

УДК 678.745.541.182.6

**СВОЙСТВА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА,
СИНТЕЗИРОВАННОГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ
ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТЫ С АКРИЛАМИДОМ
В РАЗЛИЧНЫХ СООТНОШЕНИЯХ**Ш.Р. Амриева
Канд. хим. наук А. Асанов

В работе рассмотрены некоторые свойства образцов полиэлектrolита, полученного сополимеризацией итаконовой кислоты с акрилоамидом в различных мольных соотношениях мономеров, измеряя вязкость, электропроводность, оптическую плотность, рН и структурообразующее действие растворов.

В связи с расширением областей применения большую актуальность имеют работы, посвященные синтезу и изучению свойств водорастворимых полиэлектrolитов (ПЭ), содержащие в своем составе ионизируемые карбоксилатные и слабоионизируемые амидные группы /1, 2/. В этом аспекте определенный теоретический и практический интерес представляет изучение свойств ПЭ, полученных сополимеризацией итаконовой кислоты (ИК) и акриламида (АА) в водной среде при оптимальных соотношениях мономеров по выходу (моль : моль) : 1:6, 1:8, 1:12, условно названные соответственно ИКАА-4-Н, ИКАА-5-Н, ИКАА-6-Н.

Изучение изменения свойств водных растворов этих образцов ПЭ осуществляли, измеряя вязкость (η), электропроводность (χ), оптическую плотность (A), значение рН и структурообразующее действие, определяя количество водопрочных агрегатов (ВПА) в бесструктурной средnezасоленной почве региона Южного Казахстана по методу /3 / в зависимости от концентрации и от рН растворов ПЭ.

Результаты экспериментальных данных свидетельствуют, что значения удельной вязкости (η уд.) и электропроводности (χ уд.) изменяются закономерно в зависимости от концентрации, а приведенная вязкость (η прив.) и электропроводность (χ прив.) изменяются аномально, возрастая по мере разбавления раствора образцов ПЭ (табл.1).

При этом выявлено, что величина вязкости несколько уменьшается по мере увеличения содержания звеньев ИК в составе макромолекул образцов ПЭ, а величина электропроводности, наоборот, несколько увеличивается. Наблюдаемые закономерности связаны с изменением соотношения мономерных звеньев, содержащих ионизируемые и слабоионизируемые функциональные группы.

Таблица 1

**Изменение вязкости (η уд. и η уд./С),
электропроводности (χ уд. и χ уд./С), значения рН
и структурообразующего действия (ВПА) образцов ИКАА
в зависимости от концентрации**

№ п/п	С, ПЭ г/дл	η уд.	η уд./С дл/г	χ уд. :10 1/см * 1/см	χ уд./С	рН	ВПА, %	К эсд
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ИКАА-4-Н								
1.	0,010	0,14	14,00	0,13	13,00	4,78	9,6	19,67
2.	0,025	0,29	10,65	0,25	10,00	4,50	15,0	12,29
3.	0,050	0,35	7,00	0,38	7,60	4,26	22,4	9,18
4.	0,100	0,40	4,00	0,58	5,80	4,05	30,8	6,31
5.	0,250	0,54	2,20	1,04	4,16	3,85	36,7	2,98
6.	0,500	0,78	1,56	1,96	3,92	3,66	42,0	1,72
7.	1,000	1,32	1,32	2,64	2,64	3,45	48,8	1,00
ИКАА-5-Н								
1.	0,010	0,18	18,00	0,09	9,50	4,90	11,2	18,90
2.	0,025	0,36	14,40	0,14	5,60	4,65	18,2	12,81
3.	0,050	0,50	10,00	0,24	4,80	4,46	26,1	8,79
4.	0,100	0,63	6,30	0,39	3,90	4,25	35,6	5,98
5.	0,250	0,96	3,84	0,75	3,00	4,07	46,5	3,18
6.	0,500	1,33	2,66	1,24	2,48	3,95	52,8	1,77
7.	1,000	2,06	2,06	1,91	1,91	3,72	59,4	1,00
ИКАА-6-Н								
1.	0,010	0,17	17,00	0,05	5,00	5,03	10,4	16,68
2.	0,025	0,34	13,60	0,06	3,60	4,79	16,6	10,79
3.	0,050	0,55	11,00	0,16	3,20	4,56	24,8	7,95
4.	0,100	0,71	7,10	0,28	2,80	4,35	32,4	5,19
5.	0,250	1,40	5,60	0,54	2,16	4,16	43,5	2,79
6.	0,500	2,16	4,32	1,02	2,04	3,98	53,0	1,69
7.	1,000	3,20	3,20	1,42	1,42	3,85	62,4	1,00

Аномальный характер изменения η прив. и χ прив. в зависимости от концентрации объясняется увеличением ионизации функциональных групп / 4 / вследствие уменьшения ионной силы по мере разбавления растворов образцов ПЭ, что и является причиной перехода от свернутого к развернутому состоянию макромолекул.

Отсутствие оптической плотности растворов образцов ПЭ указывает на образование термодинамически устойчивого раствора в исследуемом интервале концентраций (0,01 : 1,00 г/дл).

Наблюдается рост количества ВПА в бесструктурной почве по мере увеличения концентрации добавляемых образцов ПЭ. При этом количество ВПА, образующие под влиянием образцов ПЭ, в определенной мере зависит от соотношения функциональных групп в цепи макромолекул. Относительно большое количество ВПА почв образуется в присутствии растворов образца ИКАА-5-Н. Проявление относительно слабого структурообразующего действия образца ИКАА-4-Н может быть связано с меньшей молекулярной массой и наличием более сильных межфункциональных взаимосвязей, которые уменьшают способность образовывать связи с частицами почвы, а также ослабевают мостикообразующие свойства.

Из приведенных данных (табл.1) видно, что количество ВПА с ростом концентрации добавляемых образцов ПЭ хотя и увеличивается, но эффективность структурообразующего действия ($K_{эсд}$), вычисленной по формуле:

$$K_{эсд} = \frac{M_i \cdot C_i}{M_o \cdot C_o}$$

падает, где:

M_i - количество ВПА (в %), образовавшиеся при данной концентрации ПЭ; M_o - количество ВПА, образовавшиеся при введении начальной максимальной концентрации ПЭ; C_o - начальная концентрация ПЭ; C_i - концентрация ПЭ, при которой определяется $K_{эсд}$.

Характер изменения $K_{эсд}$ идентичен и коррелирует с характером изменения величин η прив. и χ прив., которые отражают ионизирующую способность функциональных групп и состояние макромолекул в зависимости от концентрации ПЭ в растворе /5/. Эту закономерность можно объяснить и тем, что по мере разбавления растворов образцов ПЭ уменьшается ионная сила раствора и усиливается диссоциация функциональных групп, за счет чего макромолекулы разворачиваются и в результате увеличивается число свободных активных функциональных групп, способных образовывать связи с почвенными частицами.

По мере увеличения концентрации образцов ПЭ макромолекулы в растворе находятся в более свернутом состоянии из-за усиления взаимосвязи противоионов с макромолекулами. В результате этого уменьшается число активных диссоциированных функциональных групп, которые могут вступать во взаимодействие с поверхностью частиц и одновременно ослабляется мостикообразующая способность макромолекул /6/. Уменьшение структурообразующего действия также может быть связано с тем, что по мере увеличения концентрации в

процесс структурообразования вступают не единичные макромолекулы, имеющие длинную цепочку, а ассоциаты, состоящие из более свернутых клубков или их пачек.

Аналогичная взаимосвязь была выявлена и при изучении свойств образцов ПЭ ИКАА-5-Н: в зависимости от рН растворов определяли значения вязкости, электропроводности и структурообразующего действия. Увеличение рН растворов образца ПЭ ИКАА-5-Н приводит к росту величин η уд. и структурообразующего действия и достигает максимального значения этих величин в интервале рН = 7,5 -:- 9,5. При более высоких значениях рН η уд. постепенно уменьшается, а структурообразующее действие изменяется незначительно. Более резкое снижение η уд. растворов образца ПЭ ИКАА-5-Н в кислой и особенно в сильнокислой области рН связано с плотносвернутым клубкообразным состоянием макромолекул, а также с переходом от гомогенного раствора к гетерогенному из-за усиления гидрофобного межмолекулярного взаимодействия, на что указывает появление устойчивой мутности в интервале рН = 3,0 -:- 1,5 (табл.2).

Таблица 2

Изменение вязкости (η), электропроводности (χ), оптической плотности (A) и структурообразования (ВПА) 0,1 %-го водного раствора образца ПЭ ИКАА-5-Н в зависимости от рН

Значение рН	1,30	2,82	4,25	5,86	7,78	9,65	11,65	13,00
η уд.	0,18	0,24	0,63	1,58	2,56	2,04	1,60	1,24
χ уд. *10	15,0	3,42	0,39	0,42	0,53	2,10	4,47	9,00
1/ом * 1/см								
A_0	1,45	1,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A_c	1,75	1,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ВПА, %	7,34	18,25	35,60	40,20	43,60	42,80	41,65	41,00

A_0 - значение оптической плотности 0,1 %-го раствора ИКАА-5-Н после перемешивания; A_c - значение оптической плотности через сутки отстоя.

В этой области рН эффективность структурообразующего действия образца ПЭ ИКАА-5-Н резко падает.

Зависимость значения электропроводности от рН растворов проходит через минимум в слабокислой, нейтральной и слабощелочной области рН, а в кислой и щелочной области рН величины χ уд. растут из-за появления в растворах свободных низкомолекулярных добавляемых в избытке электролитов. Минимальное значение χ уд. в слабокислой, нейтральной и слабощелочной областях связано с тем, что в этой области рН количество противоионов и функциональных групп примерно одинаково. Кроме того, противоионы находятся во взаимосвязанном состоянии с функциональными группами / 7 / макромолекул,

что ослабляет способность принимать участие в переносе электрического тока.

Изменение структурообразующего действия образца ИКАА-5-Н в зависимости от рН можно объяснить тем, что в кислой и слабокислой области рН образование водопрочных агрегатов почв происходит под влиянием плотно свернутых, клубкообразных макромолекул, проявляющих более слабую мостикообразующую способность. В слабокислой, нейтральной и слабощелочной области рН процесс структурообразования почв происходит в присутствии развернутых макромолекул, содержащих максимальное количество свободных функциональных групп, активно взаимодействующих с поверхностью частиц и обладающих высокой мостикообразующей способностью из-за достаточно большого размера макромолекул.

Несущественное изменение структурообразующего действия образца ПЭ ИКАА-5-Н в щелочной области связано не столько со значительным изменением рН и конформации макромолекул и сохранением гомогенно-растворенного состояния, а также в определенной мере с положительным влиянием присутствующих щелочей /З/ в этой области рН.

Проведенное исследование свидетельствует о том, что свойства ПЭ во многом зависят от состояния макромолекул, от состава, соотношения и вида противоионов функциональных групп, а также от сопутствующих электролитов, которые меняются при изменении рН растворов ПЭ, что необходимо учитывать при осуществлении целенаправленного синтеза и подбора при практическом использовании ПЭ в качестве структурообразователя почв и других природных и синтетических дисперсий.

Литература

1. Николаев А.Ф., Охраменко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л. Химия. 1979. С. 3-6.
2. Ергожин Е.Е., Таусарова Б.Т. Растворимые полиэлектролиты. Алма-Ата. 1991. С. 118-120.
3. Ахмедов К.С. и др. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами. Ташкент. Изд. Фан. 1969. С. 135-138.
4. Ахмедов К.С., Асанов А.А. и др. Устойчивость и структурообразование в дисперсных системах. Ташкент. Изд. Фан. 1976. С. 8-10.
5. Бектуров Е.А., Бакадова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворе. Алма-Ата. Изд. Наука. 1981. С.124-129.
6. Алдошин В.Г., Савицкая М.Н., Френкель. Высокомолек.соед.1960. С.374.
7. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. Изд.Мир.М.1967.С.283-287.

Кызылординский государственный университет им. Коркыт-Ата
Ташкентский государственный университет

ИТАКОН ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ АКРИЛОАМИДПЕН ӘРТҮРЛІ ҚАТЫНАСТА СОПОЛИМЕРЛЕНУІМЕН СИНТЕЗДЕЛГЕН ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТТІҢ ҚАСИЕТТЕРІ

Ш.Р.Әміреева

Хим.ғыл.канд.

А.Асанов:

Жұмыста ерітінділердің тұтқырлығын, электрөткізгіштігін, оптикалық тығыздығын, рН — ын және құрылымтүзуші әсерін өлшей отырып мономерлердің әртүрлі мольдік қатнасында итакон қышқылының акрилоамидпен сополимерленуімен алынған полиэлектрولиттің үлгілері ерітінділерінің кейбір қасиеттері қарастырылған.