ARALASH ERITUVCHILI ISHQOR ERITMALARIDAN POLIVINIL SPIRT GELINING BO'KISH KINETIKASI

Atavullaeva Sh.Sh.
Sh.Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti tayanch doktoranti
Tursunova G.X.
Sh.Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti dotsenti, PhD
Djurayeva R.A.
Sh.Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti magistri
Trobov X.T.
Sh.Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti professori, k.f.d.

Annotatsiya. Ishqorlarning suvli va aralash (suv-izopropil spirt) erituvchili eritmalaridan qutbiy guruhlari dissotsilanmaydigan polivinil spirt (PVS) geli granulalarining bo'kish kinetikasi optik mikrometriya usulidan foydalanib o'rganilgan. Polimer gel granulalari bo'kish darajasining suvli va aralash erituvchili eritmalarda turlicha o'zgarishi qayd etilgan. Tajriba natijalari asosida PVS geli yordamida optik mikrometriya usuli bilan suvli-organik aralashmalarni tahlil qilish mumkin ekanligi isbotlandi.

Kalit so'zlar: Aralash erituvchilar, polivinil spirt geli, bo'kish darajasi, ishqor eritmalari, konsentratsiya, vaqt, modda miqdori, Gibbs energiyasi.

Аннотация.Методом оптической микрометрии исследована кинетика набухания гранулы геля поливинилового спирта (ПВС) с недиссоциирующими полярными группами из водных и смешанных (вода-изопропиловый спирт) растворов щелочей. Выявлены различия изменения степени набухания гранулы полимерного геля в водных растворах и растворах содержащие смешанные растворители. На основании экспериментальных результатов доказано, что с использованием геля ПВС возможности анализа водно-органических смесей методом оптической микрометрии.

Ключевые слова: смешанные растворители, гель поливинилового спирта, степень набухание, растворы щелочей, концентрация, время, количество вещества, энергия Гиббса.

Abstract. The swelling kinetics of polyvinyl alcohol (PVS) gel granules whose polar groups do not dissociate from solutions of alkalis in aqueous and mixed (water-isopropyl alcohol) solvents was studied using the optical micrometry method. Different changes in the degree of swelling of polymer gel granules were noted in aqueous and mixed solvent solutions. Based on the results of the experiment, it was proved that it is possible to analyze aqueous-organic mixtures by optical micrometry using PVS gel.

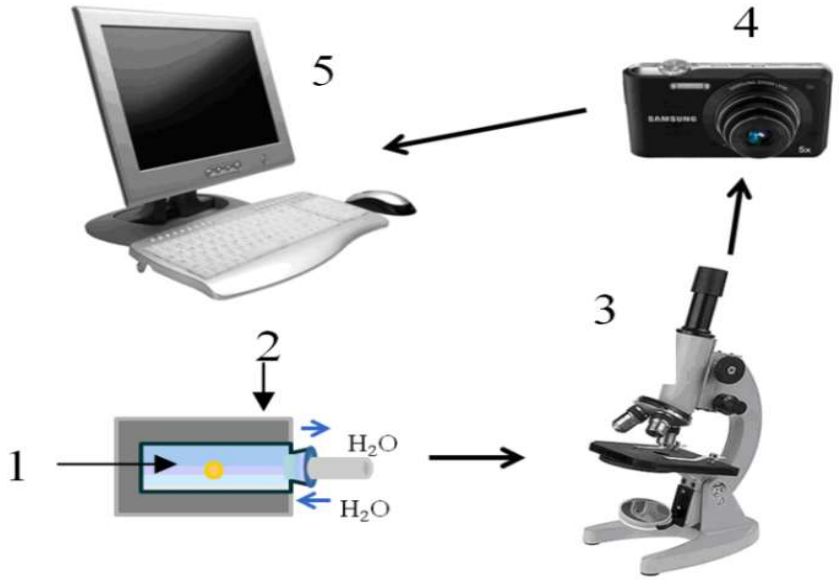
ISSN 3030-3907

Key words: Mixed solvents, polyvinyl alcohol gel, boiling point, alkali solutions, concentration, time, amount of substance, Gibbs energy.

Kirish. Polimer materiallar bo‘kishining qo‘shfazali fizik-matematik modeli yordamida elektrolitlarning turli konsentratsiyali eritmalaridan polimer gellarning bo‘kish kinetikasini o‘rganish [1] va har bir alohida olingan modda eritmasi uchun modelning xarateristik koeffitsiyentlarini aniqlash [2], analitik sezgir datchik sifatida tabiiy va oqova suvlar, texnik eritmalar tarkibidagi moddalarning tabiatini va konsentratsiyasini aniqlashga imkon yaratadi [3-6]. Bunday jarayonlarda aralash suvli va organik erituvchili sistemalarning qo‘llanilishi dolzarb bo‘lmoqda. Suvli-organik erituvchili sistemalardan polivinil spirt asosida (PVS) olingan gellarning bo‘kish jarayonini o‘rganishda erituvchi zichligining bo‘kish jarayoniga ta’siri [7-8] ishlarda qayd etilgan. Suv-spirt-tuz tarkibli ko‘p komponentli sistemalarda komponentlarning fazalararo taqsimlanishini termodinamik jihatdan yoritishga bag‘ishlangan ilmiy izlanishlar [9,10] manbalarda keltirilgan. Shundan kelib chiqqan holda, mazkur maqolada qutbiy guruhlari dissotsilanmaydigan polivinilspirt gelining natriy va kaliy gidroksidlari suvli va aralash (suv-spirt) erituvchili turli konsentratsiyali eritmalaridan bo‘kish jarayoni muhokama qilingan.

Tajribaviy qism. Qutbiy guruhlari dissotsilanmaydigan PVS geli granulalarining bo‘kish kinetikasini o‘rganish uchun suvli va aralash (suv-izopropil spirt) erituvchili ishqorlarning (NaOH va KOH) 0,025; 0,05; 0,075; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 n li eritmalaridan foydalanildi. Barcha tajribalar optik mikrometriya usuli yordamida olib borildi. Ishqor eritmalarining konsentratsiyalari 0,05 n li xlorid kislotaning fiksanal eritmasi orqali titrlash usulida aniqlandi. Sezgir datchiklar sifatida tikilgan PVS gelining sferik va ovalsimon shakllardagi granulalari qo‘llanilib, ularning diametrlari 0,75 - 0,95 mm ni tashkil etdi. Tajriba natijalarining aniqlik darajasi yuqori bo ‘lishi uchun o‘lchashlar 4 martadan bajarildi. Optik mikrometrik usul bilan avval ajratib olingan suvdagi granulalarning o‘lchamlari aniqlandi. Granula hajmini aniqlashning xatosi 0,45–1,5% ni tashkil etdi. So‘ngra granulalar muayyan konsentratsiyali NaOH va KOH eritmalariga o‘tkazilib ikki soat davomida ushlandi. PVS granulalari va muayyan konsentratsiyali eritma orasida muvozanat qaror topgandan so‘ng, granulalarning eritmadagi o‘lchamlari aniqlandi. Optik mikrometrik usul yordamida polimer gellarning bo‘kish darajasini aniqlash uskunasining tuzilishi 1-rasmda keltirilgan.

ISSN 3030-3907



Rasm-1. Optik mikrometriya usulda polimer gel bo‘kishini aniqlash qurilmasi: 1–granula joylashtiriladigan kvarsli kyuveta; 2–termostatlangan yacheyka; 3 – mikroskop; 4 – videokamera; 5–dasturlar paketi bilan jihozlangan PK.

Olingan natijalar tahlili. Ishqorlarning aralash (suv-spirt) erituvchili eritmalarida erigan modda konsentratsiyasini 0,25 M dan oshirilganda aralash erituvchilarning qavatlanish hodisasi kuzatildi. Shuning uchun ishqor eritmalarining konsentratsiyasi 0,025 M dan 0,250 M oralig‘ida olindi. Tajribalardan olingan natijalarning ba’zilari 2-rasm va 1-jadvalda keltirilgan.

Jadval-1

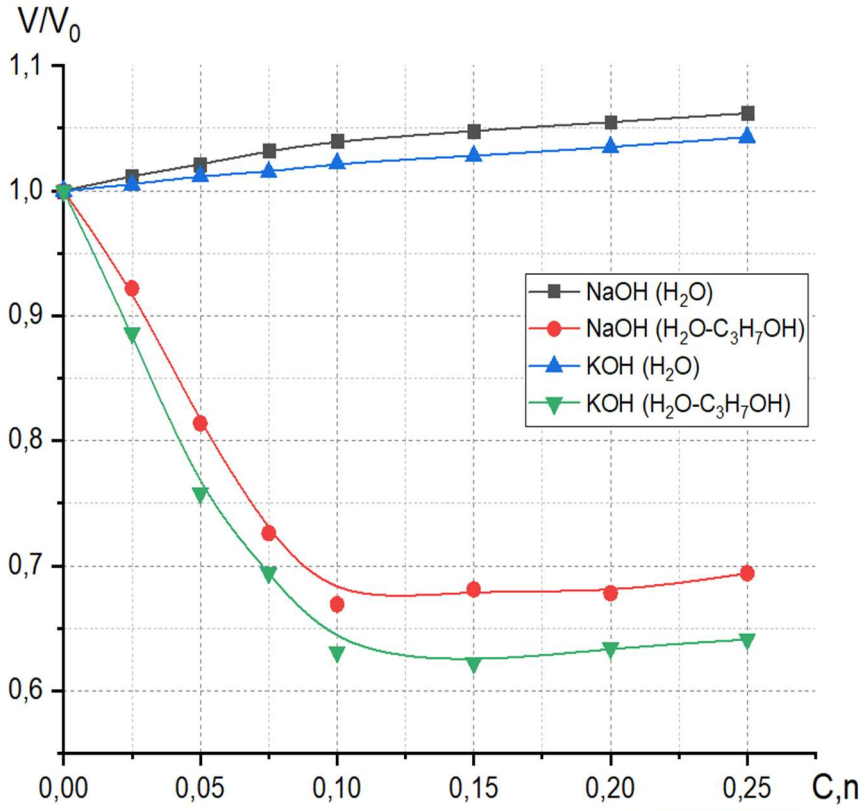
Suvli va aralash (suv-izopropil spirt) erituvchili ishqorlarning turli konsentratsiyali eritmalaridan PVS geli bo‘kish darajasining o‘zgarishi

T/r	1	2	3	4	5	6	7
C, n	0,025	0,050	0,075	0,100	0,150	0,200	0,250
V/V_0 NaOH (H_2O)	1,012	1,021	1,032	1,040	1,048	1,055	1,062
V/V_0 NaOH (H_2O-spirt)	0,922	0,814	0,726	0,669	0,681	0,678	0,694
V/V_0 KOH (H_2O)	1,005	1,012	1,015	1,022	1,028	1,035	1,043
V/V_0 KOH (H_2O-spirt)	0,886	0,758	0,694	0,631	0,622	0,634	0,641

Tajribalarda olingan natijalardan ko‘rinadiki (2-rasm) PVS gelining ishqor eritmalaridan bo‘kish darajasi suvli va aralash erituvchili eritmalarda muvozanatdagi eritma konsentratsiyasi oshishi bilan bir-biridan keskin farq qiladi. Ishqorlarning aralash erituvchili eritmalarida eritma konsentratsiyasi oshishi bilan polimer gelning bo‘kish darajasi kamayadi, aksincha suvli eritmalarda esa PVS geli nisbiy hajmining ko‘payishi kuzatildi. Bunday bog‘liqlikni quyidagicha tushuntirish

ISSN 3030-3907

mumkin: ishqor eritmalarida spirtlar tarkibidagi gidroksil guruhlarning dissotsilanishi kuzatiladi, natijada gel-eritma sistemasida dissotsilangan zarrachalarning darajasi dissotsilanmaganlarga nisbatan ko‘p bo‘ladi. Shuningdek, bo‘kish jarayonida eritmalarning pH ko‘rsatkichi 7 dan 14 gacha o‘zgaradi. Suvli eritmalarda ishqor konsentratsiyasi oshishi bilan PVS tarkibidagi gidroksil guruhlarning dissotsilanishlar soni ortadi, natijada polimer gelning nisbiy hajmi ortaadi. Ammo, aralash erituvchili eritmalarda esa muvozanatdagi eritma konsentratsiyasi oshishi bilan suvning aktivligi kamayadi, bu esa polimer gel nisbiy hajmining kamayishiga olib keladi. Bir vaqtning o‘zida bu ikki jarayonning borishi polimer gel granulalari bo‘kish darajasining suvli va aralash erituvchili eritmalarda turlicha o‘zgarishini ko‘rsatadi.



Rasm-2. PVS geli granulalari bo‘kish darajasining muvozanatdagi eritma konsentratsiyasiga bog‘liqligi.

Optik mikrometrik usul bilan bajarilgan tajribalarning natijalari yuqori aniqlikda bo‘lishi uchun har bir tajriba 4 martadan takrorlanib bajarildi. Shunday natijalardan biri 2-jadvalda keltirilgan.

Tadqiqotlar davomida polimer gellar tuzilishining fizik-kimyoviy geterofazali modelning kinetik koeffitsiyentlarning qiymatlaridan foydalanib turli konsentratsiya ishqor eritmalari uchun nazariy jihatdan bo‘kish kinetikasining egri chizig‘i hosil qilindi. Kinetik egri chiziqlarning qiymatlari «Polymer_swelling_kinetics 5.1»

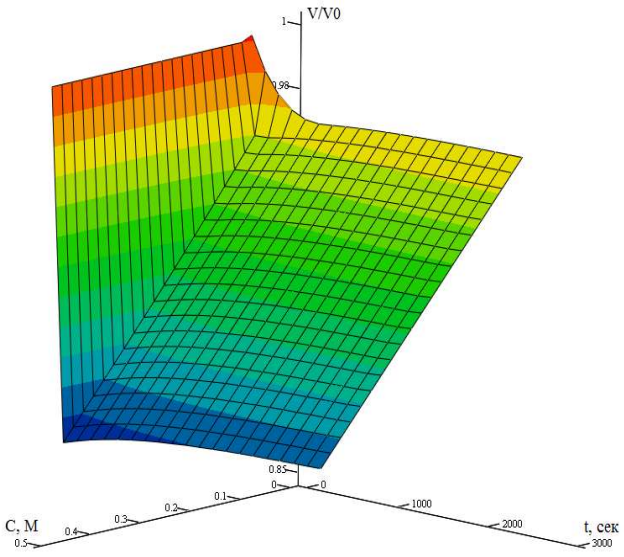
ISSN 3030-3907

dasturi asosida hisoblandi. Ishqorlarning turli konsentratsiyali eritmalaridan olingan kinetik egri chiziqlar yordamida uch o‘lchamli (3D) sirt yuza massivi grafiglari tuzildi. Shunday grafiklardan biri 3-rasmda keltirilgan. Bu sirt yuza massivi kinetik egri chiziqni bilgan holda noma’lum eritmaning konsentratsiyasini aniqlash imkonini beradi.

Jadval-2

PVS geli granulalari bo‘kish darajasining muvozanatdagi KOH eritmasi konsentratsiyasiga bog‘liqligi

Eritma konsentratsiyasi, C(n)	Suv aktivligi, a_w	1-chi o‘chashdagi bo‘kish darajasi, V/V_0	2-chi o‘chashdagi bo‘kish darajasi, V/V_0	3-chi o‘chashdagi bo‘kish darajasi, V/V_0	4-chi o‘chashdagi bo‘kish darajasi, V/V_0	Granula o‘rtacha bo‘kish darajasi, V/V_0
0,00	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
0,36	0,996	1,047	1,038	1,049	1,040	1,043
0,58	0,985	1,071	1,063	1,075	1,073	1,070
0,72	0,979	1,101	1,108	1,090	1,095	1,100
0,93	0,968	1,134	1,140	1,131	1,136	1,134
1,22	0,954	1,168	1,175	1,160	1,165	1,168
1,45	0,942	1,180	1,185	1,170	1,183	1,179



Rasm-3. Turli konsentratsiyali KOH eritmalaridan PVS ning bo‘kish jarayoning 3D-yuza ko‘rinishi.

ISSN 3030-3907

Shuningdek, tajriba natijalaridan foydalanib, bo‘kish jarayonining izoterm-izobar potensiali hisoblandi. Olingan natijalardan biri 3-jadvalda keltirilgan. Polimer gellar bo‘kish jarayonining Gibbs erkin energiyasi (izobar-izoterm potensial) bu - termodinamik funksiya bo‘lib, suvning muayyan qiymatdagi aktivligida gelning suvsiz quritilgan holatidan bo‘kkan holatga o‘tguncha Gibbs energiyasining o‘zgarishini bildiradi [11]. Real sistemalarda polimer gellarning suvli yoki aralash erituvchili eritmalardan bo‘kish jarayonida izobar-izoterm potensialning o‘zgarishi quyidagi tenglama orqali [12] hisoblandi:

$$\Delta G_{\bar{n}} = RTln\bar{a}_w \quad (1)$$

bu yerda: $\Delta G_{\bar{n}}$ - izobar-izoterm potensialning o‘zgarishi, R-gazlarning universal doimiyligi, T-harorat, $\bar{a}_w$ –polimer gel tarkibidagi sorbirlangan suv aktivligi.

$$\Delta G_{\bar{n}} = RTlna_w = RT\varphi lnN_w = RT\varphi \ln(1 - N_{AX}) == RT\varphi \ln\left(1 - \frac{vm}{\left(\frac{1000}{M_w}\right)+vm}\right) \approx RT\varphi \ln\left(1 - \frac{vmM_w}{1000}\right) \quad (2)$$

bu yerda: φ–erigan moddaning molyal osmotik koeffitsiyenti, m-eritma molyalligi, M_w-erituvchining molekulyar massasi, v–erigan modda molekulasidagi ionlar soni.

Jadval-3

PVS-KOH sistemasining natijalari

Cn	0	0,36	0,58	0,72	0,93	1,22	1,45
a_w	1,000	0,996	0,985	0,979	0,968	0,954	0,942
-ΔG, kJ/mol	0,00	9,93	37,45	52,58	80,58	116,67	148,03

Xulosa. Polimer gellar granulalarining ishqor eritmalaridan bo‘kish jarayonini aniqlashga bag‘ishlangan tajribalarni optik mikrometriya usulida o‘rganish eritma tabiati va konsentratsiyasining polimer hajmi o‘zgarishiga bog‘liqligini ko‘rsatib berdi. Shuning uchun turli moddalar eritmalarining konsentratsiyalarini aniqlashda polivinilspirt asosida olingan materiallarni sezgir analitik datchiklar sifatida qo‘llash tavsiya etiladi, chunki PVS polimeri tikilgan polielektrolitlar (ionitlar)dan farq qilib ion almashinish reaksiyasiga kirmaydi, shuningdek eritma tarkibidagi komponentlar bilan o‘zaro ta’sirlashmaydi. Undan tashqari PVS yordamida suvli eritmalardan tashqari optik mikrometriya usuli bilan suvli-organik aralashmalarni ham tahlil qilish mumkin degan xulosaga kelindi.

ISSN 3030-3907

Adabiyotlar

1. Токмачев М.Г., Ферапонтов Н.Б., Тробов Х.Т., Гавлина О.Т. // Ученые записки физического факультета Московского университета. **2018.** № 5. С.1850303-1-1850303-8.
2. Ferapontov, N. B.; Tokmachev, M. G.; Khudyakova, S. N.; Trobov, K. T. Influence of the Sorbed Acids on the Swelling Degree of the Strongly Basic Ion Exchanger. *Journal of mathematical chemistry* **2019**, *57*, 1140–1153. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s 10910-019-01012-5.
3. Wang, Z.; Zheng, H.; Chen, J.; Wang, W.; Sun, F.; Cao, Y. Effect of Crosslinking Conditions on the Transport of Protons and Methanol in Crosslinked Polyvinyl Alcohol Membranes Containing the Phosphoric Acid Group. *Polymers* **2023**, *15* (21), 4198. https://doi.org /https://doi.org/10.3390/polym15214198.
4. Alam, M. A.; Debnath, A.; Tasnim, K. T.; Sarker, S. S.; Uddin, M. T.; Kamruzzaman, S.; Chowdhury, I. F.; Shawon, M. T. A.; Tang, Z.; Mondal, A. K. Facile Strategy of Fe^{3+} Rich Collagen-Based Composite Hydrogel for Antibacterial, Electricity Harvesting and Sensing Applications. *Materials Today Communications* **2024**, *41*, 110391. https://doi.org/ https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.110391
5. Debnath, A.; Alam, M. A.; Mondal, A. K.; Uddin, M. T.; Shaikh, M. A. A.; Sujan, S. M. A. Development of Flexible Composite Sheet with Chrome Shavings Using Polyvinyl Alcohol as a Cross-Linker. *International Journal of Polymer Science* **2023**, *2023* (1), 6694850. https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2023/6694850.
6. Gagarin, A. N.; Tokmachev, M. G.; Trobov, H. T.; Ferapontov, N. B. Effect of Ion Hydration on the Degree of Swelling of a Crosslinked Polyvinyl Alcohol Gel. *Russian Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *94* (1), 95–101.
7. Tang, Z.; Yang, J.; Li, S.; Wu, Z.; Mondal, A. K. Anti-Swellable, Stretchable, Self-Healable, Shape-Memory and Supramolecular Conductive TA-Based Hydrogels for Amphibious Motion Sensors. *European Polymer Journal* **2024**, *211*, 113034. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/ j.eurpolymj.2024.113034.
8. Tang, Z.; Yu, M.; Mondal, A. K.; Lin, X. Porous Scaffolds Based on Polydopamine /Chondroitin Sulfate/Polyvinyl Alcohol Composite Hydrogels. *Polymers* **2023**, *15* (2), 271. https://doi.org/https://doi.org/10.3390/polym15020271.
9. Uspenskaya I.A., Konstantinova N.M., Mamontov M.N., Veryaeva E.S.. Electromotive Force Measurements and Thermodynamic Modelling of

ISSN 3030-3907

Electrolyte Solutions in Mixed Solvents // Electromotive Force and Measurement in Several Systems. In. Tech, **2011**. P.81 - 106.

10. Веряева Е.С., Константинова Н.М., Мамонтов М.Н., Успенская И.А.. Термодинамические свойства водно-спиртовых растворов хлорида натрия. Система H_20-C_3H_70H-NaCl. Журн. Физ. Химии. **2010.** Т.84. №11. С. 2058 - 2066.
11. Иванов В.А., Карпюк Е.А. Некоторые аспекты термодинамики ионного обмена. Сорбционные и хроматографические процессы. **2015.**Т.15.№1.С.19-34
12. Иванов В. А., Карпюк Е. А. //Термодинамика ионного обмена. /Москва **2016**. С.134.

ISSN 3030-3907