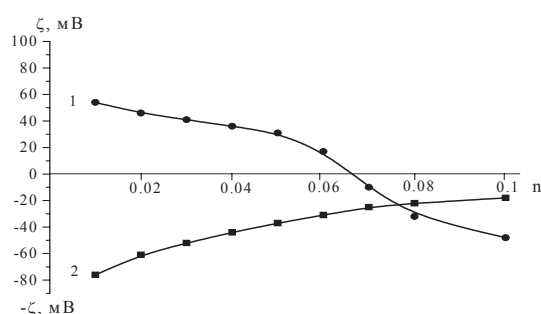


0,065. Наоборот, при титровании водного раствора УФ с МЦ значения ζ - потенциала в указанном интервале изменения относительной концентрации УФ (n) варьирует в пределах от -80 мВ до -20 мВ, не претерпевая инверсию знака.

С целью расширения ассортимента бактерицидных комплексов МЦ с промышленно доступными полимерами изучено его взаимодействие с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ).

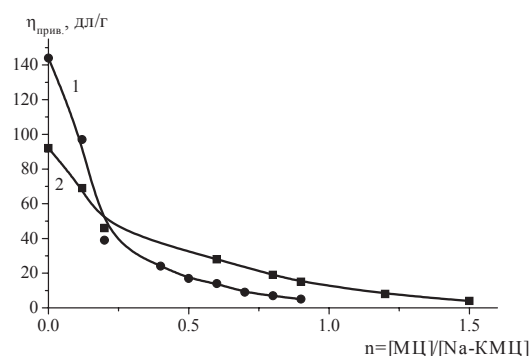
Поскольку взаимодействие в рассматриваемой системе не сопровождается изменением pH среды, то информацию о взаимодействии МЦ с NaКМЦ получали, также изучая изменение приведенной вязкости, оптической плотности их смешанных растворов при вариации относительной концентрации (n) второго компонента (титранта).

Установлено, что введение МЦ к 0,01М водному раствору NaКМЦ приводит к существенному снижению приведенной вязкости - от 142 дл/г при $n = 0,002$ до 5 дл/г в области $n = 0.9$ (28,4 раз); титрование же 0,05 М раствора NaКМЦ с 0,05 М раствором МЦ приводит к меньшему (18 раз) снижению приведенной вязкости (рисунок 6).



Титрование водных растворов МЦ с УФ (1) и УФ МЦ (2)

Рисунок 5 - Зависимость электрокинетического (ζ) потенциала ИПК от относительной концентрации титранта



[NaКМЦ] - 0,01 (1); 0,05 (2) осново·моль/л

Рисунок 6 - Зависимость приведенной вязкости NaКМЦ от относительной концентрации МЦ

Таким образом, результаты исследования взаимодействия МЦ с УФ и NaКМЦ указывают на образование ИПК, приводящего к заметному изменению конформации и электрических свойств полиэлектролитов.

Литература

- 1 Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Краковяк М.Г., Лущик В.Б., Ананьева Т.Д., Шевелева Т.В. Структурная организация и функциональные свойства поли-N-винилкапролактама в интерполимерных комплексах // Высокомолек. соед. – 2003. – Т. 45, № 10. – С. 1774-1778.
- 2 Касаикин В.А. Интерполимерные комплексы. - М.: МГУ, 1984. - 160 с.
- 3 Мусабеков К.Б., Айдарова С.Б., Абдиев К.Ж. Успехи коллоидной химии. Л.:Химия, 1991. – С.209.
- 4 Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 64 с.

Г.Ө.Төлегенова, Қ.Б.Мұсабеков, А.О.Әділбекова

Метацидтің карбоксилтопты қосылыстармен әрекеттесуін зерттеу

Метацидтің (МЦ) карбоксилтопты қосылыстармен әрекеттесуін вискозиметрлік, спектрофотометрлік титрлеу және электрофорез әдістерімен зерттегенде құрамы стехиометрлік емес интерполимерлі комплекс (ИПК) түзілетіні көрсетілді. Бұл процесте әрекеттесуші полиэлектролиттердің конформациясы мен электростатикалық бос энергияның өзгеруі едәуір болатыны көрсетілген.

Ключевые слова: метацид, карбоксилсодержащие соединения, интерполимерный комплекс, приведенная вязкость, электрокинетический потенциал.

G.U.Tulegenova, K.B.Musabekov, A.O.Adilbekova

Study of the interaction between metacide (mc) and carboxyl containing compounds

Study of the interaction between metacide (MC) and carboxyl containing compounds by viscosimetric, spectrophotometric titration and electrophoresis techniques has shown the formation of interpolymer complex (IPC) of non-stoichiometric composition. It was established that considerable changes of the conformation and of a free electrostatic energy of reacting polyelectrolytes follow the process.

Keywords: metacide, carboxyl containing compounds, interpolymer complex, viscosity, electrokinetical potential

УДК 541 (122)

У.К. Ахмедов, О.Э. Курбанбаева

Институт Общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан, Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: goldenboy810@mail.ru

Свойства гидрогелей, формируемых в присутствии ненасыщенных углеводоэфиров

Исследованы структура и состав редкосшитых полиэлектrolитов. Установлены факторы повышения структурирующих свойств. Исследованы реологические характеристики редкосшитых полиэлектrolитов в водных растворах и зависимость этих характеристик от температуры и pH среды.

Ключевые слова: гидрогель, углеводоэфир, полиэлектrolиты, редкосшитые сополимеры, функциональные группы, карбоксильные группы.

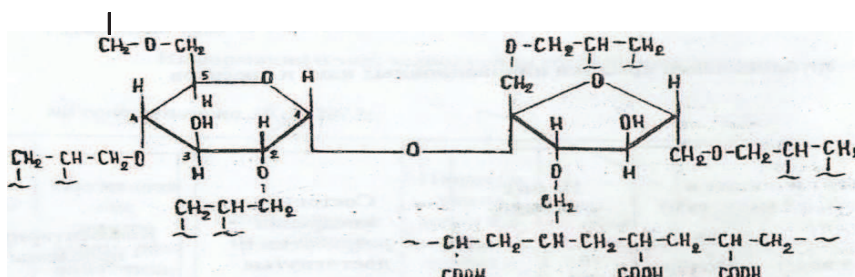
Введение

Необходимость исследований в области редкосшитых полиэлектrolитов вызвана возросшими потребностями лакокрасочной промышленности в загустителях, эмульгаторах, смачивателях, стабилизаторах, позволяющих совершенствовать и интенсифицировать технологические процессы, повышать качество выпускаемой продукции. Среди полиэлектrolитов особый интерес представляют водорастворимые редкосшитые сополимеры акриловой кислоты, поскольку наличие ряда ценных свойств, таких как высокая концентрация ионогенных функциональных групп и дифильность элементарного звена макромолекулы, устойчивость к агрессивной среде, термостойкость придают этому классу веществ способность сочетать в себе одновременно свойства полимерных электrolитов и низкомолекулярных ПАВ. В этом плане представляют интерес сополимеры углеводоэфиров и акриловой кислоты.

Экспериментальная часть

Состав исследованных образцов сополимеров акриловой кислоты с гексааллилсахарозой (САКАС) с содержанием 1,96% гексааллилсахарозы ГАС оказался следующим: найдено: С - 49,13%; Н - 6,64%; О - 44,23%; вычислено: С - 50,24%; Н - 5,60%; О - 44,16%. Инфракрасный спектр поглощения сополимера характеризовался широкой полосой в области $3100-3600\text{ см}^{-1}$, которая соответствовала колебаниям незамещенных гидроксильных групп ГАС, связанных водородными связями. Учитывая высокую интенсивность полосы -ОН ассоциированных групп и малое процентное содержание ГАС в сополимере, можно предположить, что в образовании этих ассоциатов участвовали гидроксильные группы карбоксилатов. В основном же карбоксильные группы образовывали димеры с помощью водородных связей.

Качественный анализ спектра ПМР для САКАС и его сравнение со спектрами ГАС и растворителя



(диметилсульфоксида) показал наличие в спектре сополимера группы линий малой интенсивности,

соответствующих сигналам протонов ГАС. Кроме того, мультиплеты с центрами при 5,1 м.д. и 3,92 м.д. относились к протонам при двойной связи аллильных радикалов, что указывало на присутствие в сополимере нераскрытых аллильных групп полиэфира. Ниже представлены результаты исследования набухания и вязкостных характеристик водных растворов сополимеров при различных температурах и pH среды, а также результаты потенциометрического титрования.

Результаты и их обсуждение

Диспергирование порошков САКАС в воде и других растворителях сопровождалось сильным набуханием его частиц, при этом значительно увеличивался их объем, что приводило к повышению вязкости среды и обуславливало ее загущение. Чем меньше частота сшивки, то есть чем больше величина M_c (эффективный молекулярный вес отрезка цепи между узлами сетки, вычисленный из уравнения Флори-Ренера по данным набухания), тем больше набухаемость и гидродинамический объем микрогелей и выше эффективная вязкость их растворов. При набухании в воде частицы принимают сферическую форму, которая сохраняется и в процессе течения, что подтверждается постоянством $[\eta]$ при изменении градиента скорости сдвига и методом электронной микроскопии. Среднечисловой диаметр набухших частиц составлял 500-700 нм.

При исследовании кинетики набухания образцов САКАС в чистой воде, в водных растворах NaOH, NaCl и HCl особенно четко проявилась их полиэлектролитная природа. В водном растворе NaOH наблюдалось наибольшее увеличение объема сухого сополимера вследствие электростатических и осмотических эффектов. Набухание в водном растворе NaCl было значительно слабее, а в растворе HCl практически отсутствовало.

Водные 1%-ные растворы синтезированных сополимеров имели кислую реакцию (pH=3). В такой среде загущающая способность их проявлялась слабо. При повышении концентрации, как и у обычных полимеров, вязкость заметно увеличивалась, однако несравнимо меньше, чем при нейтрализации. С ростом pH от 3 до 7 вязкость увеличивалась в зависимости от градиента скорости сдвига на 2-3 порядка. С дальнейшим ростом pH до 10 - 12 вязкость снижалась приблизительно на порядок. Наибольшим постоянством вязкости в широком интервале pH от 4 до 8 обладали высоковязкие сополимеры акриловой кислоты с ГАС и тетрааллилпентаэритритом. Максимум вязкости для всех образцов лежал в интервале pH=5,5 - 6.

Растворы САКАС и сополимера акриловой кислоты с тетрааллилпентаэритрит (САКАП), в отличие от растворов линейных полимеров, отличались большим постоянством вязкостно-температурных свойств. Так при повышении температуры от 20 до 80°C их вязкость понижалась приблизительно на 25%; вязкость же растворов линейных полимеров, как указывают литературные данные, в тех же температурных пределах уменьшалась в 6

раз. Температурные коэффициенты вязкости $\gamma = \frac{d\eta}{dT}$ 1%-ного раствора САКАС и 2,5%-ного раствора альгината натрия составляют соответственно 0,75 и 6 пуаз/град., для зарубежного загустителя Карбопола 934 $\gamma = 2,2$ пуаз/град.

Сравнение зависимости вязкостных свойств САКАС и других известных загустителей: КМЦ, альгинатов и полисахаридов, представляющих собой, как правило, линейные полимеры, от степени нейтрализации и температуры указывает на заметное преимущество синтезированных редкосшитых карбоксивиновых полимеров типа САКАС. Это объясняется наличием в растворах редкосшитых полимеров гелеобразной структуры с пространственной сеткой, которая благодаря присутствию химических связей более устойчива к температурным воздействиям и изменению pH среды, чем пространственная структура растворов линейных полимеров, в которых структурирование происходит за счет весьма лабильных межмолекулярных связей.

Исследование зависимости эффективной вязкости от концентрации проводилось с использованием соотношения $\lg \eta = \lg \eta_m + \beta \lg C$ (где η_m - эффективная вязкость при максимальной концентрации загустителя, β - константа структурирования), которое, справедливо для структурирования при возрастающем числе структурных элементов в единице объема системы. Установлено, что эффект загущения с САКАС достигается при значительно меньших концентрациях, чем при использовании перечисленных выше промышленных загустителей.

Анализ экспериментальных данных показал, что структурообразование в водных растворах САКАС, приводящее к образованию уже при небольших концентрациях полимера (до 2-3%) хорошо сформированной гелеобразной структуры, обладающей высокими значениями эффективной вязкости, происходит как за счет высокой степени ассоциации по карбоксильным группам с участием водородных связей, так и благодаря редкой сшивке полимерных цепей прочными химическими связями звеньев ГАС.

Кривые потенциометрического титрования гелей САКАП с разной частотой сшивки полимерных цепей и линейной полиакриловой кислоты при различных ионных силах показывают линейную зависимость pH от α в

широком диапазоне величин α . Значения кажущейся константы ионизации геля pK_r , вычисленной по кривым титрования, и коэффициента n , характеризующего влияние электростатического потенциала и мембранного равновесия на кислотные свойства гелей в уравнении Грегора:

$$pK_r = pH - n \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha},$$

описывающем эти кривые, как правило, увеличивались с ростом степени поперечной сшивки цепочек и падали с повышением концентрации NaCl в растворе.

Кислотные свойства синтезированных полиэлектролитов были слабее, чем у линейной полиакриловой кислоты (ПАК) и уменьшались с увеличением плотности сшивки. Повышение концентрации соли в растворе приводило к усилению кислотных свойств гелей благодаря подавлению полиэлектролитного эффекта с ростом ионной силы.

Заключение

1. Исследованы структура и состав редкосшитых полиэлектролитов методами инфракрасной спектроскопии и протонного магнитного резонанса. Установлены факторы повышения структурирующих свойств сополимеров, среди которых наиболее важна пространственная сшивка полимерных цепей химическими связями и силами водородной связи. Методом протонного магнитного резонанса установлено, что в процессе сшивки участвуют только около 2/3 полимеризационноспособных групп сшивающего агента, что объясняется стерическими препятствиями, создаваемыми громоздкими боковыми группами.

2. Исследованы реологические характеристики редкосшитых полиэлектролитов в водных растворах и зависимость этих характеристик от температуры и pH среды, что позволило оценить эксплуатационные свойства полученных загустителей.

3. Проведено потенциометрическое титрование гелей синтезированных полиэлектролитов и вычислены кажущиеся константы ионизации при различных ионных силах раствора. Показано, что поперечная сшивка полимерных цепей понижает степень диссоциации кислотных групп. Увеличение же ионной силы раствора приводит к некоторому повышению константы диссоциации за счет экранирования противоионами ионизированных групп полиэлектролита и ослабления электростатического взаимодействия между ними.

Литература

- 1 Курбанбаева А.Э., Ахмедов У.К. Связь реологии гелей с их составом и структурными характеристиками // V Междунар. конф. Стратегия развития науки в XXI веке. – Ташкент, Узбекистан, 2011. – С. 45-52.
- 2 Ахмедов У.К. Коллоидно-химические основы нанохимии полимеров // Материалы респ. науч. конф. Современные проблемы полимерной науки. – Ташкент, 2011 – С. 182-185.
- 3 Ахмедов У.К., Шаяхметов И.Ш. Коллоидно-химические технологии закрепления грунтов в промышленном дорожном, и гражданском строительстве // Материалы науч.-практ. конф. Инновационные технологии горно-металлургической отрасли. – Навои, 2011. – С 168-171.
- 4 Асаматдинов О.А., Ахмедов У.К. Влияние условий химической сшивки гидролизованного волокна нитрон с формальдегидом на свойства синтезированных гидрогелей // Узб. хим. журн. -2003. – №4. – С. 11-15.
- 5 Ахмедов К.С., Сатаев И.К. Полиэлектролиты в бурении. – Т.:Фан, 1982. – 311 с.

U.K. Akhmedov, O.E. Kurbanbaeva

Properties of the hydrogel formed in presence of an unsaturated of carbohydrate –ether.

The structure and composition of rarely cross-linked polyelectrolytes are studied. It was established the factors of increasing of the structuring properties, also the rheological characteristics rarely cross-linked polyelectrolytes in aqueous solutions and the dependence of these properties on temperature and pH.

Keywords: *hydrogel, carbohydrateethers, polyelectrolytes, rarelinking copolymers, functional groups, carboxylgroups.*

У.К. Ахмедов, О.Э. Курбанбаева

Қанықпаған көмірсу эфирлер қатысында қалыптасқан гидрогельдердің қасиеттері

Сирек тігілген полиэлектролиттердің құрылымы және құрамы зерттелген. Құрылымдану қасиеттерін жоғарылататын факторлар анықталған. Сирек тігілген полиэлектролиттерінің реологиялық қасиеттері және олардың температурасы мен pH-на тәуелділігі зерттелген.

Кілттік сөздер: *гидрогель, көмірсуэфирлері, полиэлектролиттер, сирек тігілген сополимерлер, функционал топтар, карбоксил топтар.*

УДК 541 (64+24)

У.К. Ахмедов, А.А. Мавлянкариева, А.С. Зайнутдинов

Институт Общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан, Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: goldenboy810@mail.ru

Редкощитые гидрогели на основе углеводэфиров и акриловой кислоты

Исследован процесс сополимеризации акриловой кислоты с полиаллиловыми эфирами сахарозы, пентаэритрита и сорбита и определены некоторые его закономерности. Исследованы кинетические закономерности сополимеризации и найдены оптимальные условия синтеза.

Ключевые слова: *акриловая кислота, адсорбция, седиментация, структурообразователи, редкощитые полиэлектролиты, загущения, полимеризация, модификация, полиаллиловые эфиры, сополимер.*

Введение

В современной технике широко применяются дисперсные коллоидные системы в виде различного рода суспензий, эмульсий и пен. Оптимальная стабилизация таких систем, то есть повышение их агрегативной и седиментационной устойчивости, может достигаться сочетанием адсорбционного и объемного структурирования. Такая стабилизация обеспечивается применением веществ, которые наряду с поверхностно-активными свойствами обладают способностью образовывать в дисперсионной среде механически прочные пространственные структуры и сообщать ей определенные реологические свойства.

Известно широкое применение водорастворимых полимеров и полиэлектролитов в качестве структурообразователей и стабилизаторов дисперсных систем. Часто для этих целей используют акриловые соединения в виде полимерных кислот и их производных. В отличие от обычных полимеров применение полимерных электролитов позволяет изменять в широких пределах вязкостные свойства их растворов изменением степени нейтрализации и ионной силы раствора.

Особое место среди полимерных электролитов, используемых в качестве загустителей (или структурообразователей), занимают редкощитые полиэлектролиты. Подобные полимеры нашли применение за рубежом в качестве эффективных загустителей воды, гликолей, глицерина и некоторых углеводов.

Велика потребность в таких продуктах и отечественной промышленности. Однако сведения в литературе о технологии получения этих соединений, их структуре и поведении в растворах весьма ограничены. Поэтому в данной работе была поставлена задача провести систематические исследования по получению и изучению физико-химических свойств моделей карбоксивиниловых полимеров на основе акриловой кислоты с целью их дальнейшего использования для загущения полярных жидкостей.

Цель работы.

1. Разработка метода получения моделей редкощитых сополимеров акриловой кислоты с полиаллиловыми эфирами сахарозы, пентаэритрита, сорбита, используемых в качестве сшивающих агентов.
2. Выявление некоторых закономерностей и выбор оптимальных условий процесса сополимеризации.
3. Исследование структуры и загущающих свойств синтезированных продуктов в зависимости от условий их синтеза, температуры, pH среды.
4. Изыскание возможности применения синтезированных высокоэффективных загустителей в народном хозяйстве для загущения полярных жидкостей.

Экспериментальная часть

В работе были синтезированы и исследованы сополимеры акриловой и метакриловой кислот с полиалкенилполиэфирами многоатомных спиртов: полиаллиловыми эфирами сахарозы разной степени замещения (ди-, три-, тетра- и гексааллилсахарозой), а также с аллилпентаэритритом и аллилсорбитом.