалғасқан екі дифильді молекулалар ретінде көрсетуге болады.

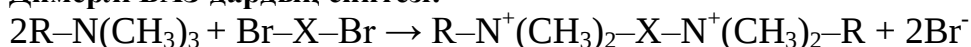
Димерлі беттік-активтік заттарды *БАЗ-егіздер немесе бис-БАЗ* деп те атайды.

Көпірше гидрофилдік немесе гидрофобтық, қатты немесе иілгіш болып келеді. Ол екі молекуланы полярлы топтары арқылы жалғастырады.



1-сурет. Димерлі БАЗ-дардың сұлбалық құрылымы

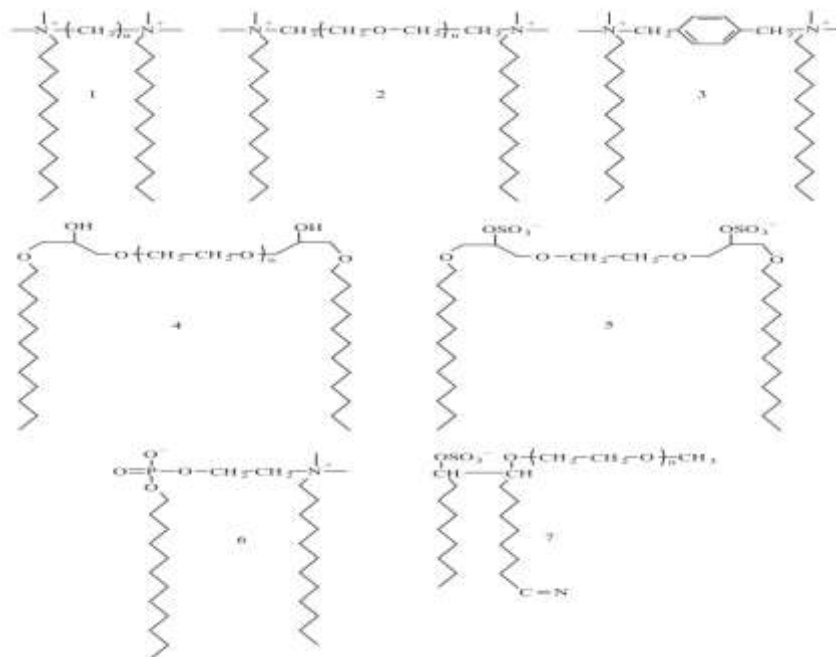
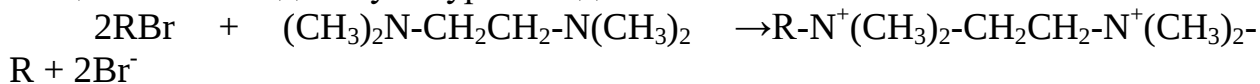
Димерлі БАЗ-дардың синтезі:



мұндағы, R –БАЗ-дың қарапайым ұзындығына сәйкес алкилдік радикал, мысалы, $C_{12}H_{25}$. X – алкилен тобы, гидрофобтық иілгіш көпірше қажет болған жағдайда; $CH_2CH(OH)CH_2$ немесе $CH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2-$ гидрофилдік

иілгіш көпірше алу үшін; $\text{CH}_2\text{-}\phi\text{-CH}_2$ —көпірше гидрофобтық және қатты болу керек жағдайда (бұл жағдайда $\phi = \text{C}_6\text{H}_4$).

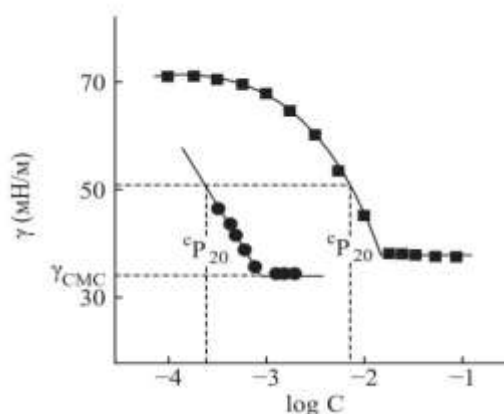
Егер арнайы, бірақ өте маңызды жағдайда, X жоғарыда келтірілген реакцияда CH_2CH_2 тобы болуы керек болса, онда $\text{HalCH}_2\text{CH}_2\text{Hal}$ типті қосылысының реакциялық қабілеттілігі жеткіліксіз. Бұл жағдайда синтездің басқа жолын пайдалануға тура келеді:



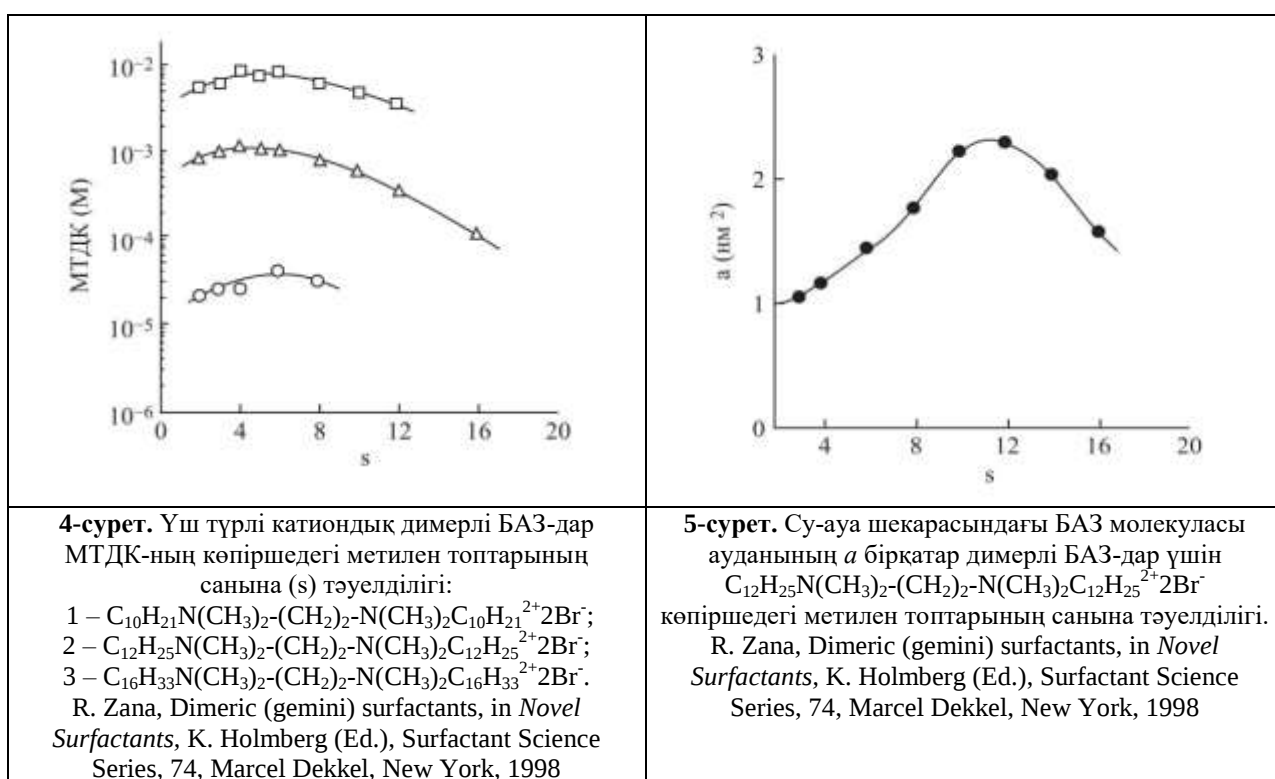
2-сурет. Димерлі БАЗ құрылымдары: 1-3 – қосылыстары көпірше түрімен өзгешеленетін катиондық БАЗ-дар; 4 және 5 – қосылыстары негізгі тізбектің құрылымдары бірдей, сәйкесінше, иондық емес және аниондық БАЗ; 6 және 7 – қосылыстары әртүрлі полярлы топтары бар, гетеродимерлі БАЗ-дар.

Димерлі БАЗ-дардың мицелла түзуі және су-ауа бөліну шекарасындағы сипаты

Димерлі БАЗ-дардың ғажайып қасиеті, олардың ерітіндісіндегі мицелла түзілу сәйкесті «мономерлі» БАЗ-дарға қарағанда бір саты төмен концентрацияда басталады. Мицелла түзілудің дағдарыстық концентрациясы мәнінің төмен болуы полярлы емес қосылыстардың солубилизациясы кезінде димерлі БАЗ-дардың өте тиімді болатынын білдіреді. C_{20} (БАЗ-дың γ беттік керілуді 20мН/м -ге төмендету концентрациясы) шамасымен көрсетілген беттік керілудің төмендеуінің тиімділігі де БАЗ үшін жоғары. Мұндай БАЗ ерітінділеріне арналған беттік керілу МТДК нүктесінде «мономерлі» БАЗ ерітінділеріне арналған беттік керілуден аз.



3-сурет. Димерлі БАЗ $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2-(CH_2)_2-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}^{2+}2Br^-$ (1) және мономерлі (қарапайым) БАЗ $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+ Br^-$ (2) үшін беттік керілудің $\lg C$ -ға тәуелділігі. R. Zana, Dimeric (gemini) surfactants, in *Novel Surfactants*, K. Holmberg (Ed.), Surfactant Science Series, 74, Marcel Dekker, New York, 1998



Димерлі БАЗ-дардың МТДК мәндеріне көпіршенің полярлығы аз әсер етеді, бірақ олар көпіршенің ұзындығына тәуелді болып келеді (4-сурет). 4-суретте үш түрлі димерлі БАЗ-егіздер үшін МТДК-ның гидрофобтық көпіршелердің ұзындығына тәуелділіктері көрсетілген. Бұл БАЗ-дардың барлығына МТДК-ның максималды мәні көпіршенің тек бір нүктесінде ғана байқалады (көміртектің 5-6 атомдары). Максимум көпіршенің конформациясының өзгеруімен байланысқан, ол полярлы топтың гидратациясына және алкилдік тізбектердің бағытталуына әсер етеді. Егер көпірше едәуір ұзын болса, онда ол оның орта бөлігі мицелланың ішінде қалатындай етіп иіле алады, ол өз кезегінде БАЗ-дардың гидрофобтылығын арттырады. Егер димерлі БАЗ-дардың гидрофилдік көпіршесі болса, мысалы,

олиго (этиленгликоль), оның ұзындығының ұзаруымен, МТДК монотонды өседі.

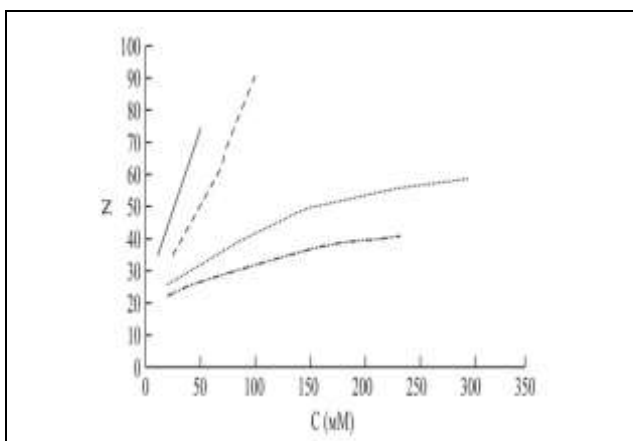
Су-ауа бетіндегі БАЗ молекуласының алатын ауданын, беттік керілудің γ концентрация логарифмінен $\ln C$ тәуелділігіндегі көлбеуден Гиббс теңдеуі көмегімен бағалауға болады. Гиббс теңдеуін БАЗ-дың беттен орналасуын зерделеу үшін пайдалануға болады.

Димерлі БАЗ мицеллаларының пішіні және оның ерітіндісінің реологиялық қасиеттеріне әсері

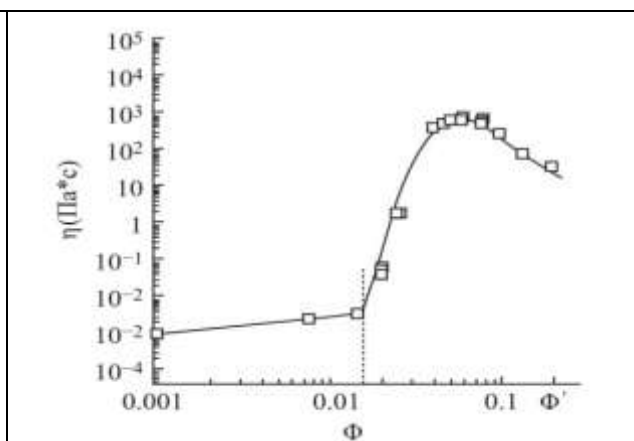
1. Катиондық димерлі БАЗ төмен концентрацияларда (МТДК-нан сәл жоғары), басқа да сәйкес қарапайым катиондық БАЗ секілді, сфералық мицеллалар түзеді.

2. Агрегациялану саны (мицеллаға кіретін молекула саны) гидрофобтық «бақайшықтарда» 12 көміртек атомы бар БАЗ үшін, көпірше ұзындығы екі метилен тобынан он метилен топтарына дейін өзгерген жағдайда, 40-тан 25-ке дейін өзгереді.

3. Қысқа көпіршелі БАЗ-дарда (2, 3 немесе 4 метилен топтары бар) төмен концентрацияларда агрегациялану санының өсуі байқалады, сфералық мицеллалардан созылған мицеллаларға айналады. Ал көпіршесі ұзынырақ БАЗ-дарға концентрация өскен сайын мицеллалардың шамалы ұлғаюы сай келеді.



6-сурет. Агрегацияның мицеллярлық сандарының N , $C_{12}H_{25}$ гидрофобтық тобы және әртүрлі ұзындықтағы көпіршесі бар катиондық димерлі БАЗ концентрациясына тәуелділігі. Көпірше ұзындығы: үш метилен тобы (—), төрт метилен тобы (---), бес метилен тобы (.....). Салыстыру үшін, мономерлі аналогы (дидодецилдиметиламмоний) (-·-·-·-) көрсетілген. К. Esumi *et al.*, *Langmuir*, 13 (1997) 2585, 2803



7-сурет. η нөлдік жылжу тұтқырлығының 20°C ерітіндідегі бетті-активтік заттың көлемдік үлесінен Φ тәуелділігі. БАЗ – $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2-(CH_2)_2-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}^{2+}2Br^-$. К. Kern *et al.*, *Langmuir*, 10 (1994) 1714 рұксатымен. (1994) American Chemical Society.

Қорытынды:

Қазіргі уақытта димерлі БАЗ көптеген зерттеулердің нысаны болып табылады, олардың нәтижелерінде, олардың ерекше қасиеттері (жоғары тиімділік, МТДК-ның және МТДК нүктесіндегі беттік керілудің төмен мәндері δ , сонымен қатар концентрацияның ұлғаюы кезінде тұтқырлықтың

бірден өсуі) практикалық мақсаттарда кеңінен пайдалануға болатындығын болжауға мүмкіндік береді.

Димерлі БАЗ-дардың төлсипаттық геометриясы көмегімен берілген геометриясы бар молекулалар жасап шығаруға көп күш жұмсалады. Мұндай БАЗ-дар везикулалар және кең концентрациялық аймақтарда сұйық-кристалдық фазалар түзеді. Бұл қасиеттің практикада пайдалану үшін келешегі мол болып табылады.

Пысықтау сұрақтары:

1. Димерлі беттік-активті заттар дегеніміз не?
2. Қарапайым (моно) БАЗ-дарға қарағанда димерлі БАЗ-дардың ерекшелігі қандай?
3. Димерлі БАЗ молекуласы қандай құрылымдық элементтерден тұрады?
4. Димерлі БАЗ-дардың критикалық мицелла түзілу концентрациясы (КМТК) моно БАЗ-дарға қарағанда қалай өзгереді?
5. Димерлі БАЗ-дардың қолдану салаларын атаңыз.
6. Димерлі БАЗ-дардың биологиялық ыдырауы моно БАЗ-дарға қарағанда қалай өтеді?
7. Димерлі БАЗ-дардың беткейлік керілуді төмендету қасиеті туралы не білесіз?
8. Димерлі БАЗ-дар қай салада аса тиімді: медицина, ауыл шаруашылығы, әлде өндіріс?
9. Неліктен димерлі БАЗ-дар экологиялық тұрғыдан маңызды зерттеу нысаны болып табылады?

Дәріс 8

Полинегіздердің аниондық БАЗ-дармен комплекс түзілуі. Стехиометриялық және стехиометриялық емес комплекстер

Дәрістің жоспары:

Полинегіз– аниондық БАЗ комплекстері түзілуі

Стехиометриялық және стехиометриялық емес комплекстер

Полимерлер комплекстерін зерттеу әдістері

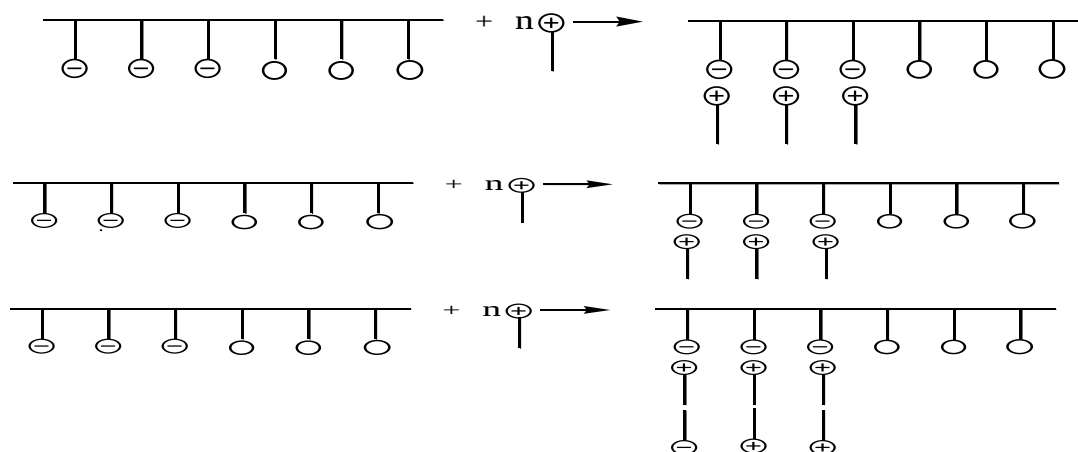
Полимерлер және БАЗ қоспасымен гидродисперсиялар флокуляциясы

Дәрістің мақсаты:

Студенттерге полинегіздер мен аниондық беттік-активті заттардың (БАЗ) өзара әрекеттесу ерекшеліктерін, комплекстер түзілуінің стехиометриялық және стехиометриялық емес түрлерін түсіндіру. Сонымен қатар, полимерлік комплекстерді зерттеу әдістерін және полимер-БАЗ қоспалары негізінде түзілетін гидродисперсиялардағы флокуляция процесінің мәнін меңгерту.

Стехиометриялық және стехиометриялық емес комплекстердің түзілуі

Әдетте БАЗ полимер жүйесінде БАЗ концентрациясына тәуелділігі бойынша стехиометриялық және стехиометриялық емес комплекстер түзеді. Стехиометриялық комплекстің түзілуі полимердің бүкіл функционалдық топтарының түзілуімен жүреді, олар комплекс құрамында комплекстүзуге өте қабілетті. Сызбанұқалық түрде төмендегідей көрсетуге болады:



Комплекс түзу механизмін айтатын болсақ ПАҚ-БАЗ жүйесінде комплекс түзуге БАЗ катиондары мен полимерлердің функционалдық топтары арасындағы олардың полярсыз аймақтарындағы гидрофобты әрекеттесулерінен тұрақталған байланыс болады.

БАЗ-дардың «артық» стехиометриялық емес комплекстердің түзілуі БАЗ-дардың «артық» иондары стехиометриялық комплекспен БАЗ-дардың көмірсутектік радикалдарының БАЗ иондарының байланысқан полярсыз аймақтарымен гидрофобты әрекеттесуі негізінде жүреді.

Полимерлер комплекстерін зерттеу әдістері

Полимерлік комплекстерді зерттеу әдістері: потенциометрия, вискозиметрия, электрофорез, ИҚ-спектроскопия, электрондық микроскопия, спектрофотометрия, динамикалық сәуле шашырату (Z-сайзер) және т.б.

Потенциометрия

Бұл әдіс полимер-полимер және полимер-БАЗ жүйелеріндегі әрекеттесулердің сандық сипаттамасын береді. Ортаның рН-ын анықтау арқылы олардың электростатикалық әрекеттесу дәрежесін анықтауға болады.

$$\zeta = \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot U}{H \cdot \epsilon} \cdot 300^2$$

η – орта тұтқырлығы, пуаз;

U – электрофоретикалық қозғалыс, см/сек;

H – прибордағы потенциал градиенті, В/см (15 В/см);

ϵ – ортаның диэлектрлік тұрақтысы.

Вискозиметрия

Вискозиметриялық зерттеу әдісімен полимерлердің конформациялық күйі туралы мәлімет алуға болады. Жалпы жағдайда су ерітінділерінде полиэлектролиттің функционал топтарының диссоциациясы олардың электростатикалық тебісуіне апарады. Бұның нәтижесінде макромолекулалар жайылып, олардың өлшемдері үлкейеді. Сәйкесінше жүйенің тұтқырлығы да өседі. Ал полиэлектролиттің ерітіндісіне қарсы зарядты БАЗ қосу оның функционал топтары зарядтарының бейтараптануына апарады. Макромолекулалар бойындағы аттас зарядтардың азаюы электростатикалық тебісу күштерін де бәсеңдетеді. Осының салдарынан полимердің жайылған күйдегі макромолекулалары шумақталған күйге ауысады, яғни жүйенің тұтқырлығы төмендейді.

Полимерлердің флокулирленуші қызметі олардың макромолекулаларының дисперсті бөлшек бетінде адсорбциялануы. Адсорбцияланған полимер макромолекулалары «ілгектер» арқылы іліну дисперсті фаза бөлшектерін ірі агрегаттарға байланыстырады, басқаша «флокулар» деп аталады.

Дисперсті фаза бөлшектерінің полимер әсерінен мұндай агрегациясы флокуляция деп аталады, ал жүйеге агрегациялаушы әсер ететін полимерлер – флокулянттар. Ең көп таралған флокулянт полиакриламид. Флокулянттар концентрацияға байланысты жүйеге флокулирлеуші қызметі мен қоса тұрақтандырушы қызметтерді атқарады.

Полимердің тұрақтандырғыштық қасиеті бөлшектер бетінде қорғаныс қабатын түзу мен олардың бетінің қайта зарядталуына байланысты.

Полимердің флокулирлеуші қызметін реттеудің тиімді әдісі оның гидрофильді-лиофильді балансының өзгеруі, ол полимерлердің БАЗ-дармен комплекстәуімен жүзеге асады. Зарядталған топтар мен поликомплекстегі полярсыз аймақтардың байланысын реттеу арқылы флокуляция процесін басқаруға болады.

Қорытынды:

Полинегіздер мен аниондық беттік-активті заттардың (БАЗ) арасындағы кешен (комплекс) түзілуі – маңызды физика-химиялық процесс. Бұл құбылыс негізінен электростатикалық өзара әрекеттесуге және гидрофобтық күштерге негізделген. Комплекстер стехиометриялық (анық қатынастағы компоненттер) және стехиометриялық емес (құрамы тұрақсыз, өзгермелі) болып бөлінеді.

Мұндай комплекстер дисперстік жүйелердің тұрақтылығын арттыруда, тасымалдаушы жүйелер жасауда, биотехнология мен медицинада жиі қолданылады.

Пысықтау сұрақтары:

1. Полинегіздер дегеніміз не? Аниондық БАЗ-дармен қандай типтегі әрекеттесулер жүреді?
2. Комплекс түзілу процесі қандай күштер арқылы жүзеге асады?

3. Стехиометриялық комплекс пен стехиометриялық емес комплекстің айырмашылығы қандай?
4. Комплекстердің түзілуіне қандай факторлар әсер етеді?
5. Мұндай комплекстер қандай салаларда қолданылады?
6. Комплекстердің тұрақтылығы қалай анықталады?
7. Полинегіздер мен БАЗ қатынасындағы рН-тың рөлі қандай?
8. Гидрофобтық және гидрофильдік топтардың комплекс түзілуге әсері қандай?
9. Комплекс түзу үрдісі қай жағдайда кері реакцияға ұшырауы мүмкін?

Дәріс 9

Полимер-металл үштік комплекстер. Сілтілік және ауыспалы металл иондарының детергенттердің полиэлектролиттермен әрекеттесуіне әсері

Дәрістің жоспары:

Полимер-металдық комплекстер

Сілтілік және ауыспалы металл иондарының детергенттердің полиэлектролиттермен әрекеттесуіне әсері

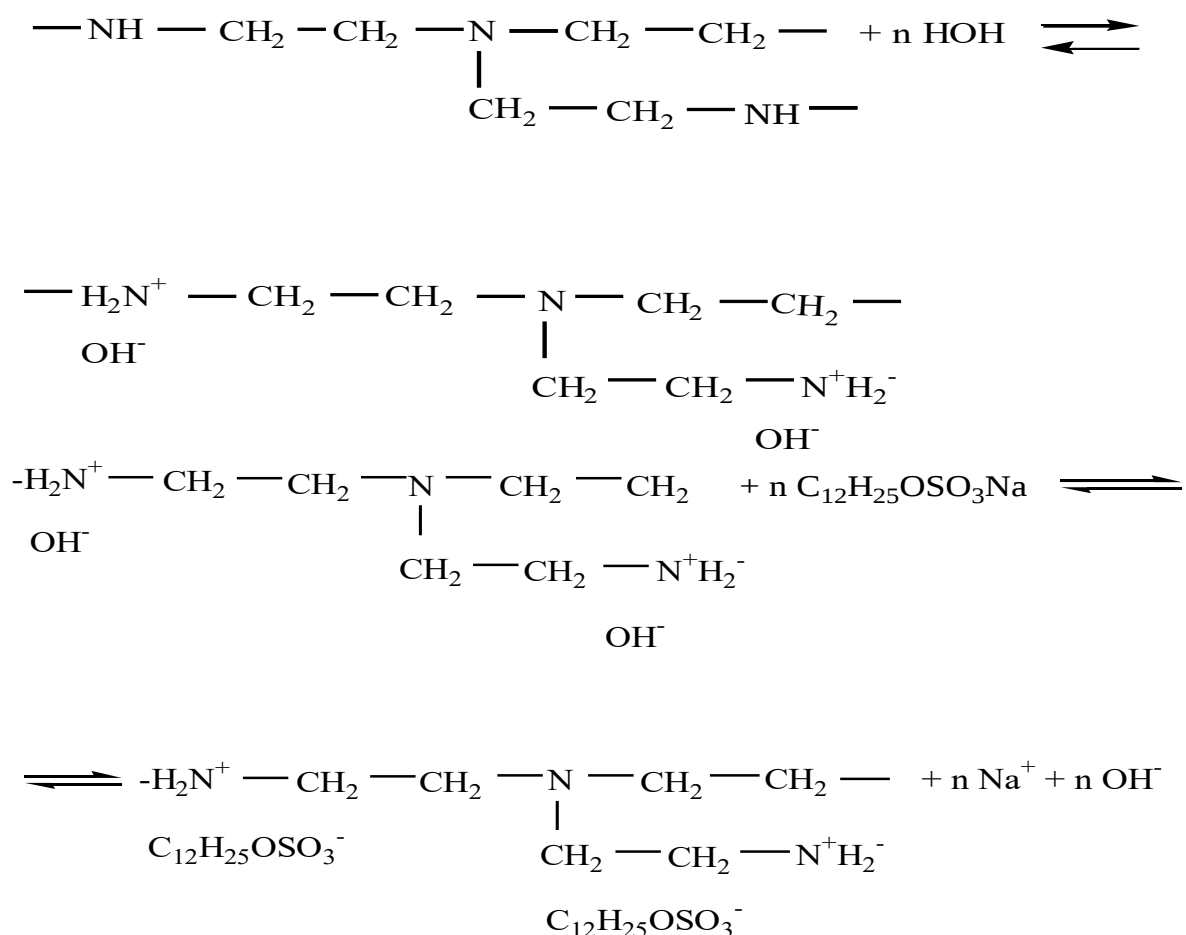
Ауыспалы металл иондарының азот құрамды полимерлермен әрекеттесуі

Үштік комплекстер тұрақтылығына орта рН-ның, иондық күштің, араластыру ретінің әсері

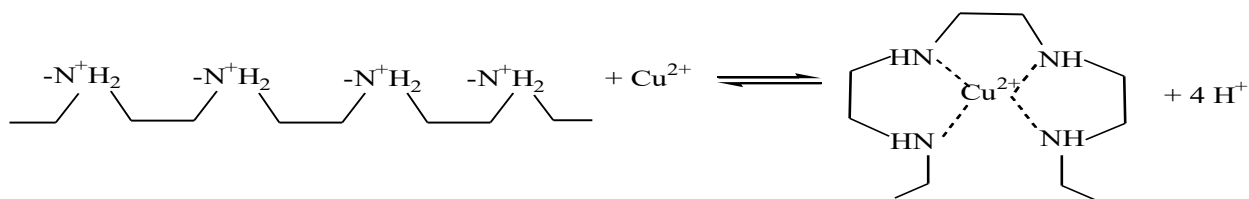
Дәрістің мақсаты:

Студенттерге полимер-металл комплекстерінің түзілу механизмін, сілтілік және ауыспалы металл иондарының детергенттер мен полиэлектролиттермен өзара әрекеттесу ерекшеліктерін түсіндіру. Сонымен қатар, ауыспалы металл иондарының азот құрамды полимерлермен байланысуын және үштік комплекстердің тұрақтылығына орта рН-ы, иондық күш және араластыру тәртібінің әсерін талдай білуге дағдыландыру.

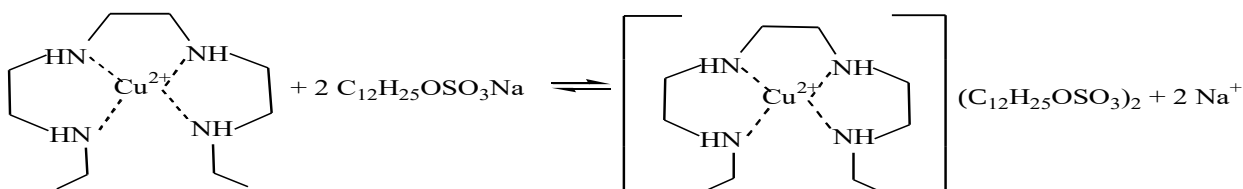
Сулы ерітінділерде полиэтиленминнің (ПЭИ) анионды БАЗ-дармен ионды алмасу реакциясына түсуін мына сызбанұсқамен көрсетуге болады:



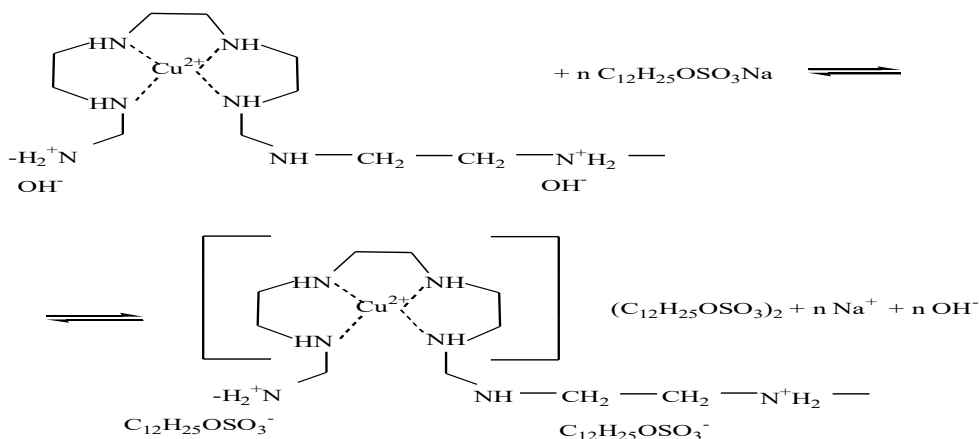
Мыс иондары қатысында ПЭИ-АПВ комплекстүзуі кезінде жүйе рН-ы жоғарылайды, бірақ $\text{pH} = f(n)$ қисық тәуелділігінде БАЗ иондары және ПЭИ-нің функционалдық топтары арасындағы n -мольдік байланысуда, плато пайда болады, оның көлемі жүйедегі металл иондарына тура пропорционал (1-сурет). Бұл ПЭИ-нің азот атомдарының ажыратылмаған электрон жұптары мыс иондарымен донорлы-акцепторлы байланысқа түседі:



Cu^{2+}/N қарым – қатынасы $1/4$ комплексіне сәйкес келеді. Нәтижесінде алынған $[\text{Cu}(\text{NH})_4] + n^2$ оң зарядталған, екі теріс зарядталған ион додицилсульфаты (ДДС) әрбір Cu^{2+} ионын байланыстыруға қабілетті. Осының нәтижесінде үштік комплекс ПЭИ, Cu^{2+} иондары және ДДС түзіледі.



Осы өзара қарым – қатынастың нәтижесінде $m \leq 0,25$ (m – молярлық қарым-қатынасы Cu^{2+} және ПЭИ амина топтары) жүйеде "аралас" ассоциат ПЭИ – Cu^{2+} - ДДС, яғни онда үш комплекс полимері – металл(II) - БАЗ жүзеге асады және қос кешенді полимер – БАЗ түзіледі.



ПЭИ-нің амин топтары мыс иондарының координациялық байланыстарымен тартылған жағдайда, поликатиондардың арасында ПЭИ – Cu^{2+} және ДДС иондары тұз қалыптастыру электростатикалық өзара іс-қимыл арқылы орын алуы мүмкін. ПЭИ қарым – қатынасы: Cu^{2+} : ДДС үштік комплексте 4:1:2 болып табылады. Электростатикалық қарым – қатынастар ДДС иондарымен және ПЭИ амин топтары OH^- иондарын босата отырып, поликатиондардың ПЭИ – Cu^{2+} - рН өзгертпей (сызбанұсқасы), гидроксид концентрациясын өзгертіп төмен құны бойынша ерітіндідегі иондардың n төмен мәндері ($N < 0,5$) үшін ерітіндідегі иондар тікелей БАЗ иондық беттік байланыс үлесі амин топпен анықталуы мүмкін. Ол үшін электростатикалық қарым-қатынастың Θ_N дәрежесінің полиэлектролитті концентрациясы функционалдық топтармен, полимерлік электролит БАЗ иондары (C_K) қалыптастырған тұз облигациялар концентрациясының қатынасы ретінде білдіреді:

$$\Theta_N = C_K / C_0$$

Тұзды байланыстардың концентрацияларын жүйеге ДДС-ның қосылуынан бөлінген OH^- - иондары концентрацияларының айырмашылығымен анықталады, (3) сызба бойынша реакция нәтижесі және бастапқы қоспа:

$$C_K = \Theta_N \cdot C_0 = [\text{OH}^-]_{\text{ПЭИ}-\text{Cu}^{2+}-\text{ДДС}} - [\text{OH}^-]_{\text{ПЭИ}-\text{Cu}^{2+}}$$

Мұндағы C_0 – ПЭИ функционалдық топтардың концентрациясы;
 $[\text{OH}^-]_{\text{ПЭИ}-\text{Cu}^{2+}-\text{ДДС}}$ – OH^- концентрациясы – реакциялық қоспаны яғни DDSSNa кейін енгізу жүйесіндегі топтар;
 $[\text{OH}^-]_{\text{ПЭИ}-\text{Cu}^{2+}}$ – OH^- концентрациясы - ПЭИ – Cu^{2+} жүйедегі топтар.

Жоғарыда көрсетілгендей, ПЭИ, Cu^{2+} және алкилсульфат (АС) арасындағы күрделі жүргізуді қалыптастыру, потенциометриялық титрлеу арқылы жүргізіледі. Алайда, түптеу дәрежесін есептеу кезінде алдымен алкилсульфатты қарастыру қажет, осы Θ_N дәрежесі БАЗ-дың протондалған аминдер топтарымен тікелей байланысып, беттік бөлігін ғана білдіретінін ескеру қажет. Жалпы, үштік жүйесінде беттік байланысу дәрежесі мынадай болуы мүмкін :

$$\Theta_{\text{ОБ}} = \Theta_N + \Theta_{\text{Cu}} + \Theta_{\text{ГВз}}$$

Θ_{Cu} және $\Theta_{\text{ГВз}}$ мыс иондарының және гидрофобты электростатикалық байланысу арқылы өзара үлесін көрсетеді.

Полиэтилениминді иондар және БАЗ-дар мен комплекс түзгіштерін зерттеу. Ол үшін мыналарды ескеру керек:

1. Үштік комплекстердің тұрақтылығына рН әсері;
2. Комплекс түзгіштің ортадан иондық күшке әсері;
3. Кешендердің құрамы компоненттерді араластыру тәртібіне әсері.

ПЭИ – Cu^{2+} - ДДС жүйесінде комплекстүзілу, ПЭИ аминтобының металл ионымен донорлы-акцепторлы қосылуы нәтижесінде, және түзілген поликатионның БАЗ ионымен электростатикалық түзілуі нәтижесінде жүреді. Үштік комплекстің тұрақтануында, гидрофобты байланысу маңызды рөл атқарады.

Үштік комплекстердің тұрақтылығына орта рН-ның әсері

ПЭИ – Me^{2+} -БАЗ үштік жүйесінде комплекстүзілу күрделі процесс. Ол бірнеше факторларға тәуелді: әрекеттесетін заттардың концентрациясы және олардың қатынасы, БАЗ-дардың көмірсутектік радикалының ұзындығы, ортаның иондық күші, және т.б.

Сонымен қатар, тізбектегі 1-3, тепе-теңдікті реакциядағыдай, оларды реакция барысында бөлінген қышқыл және негізді бейтараптау арқылы араластыруға болады. Егер, металл ионы қышқылдық ортада H^+ ионы конкуренциясына байланысты ПЭИ-мен байланыспаса, онда, БАЗ-дардың байланысы осы аралықта, протондалған аминтобының үлкен мәні нәтижесінде максимальды болады.

Осы себепті, ПЭИ – Cu^{2+} - ДДС үштік комплексі рН-ң кең интервалында, тұрақты, онда рН артқан сайын, ПЭИ –ДДС екілік комплексінің тұрақтылығы төмендейді.

Комплекстүзуге ортаның иондық күшінің әсері

Әр түрлі иондық күште, Cu^{2+} және ДДС иондарының қосылысының изотермиялық салыстырмасы, иондық күштің аса бейім әсері БАЗ қосылысы болып табылатындығын көрсетеді. Ортаның иондық күші артуымен, ДДС байланысының төмендеу үрдісі көрінеді, онда, осы жағдайда металл байланысының мөлшері өзгермеуге жақын. Осының салдарынан ДДС ионы байланысы электростатикалық қасиет көрсетеді және полиэлектролит тізбегі зарядына тікелей тәуелділік болады.

Комплекс құрамына компоненттерді араластыру ретінің әсері

Көпкомпонентті жүйеде полиэлектролитті комплекстерді алу барысында реагенттердің араласу реті маңызды болып табылады. Осылайша, полиэлектролиттің БАЗ ерітіндісімен немесе басқа полиэлектролитпен белгілі бір қатынаста титрлеген кезде олардың арасында тұнба – комплекс түзіледі. Бұл уақытта фазалардың бөлінуін берілген n мәндерде екі реагентті тура араластырумен жету қиын. Бірінші жағдайда БАЗ концентрациялары полиэлектролитті тізбекті толтыра отырып стехиометриялық комплекстердің түзілуін тудырады. Осы кезде фазалардың бөліну жағдайы полиэлектролиттің және оның гидрофобизациясының зарядының толық бейтараптануы болады. Нәтижесінде «ерігіш» комплекстер түзілетін БАЗ-дар мицеллаларына полимер тізбегі орнатылған кезде екінші жағдайда молекулаішілік мицеллалардың түзілуіне мүмкіндік туады.

Қорытынды:

Полимер-металл үштік комплекстері – бұл полиэлектролит (полимер), металл ионы және детергент (беттік-активті зат) арасындағы күрделі өзара әрекеттесу нәтижесінде түзілетін құрылымдар. Мұндай комплекстердің түзілуі электростатикалық, координациялық және гидрофобтық әрекеттесулерге негізделген. Сілтілік және ауыспалы металл иондары полимер мен БАЗ арасындағы өзара байланысқа әсер етіп, комплекстің құрылысы мен тұрақтылығын өзгертеді. Бұл құбылыс су тазарту, металл иондарын байланыстыру, биосенсорлар және аналитикалық химияда кеңінен қолданылады.

Пысықтау сұрақтары:

1. Полимер-металл үштік комплексі дегеніміз не?
2. Мұндай комплекстер қандай компоненттерден тұрады?
3. Сілтілік металл иондарының комплекс түзу процесіне әсері қандай?
4. Ауыспалы металл иондары қандай ерекшеліктер береді?
5. Детергенттердің комплекстегі рөлі қандай?
6. Полимер-металл-БАЗ әрекеттесуінің негізгі күштері қандай?

7. Комплекс түзілу процесінде рН пен иондық күштің маңызы қандай?
8. Бұл комплекстердің практикалық қолданылу салалары қандай?
9. Полимердің молекулалық массасы мен құрылымының әсері қандай?
10. Үштік комплекстердің тұрақтылығын қалай зерттеуге болады?

Дәріс 10

Мицелла түзілуінің псевдофазалық моделі

Дәрістің жоспары:

Мицеллаларды фазаға жатқызуға бола ма?

БАЗ еруіне температура әсері. Крафт нүктесі

Және оларға гетерогендік жүйелердің тепе-теңдік заңдарын қолдану қаншалықты орынды?

Дәрістің мақсаты:

Студенттерге мицеллаларды жеке фаза ретінде қарастыру мүмкіндігін, беттік-активті заттардың (БАЗ) еруіне температураның әсерін, атап айтқанда Крафт нүктесінің мәнін түсіндіру. Сонымен қатар, мицеллярлық жүйелерге гетерогендік жүйелердің тепе-теңдік заңдарын қолданудың теориялық негізін және шектеулерін талдауға үйрету.

Мицелла түзілу процесінің термодинамикалық параметрлерін шамалау үшін мицеллаларды фазаға жатқызуға бола ма және оларға гетерогендік жүйелердің тепе-теңдік заңдарын қолдану қаншалықты орынды екенін анықтау керек. Мицеллалар фазаның классикалық анықтамасына сәйкес келмейді, себебі олар **нақты санды** молекулалардан тұрады және **құрылымы** бірқалыпты емес.

Неміс ғалымы **Крафт** бұл нүктені, дәлірек айтсақ температура интервалын, БАЗ-дың ерігіштігінің күрт өсуімен байланыстырған.

Крафт нүктесі **концентрациялық және температуралық** 2 параметрмен сипатталады. Оның мәні **БАЗ құрылымына** тәуелді және **ерігінді құрамының** функциясы болып келеді.

БАЗ өздігінен ассоциациялануына температура ықпалының көптеген маңызды көріністері белгілі. Тәжірибелік маңызға ие олардың біреуі БАЗ ерігіштігінің температураға қатты тәуелділігі, негізінен иондық БАЗ-ға тән. Төменгі температурадағы олардың ерігіштігі болмашы болуы мүмкін, бірақ тар температура интервалында күрт артуы мүмкін (шама тәртібінде). Бұл заңдылықты әдетте Крафт құбылысы деп атайды, ерудің күрт артуының басталу температурасын Крафт нүктесі немесе Крафт температурасы деп атайды. Бұл облыстағы БАЗ ерігіштігінің температураға тәуелділігі келесі суретте келтірілген.

БАЗ-дардың еру диаграммасының жалпы түрі 1-суретте көрсетілген

Мұндағы БАЗ ерігіштігінің температураға тәуелділік диаграммасы судың фазалық диаграммасына ұқсас:



Иондық БАЗ-дың ерітіндісінің фазалық диаграммасы.

1 қисық – кристалл/ерітінді, 2 қисық – кристалл-мицелла, 3 қисық – мицелла-ерітінді тепе-теңдіктеріне сәйкес

- 1 - қисық БАЗ кристалдарын оның гомогендік ерітіндісінен бөледі,
- 2 - қисық – БАЗ кристалдарын мицеллалық ерітіндіден
- 3 - қисық - мицеллалық ерітіндіні шын ерітіндіден бөледі.

Бұл үш қисықтың түйісу нүктесінде шын ерітінді, кристалл және мицеллалық ерітінді бірдей болады, оны Крафт нүктесі деп атайды.

Жалпы диаграмма келбетінің фазалық диаграммаға ұқсауының өзі, әрине, мицелланы фаза деп қарастыруға болатындығын көрсетеді. Бұл диаграммаға Гиббстің фазалар ережесін қолданайық:

$$C = K - \Phi + 2$$

C – еркіндік дәрежесінің саны, K – компоненттер саны, Φ – фазалар саны.

$P=const$ 3 қисықтың кез келгеніне фазалар ережесі былай жазылады:

$$C = 2 - 2 + 1$$

Егер мицелланы фаза деп қарастырсақ, онда Крафт нүктесі үшін еркіндік дәрежесі:

$$C = 2 - 3 + 1 = 0$$

Бұл жағдайда фазалар бір нүктеде қиылысуы керек және бұл факт мицеллаларды фаза деп қарастырудың дұрыстығын дәлелдейді.

Крафт нүктесі БАЗ молекуласының құрылымы өзгеруіне байланысты біраз өзгеріске ие болады. Алкил тізбегі бар БАЗ-тар келесі сипаттамаларға ие:

1. Крафт нүктесі алкил тізбегінің артуына байланысты ұлғаяды, ұлғаю тұрақты емес.

2. Крафт нүктесі полярлы топ пен қарсы ион табиғатына қатты тәуелді. Тұз қосу әдетте Крафт нүктесінің артуына әкеледі. Сонымен қатар, көптеген еріген басқа заттар оны төмендетеді. Крафт нүктесі мен қарсыион табиғатын байланыстыратын жалпы заңдылықтар анықталмаған.

Крафт әсері БАЗ молекулярлы ерігіштігінің температураға тәуелділігі мен МТДК (мицелла түзудің дағдарыстық концентрациясы) температураға тәуелділігі құбылыстарының бір уақытта көрінуімен түсіндіріледі. Жоғарыда айтылғандай, МТДК температураға аз тәуелді, бірінші жақындауында оны температураға мүлдем тәуелді емес деп айтуға болады. Сонымен қатар, мицелланың құрамдас сольватталған иондарға бөлінуі қарапайым тұздарға тән секілді температурамен бірге артады. Егер мұндай еру МТДК-дан төмен болса, мицеллалар түзілмейді және БАЗ-ның жалпы ерігіштігі төменгі молекулярлы ерігіштікпен шектеледі.

Сонымен қатар, БАЗ композицияларын Крафт нүктесін төмендету үшін жасайды. Крафт температурасы гидратталған БАЗ-дың балқу нүктесі болып табылады. Крафт нүктесінен төмен температурада ерітіндідегі төмен концентрациясы байланысты БАЗ-ды қолдануға болмайды. Кейбір жүйелер Крафттың әвтективті нүктелеріне ие, мысалы екі алкилбензолсульфонаттардың қоспасы. Осылайша, бұл заттардың қоспасын жеке БАЗ-дардың Крафт температурасынан төмен температураларда қолдануға болады.

БАЗ әрекетінің синергизмі жұп бетті-активтік заттардың тазалау тиімділігін арттырғанда байқалады.

Синергизм ([грек](#), synergos — бірлесіп әрекет ету) — [химиялық](#) заттектердің өзара қарым-қатынасының нәтижесінде бірлесіп жасаған әрекеті.

Ешқандай да жекеше құрамдас беттен майлы ластануды жоя алмайды, ал БАЗ қоспасы бұл ластануды 55%-ға дейін жояды. Максималды тазалау қабілеттігі екі фактордың:

- БАЗ қоспасының орналасуының оңтайлы дағдарыстық параметрімен;
- майлады солубилиздеуге қабілетті мицеллалардың оңтайлы санымен.

Крафт нүктесі көмірсутек радикал ұзындығы, қарсы ион заряды және иондық топтың заряды өскен сайын жоғарылайды (1-кесте).

Аниондық БАЗ	$T_{кр}, ^\circ C$
$C_{10}H_{21}OSO_3Na$	8
$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	8 - 20
$C_{14}H_{29}OSO_3Na$	20.5 - 36
$C_{12}H_{25}OSO_3Na \cdot 1/2Ca$	50 - 53.4
$C_{12}H_{25}OPO_3Na$	< 20

Температураның жоғарылауымен тізбектердің жылу тербелістерінің қарқындылығы артады, ал белгілі бір температурада тізбектердің бір өлшемді "балқуы" жүреді. Кристаллдағы олардың арасындағы үйлесімділік күштерінің әлсіреуі және полярлық топтардың сумен әрекеттесуі кристалл торының бұзылуына әкеледі, ал алкил тізбектерінің икемділігінің пайда болуы оларды "сұйық" бөлшектер – мицеллаларға біріктіруге мүмкіндік береді. Крафт нүктесінен төмен бұл тізбектің қаттылығына және тізбектің күшті "бүйірлік" бірігуіне жол бермейді. Кейбір жағдайларда молекулалық құрылымдық қайта құру кристалл құрылымының тиісті өзгеруіне әкелуі мүмкін, содан кейін ТКр беттік-кристалл полиморфты түрлендірулердің бірінің температурасына сәйкес келеді.

Қорытынды:

Мицелла түзілуінің псевдофазалық моделі БАЗ (беттік-активті заттар) молекулаларының мицелла түзетін процесін екі псевдофаза арасындағы тепе-теңдік ретінде қарастырады. Критикалық мицелла түзілу концентрациясына (КМТК) жеткенде, жүйеде мономерлі және мицеллалық екі фаза пайда болады.

Бұл модель мицелла түзілу механизмін қарапайым түрде түсіндіруге, БАЗ-дың концентрациясын, ерітінді қасиеттерін және қолдану тиімділігін болжауға мүмкіндік береді.

Пысықтау сұрақтары:

1. Мицелла түзілуінің псевдофазалық моделі қандай ұғымға негізделген?
2. Критикалық мицелла түзілу концентрациясы (КМТК) дегеніміз не?
3. Псевдофазалық модель бойынша ерітіндіде қандай екі фаза түзіледі? Бұл модельдің артықшылығы неде?
4. Псевдофазалық модель мицелла түзілуінің қай аспектілерін нақты түсіндіреді?
5. Бұл модель тәжірибеде қандай жағдайларда қолданылады?
6. Псевдофазалық модель қандай кемшіліктерге ие болуы мүмкін?
7. Бұл модельді қандай нақты мысалдармен байланыстыруға болады?

Пайдаланылған әдебиеттер:

1. Тәжібаева С.М. Беттік-активті заттар. Оқу құралы. Алматы, 2016. - 220 б.
2. Тәжібаева С.М., Тюсюпова Б.Б., Мұсабеков Қ.Б. БАЗ-дардың физика-химиясы бойынша зертханалық жұмыстар. Алматы: Қазақ университеті, 2016.- 50 б.
3. Kudaibergenov S.E. Polyampholytes. Past, Present, Perspectives. Cop-Almaty.kz. 2021. - 222 p.

4. Зезин А.Б., Кабанов В.А. Новый класс водорастворимых полиэлектролитов. Успехи химии. 2002. Т. LI, N9. 1447-1483.
5. Jean-Rene Authelin, Alan P. Mackenzie, Don H. Rasmussen, Evgenyi Y. Shalaev. Water Clusters in Pharmaceuticals Review. Journal of Pharmaceutical Sciences. 2014. Wiley Periodicals, Inc. and the American Pharmacists Association.
6. Қоқанбаев.Ә.Қ.. Сулы ерітінділердегі бетті-активтік заттар және полимерлер: Оқулық. /К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман / Ағылшын тілінен аударма – Алматы: 2017.
7. С.Ш.Құмарғалиева. Коллоидтық химия. Беттік құбылыстар және дисперсті жүйелер: оқу құралы. - Алматы: Қазақ университеті, 2017. – 274 б.

