

13 -дәріс

Аты. Иондалатын макромолекулалар (полиэлектролиттер). Полиэлектролиттердің ерекшеліктері.

Мақсаты: келесі танымдық оқыту нәтижелерін қалыптастырады:

- зарядтың макромолекулалардың конформациясына әсерін байланыстыру;
- зарядталған тізбектердің иондарға қарсы әрекеттесуін түсіндіруді;

Дәрістің мазмұны: Полиэлектролиттер. Зарядтардың макромолекуланың конформациясына әсері. Полиэлектролит ерітіндісінің қасиеттері. Иондалатын макромолекулалардың химиялық және физика-химиялық қасиеттерінің ерекшеліктері (полиқышқылдар, полинегіздер және олардың тұздары). Полиэлектролиттердің гидродинамикалық қасиеттері. Иондық тепе-теңдік. Амфотерлік полиэлектролиттер. Полимерлердің концентрленген ерітінділері, полимерлі гидрогельдер. Зарядталған тізбектердің қарсы иондармен әрекеттесуі. Торлардың коллапсы. Полиэлектролит ерітінділерінің қасиеттері. Полиэлектролиттердің тұтқырлық қасиеттерін зерттегендегі заряд әсері.

Сынақ сұрақтары:

Төмен молекулалы электролиттердің қасиеттеріне ұқсас полиэлектролиттердің қасиеттерін атаңыз.

Полиэлектролитті ісінудің қалыптан тыс құбылысының пайда болу себептерін атаңыз. Бұл құбылысты жою жолдарын атаңыз.

Анықтама беріңіз изоэлектрической нүктелері полиамфолита. Оны анықтау әдістері қандай?

Полиамфолиттің изоионды нүктесін анықтаңыз. Оны анықтау әдістері қандай?

Дәріс мазмұны бойынша әдебиеттер:

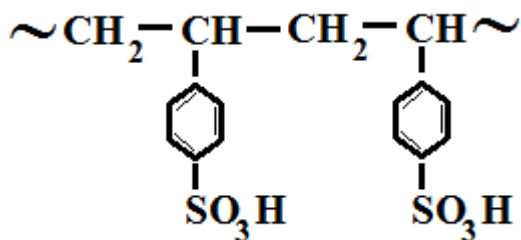
1. Ерғожин Е.Е. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Альманах, 2019. - 451 б.
2. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Полимерлердің химиясы мен физикасы. – Алматы: ҚР Жоғары оқу орындарының қауымдастығы, 2012. - 391б.
3. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Print-S, 2008. – 407 б.
4. Абдықалыкова Р.А. Полимерлерді хим. түрлендіру ж/е модиф. // Оқу құр. – Алматы: Қазақ униv, 2003. – 44 б.
5. Абдықалыкова Р.А., Рахметуллаева Р.К., Үркімбаева П.И. Оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2015. – 253 б.
6. Қаржаубаева Р.Ғ. Полимерлеу процестерінің химиясы // Оқу құр. – Алматы: Қазақ университеті, 2002. – 80 б.
7. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов. – М.: Академия, 2008. – 366 с.
8. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. Учебник. – М.: Юрайт, 2020. – Т1, 365 с, Т2, 243 с.
9. Зезин А.Б. Высокомолекулярные соединения. Учебник и практикум. – М.: Юрайт, 2017. – 340 с.
10. Кулезнев В.Н., Шершнеv В.А. Химия и физика полимеров. – М.: Колос С, 2014. – 367 с.

Иондалатын макромолекулалар (полиэлектролиттер). Полиэлектролиттердің ерекшеліктері.

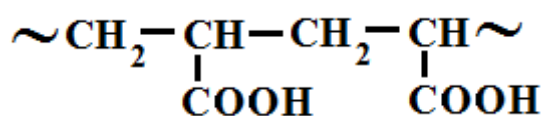
Полиэлектролиттер деп макромолекуласында иондарға диссоциацияланатын ионогенді тобы бар жоғары молекулалық қосылыстарды айтады.

Ионогендік топтардың табиғатына және диссоциациялану дәрежесіне байланысты күшті және әлсіз полиқышқылдар және полинегіздер деп бөлінеді. Полиэлектролиттер табиғатта да кездеседі (белок – тізбегі шамамен 20 шақты амин қышқылдарының түрлерінен құралған және тізбегінде полипептид –CO-NH- тобы бар).

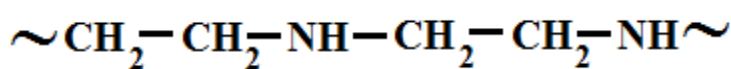
Полипептид тізбегіндегі орынбасарлар қышқылдық және негіздік қасиет көрсетеді. Сондықтан белок *полиамфолит* болып есептеледі.



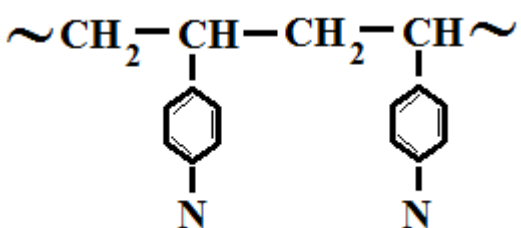
полистирол
сульфоқышқылы
(күшті қышқыл)



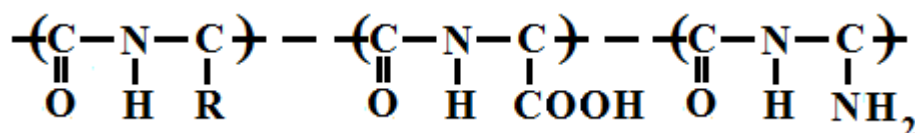
полиакрил қышқылы
(әлсіз қышқыл)



полиэтиленимин
(әлсіз негіз)



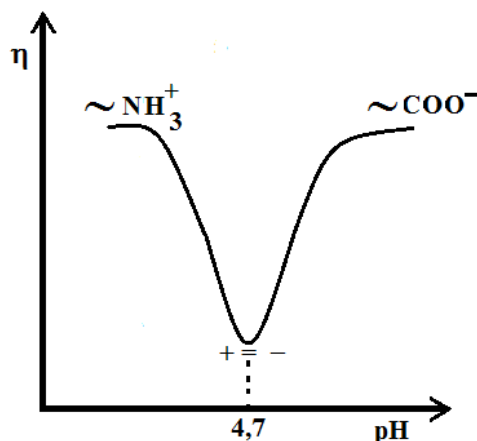
полиэтиленпиридин
(күшті негіз)



белок, полиамфолит

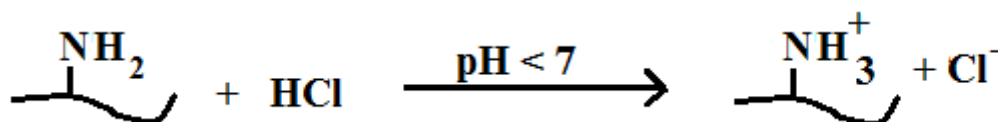
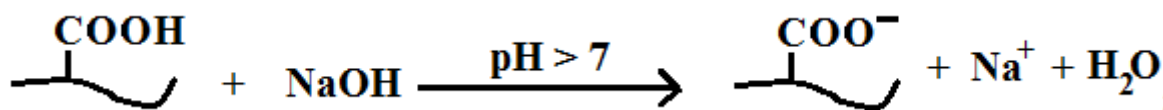
Полиэлектролиттердің өздеріне тән қасиеттері болады, ол полииондардың бір-бірімен және қарсы иондармен әрекеттесуінен болады. Осы зарядтардың әрекеттесуі полиэлектролит ерітінділерінің тұтқырлық қасиеттерін зерттегенде анық байқалады.

Мысал ретінде желатина (белок) ерітінділерінің тұтқырлығының рН орталыққа тәуелділігін қарайық.

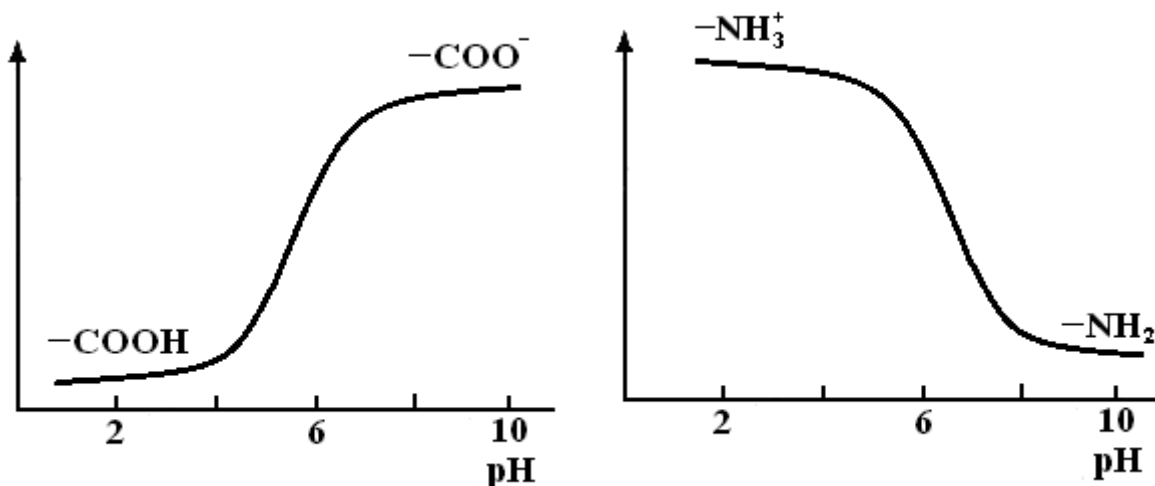


pH=4,7 ерітіндінің тұтқырлығы ең минималды мәнінде болады. Оны *изоэлектрлік нүкте* (pH_и) деп атайды.

Бұл нүктеде диссоциаланған қышқылдық және негіздік топтардың саны тең және минималды. Бұл жағдайда полимер тізбегі жұмырланып, кішірейді. Егер осы ерітіндіге төмен молекулалық электролиттерді (қышқыл немесе негіз) қосса, pH жылжиды, желатиннің диссоциалану дәрежесі өседі.

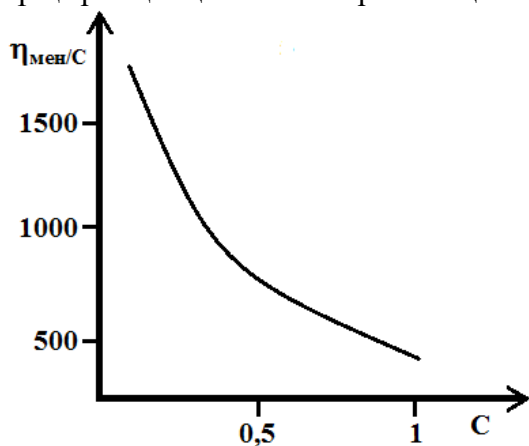


Екі жағдайда да макромолекула конформациялық өзгеріске ұшырайды, яғни тығыз шумақтан жазылған шумаққа айналады.



Қышқылдық ортада тек қана негіздер диссоциацияланады (-), сілтілік ортада тек қана қышқылдар диссоциацияланады (+). Белгілі бір ортада (+) = (-) тең, яғни қарама-қарсы зарядтар теңескендегі жағдайды *изоэлектрлік нүкте* деп атаймыз.

Полиондар төмен молекулалық қарсы иондармен әрекеттескенде келтірілген тұтқырлықтың полиэлектролиттің концентрация тәуелдігі өзгереді.



Бұл эффект электростатикалық ісіну эффектісі деп аталады. Оның себебі ерітінді сұйытылған сайын қарсы иондардың концентрациясы азаяды, полиион зарядтарын қалқалау дәрежесі де төмендейді.

Зарядтардың электростатикалық тебісуінің артуы нәтижесінде тізбек жазылып, ерітіндіде алып тұрған көлемі ұлғаяды. Полиэлектролиттер төменгі молекулалы аналогтарына қарағанда әлсіз электролиттер болады.

Полиэлектролиттерді потенциалдік

титрлеудің арқасында диссоциалану константасын, рН аймағын анықтауға болады:

$$K = \frac{[H^+][COO^-]}{[COOH]} = H^+ \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

α – диссоциациялану дәрежесі. Логарифмдегенде:

$$pH = pK_a + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

мұндағы $pH = -\lg[H^+]$; $pK_a = -\lg K_a$.

Поликышқыл үшін полианион мен сутегі ионы арасындағы электростатикалық байланысты ескеретін қосымша күш жазу керек:

$$pH = pK_a^0 + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} + 0,43 \frac{C_{эл.}}{RT}$$

көп жағдайда:

$$pH = pK^0 + n \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad n > 1, \text{ бұл Гендерсон-Гассельбах теңдеуі.}$$

Ион алмастырғыштар – иониттер – электролиттердің ерітінділерімен жанасқанда ион алмастыруға қабілетті заттар. Олардың көпшілігі суда ерімейтін, қатты, құрылымы аморфты не кристалды, ионгенді топтары бар полиэлектролиттер.

Осы ионгенді топтарға байланысты катиониттер және аниониттер деп бөлінеді.

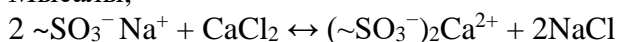
Катиониттердің қышқылдық ионгенді топтары бар. Мысалы:

$-SO_3H-$; $-COOH-$; $-PO_3H_2-$; $-AsO_3H_2-$.

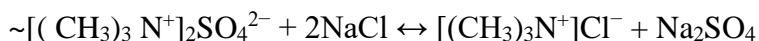
Аниониттердің негіздік топтары бар. Мысалы: $-NH_2-$; $=NH-$; $\equiv N\equiv$; N^{+-} .

Катиониттер төмен молекулалық электролиттермен жанасқанда олармен катионды, ал аниониттер анионын алмастырады.

Мысалы,



катионит



анионит

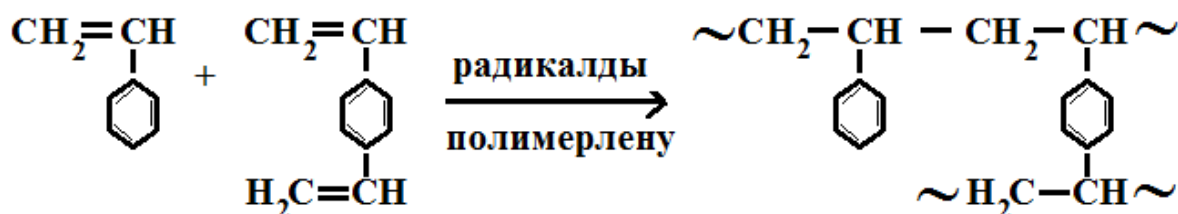
Диссоциациялану константасының мәніне байланысты күшті, орта, әлсіз қышқылды не негізді болып бөлінеді.

Иониттердің негізгі сипаттамасы *алмасу сыйымдылығы*. Ол иониттің құрғақ масса бірлігінде немесе көлем бірлігінде ион алмасуға қабілетті бекітілген иондардың санымен анықталады (экв/г немесе экв/см³). Табиғатына қарай иониттер бейорганикалық, органикалық, табиғи және жасанды (синтетикалық) болады. Көбіне синтетикалық қолданылады, себебі олардың құрамы тұрақты, ион алмастыруға өте қабілетті, химиялық тұрақты, механикалық берік, бағытталған. Синтетиканың негізінде алынған жоғары молекулалық қосылыстар.

Ион алмастырғыштарды үш әдіспен алады:

1. Поликонденсациялау. 2. Полимерлену. 3. Полимерге ұқсас түрлендіру.

Поликонденсациялаумен катиониттер алынады. Иониттерді негізінен полимерге ұқсас түрлендіру арқылы алады. Көбіне стирол мен дивинилбензолдың торланған сополимерін қолданады:



Соңғы кезде Краун эфир тобы бар комплекс түзгіш иониттер алынуда.

Ион алмастырғыштар суды жұмсартуда, тұзсыздандыруда, түсті және сирек кездесетін металдарды бөліп алуда, қалдық және ағынды суларды тазалауда, медицинада антибиотиктер мен дәрумендерді тазалауда, химиялық реакцияларын жүргізу үшін катализатор ретінде қолданылады.