ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА НА ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ АКРИЛАМИДА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Даулетбаева Раушан Кууанышбаевна
Институт общей и неорганической химии АН РУз, докторант
Абдикамалова Азиза Бахтияровна.
Институт общей и неорганической химии, АН РУз, главный научный сотрудник

Аннотация: В данной статье рассмотрено влияние сроков синтеза мономеров на вязкостные свойства растворов сополимеров акриламида с акриловой кислотой при различных температурах, что позволяет определить оптимальные условия получения сополимеров с высокими структурными свойствами.

Ключевые слова: акриламид, акриловая кислота, сополимер, вязкость, синтез, молекулярная масса, время полимеризации.

Abstract: This article examines the effect of synthesis time on the viscosity properties of solutions of acrylamide's acrylic acid sopolimers at low temperatures of monomers, which makes it possible to determine the optimal conditions for obtaining sopolimers with high structure-forming properties.

Keywords: acrylamide, acrylic acid, sopolimer, viscosity, synthesis, molecular mass, polymerization time.

Annotatsiya. Ushbu maqolada monomerlarning tu’rli haroratlarda akrilamidning akril kislotasi bilan sopolimerlari eritmalarining qovushqoqlik xususiyatlariga sintez vaqtining ta’siri ko‘rib chiqilgan, bu esa yuqori struktura hosil qiluvchi xususiyatlarga ega sopolimerlar olishning maqbul sharoitlarini aniqlash imkonini beradi.

Kalit so‘zlar: akrilamid, akril kislota, sopolimer, qovushqoqlik, sintez**,** molekulyar massa, polimerlanish vaqti.

Введение.

Продолжительность процесса синтеза оказывает значительное влияние на молекулярную массу, полидисперсность и структурные свойства образующихся сополимеров, что, в свою очередь, определяет их реологические свойства в водных растворах[1]. С увеличением времени полимеризации увеличивается вероятность образования более длинных макромолекул и образования разветвленной цепной структуры, что способствует увеличению вязкости растворов [2,3]. Но дополнительные процессы, вызванные чрезмерным удлинением времени реакции, то есть

ISSN 3030-3907

разрывом цепей или их связыванием, отрицательно сказываются на реологических свойствах [4].

Раздел опыта. Мономеры АА: Ак получали в соотношении (10: 1) и проводили реакцию сополимеризации. Процесс синтеза проводился при четырех разных температурах (45, 50, 55, 60oC). Полученные сополимеры гидролизовали при температуре 50oC в течение 2 часов. Вязкость образующихся растворов полиэлектролитов различной концентрации измеряли в лабораторных условиях при температуре 25oC с помощью вискозиметра Ubbelode. Эксперименты показывают, что сополимеры АА-АК образуют статистические обертки, в которых частичная ионизация карбоксильных групп приводит к расширению цепей (полиэлектролитный эффект). Чем выше молекулярная масса и заряд цепей, тем больше их гидродинамический объем и вклад в вязкость.

Результаты и обсуждение. Вязкость водного раствора полимера резко увеличивается с увеличением молекулярной массы (молекулярной массы цепей) [5]. Действительно, полимер с более высокой молекулярной массой при тех же условиях демонстрирует гораздо более высокую вязкость раствора, чем полимер с меньшей молекулярной массой.

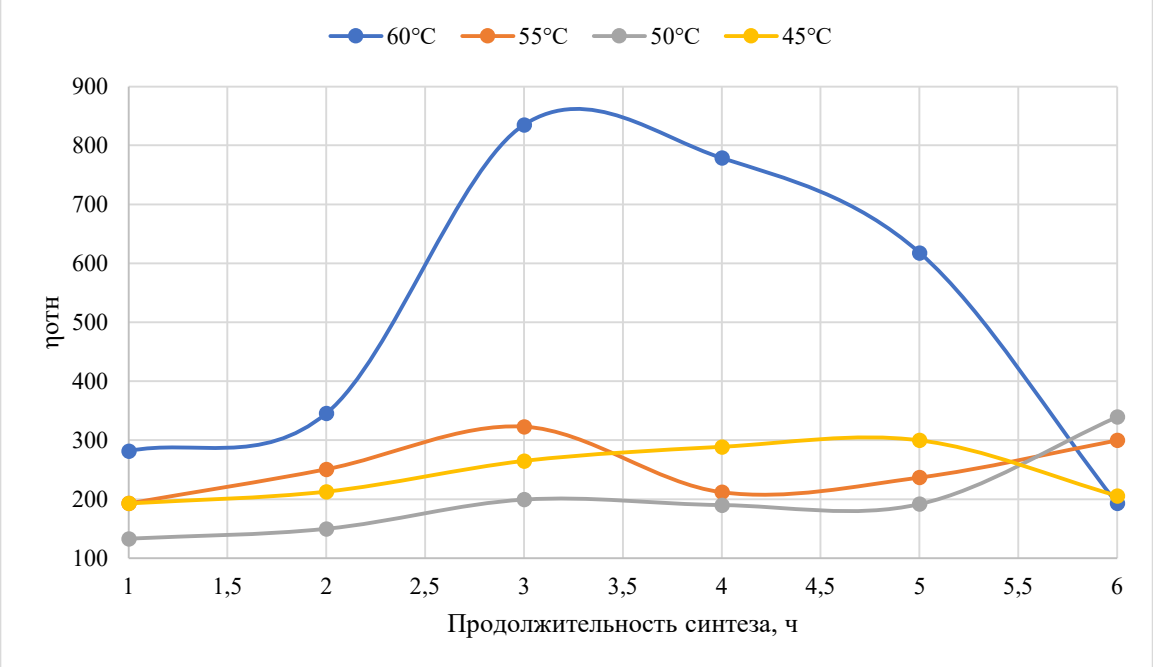


Рис. 1.Зависимость вязкости 0,5% растворов сополимеров АА:АК (10:1) в зависимости от продолжительности синтеза.

ISSN 3030-3907

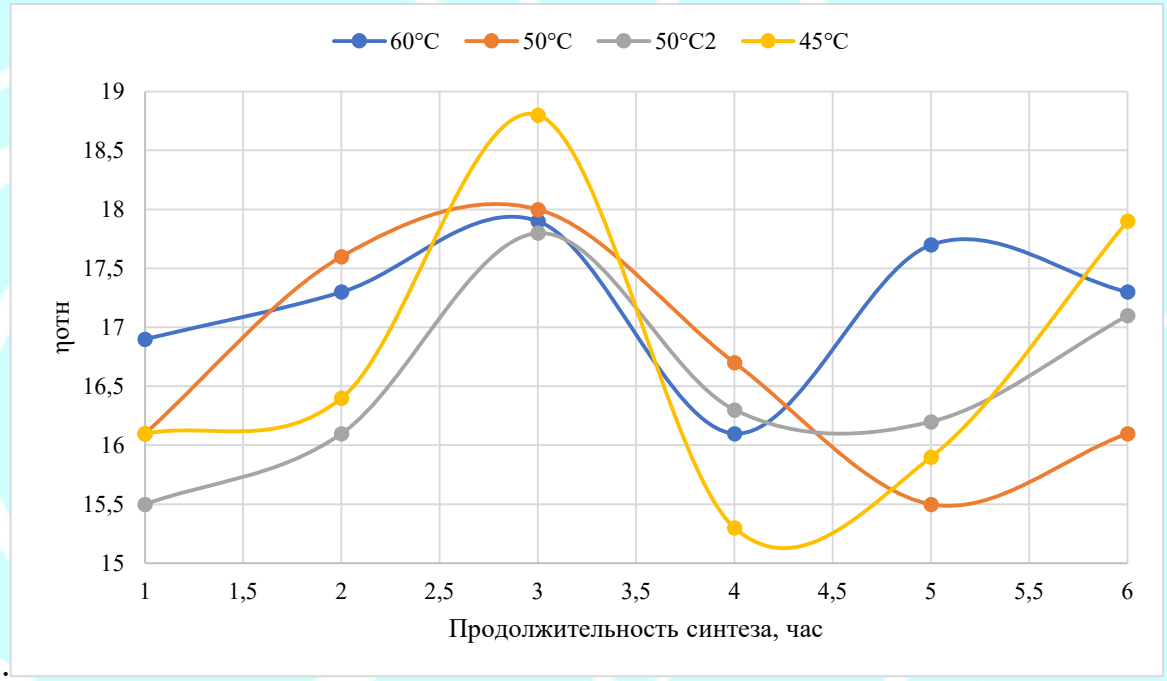


Рис. 2. Зависимость вязкости 0,0125% растворов сополимеров АА:АК (10:1) в зависимости от продолжительности синтеза.

При синтезе сополимера АА и АК с мольным соотношением мономеров 10:1 (АА:АК) длительность реакции и температура полимеризации оказывают существенное влияние на молекулярные свойства полимера и, следовательно, вязкость его растворов. Общая тенденция заключается в том, что с увеличением времени полимеризации (от 1 до 6 часов) вязкость получаемого полимера увеличивается, особенно при достаточно низких или умеренных температурах синтеза. Эта реакция все больше связана с увеличением средней молекулярной массы и степени полимеризации - цепи успевают становиться длиннее, а превращение мономера в полимер увеличивается. Как видно из рисунков 1 и 2, температура синтеза имеет двойной эффект. С одной стороны, повышение температуры увеличивает скорость инициации и полимеризации, позволяя мономерам достигать более высоких уровней превращений за меньшее время. Следовательно, при более высоких температурах (например, 60 °C) за 1 час может образоваться больше полимера, чем при 45 °C (большее преобразование). Однако, с другой стороны, высокие температуры усиливают процессы разрыва цепей (радикальная терминация и возможная деградация), что приводит к образованию полимеров с небольшой средней длиной цепи. При других равных условиях более высокая скорость образования радикалов при 60 °C означает большее количество одновременно растущих цепей, конкурирующих за мономер, и более частые акты терминации-в результате средняя молекулярная масса может быть ниже, чем при синтезе при 45-50 °C. Например, при 45 °C образец,

ISSN 3030-3907

синтезированный в течение 6 часов, может образовывать сверхвысокомолекулярные цепи, тогда как при 60 ° С короткие цепи могут образовываться в течение 6 часов (несмотря на высокое преобразование). Кроме того, экстремальные условия синтеза (длительное время и высокие температуры) могут привести к дополнительным процессам, таким как частичная деградация или разветвление полимерных цепей. Когда реакционная смесь нагревается в течение длительного времени после завершения мономера, оставшиеся активные радикалы могут рекомбинировать или атаковать образовавшиеся цепи. Кроме того, высокие температуры в присутствии следов кислорода могут вызвать окислительное удлинение макромолекул и их деградацию. В литературе отмечается, что стабильность паа при высоких температурах снижается за счет гидролиза амидных групп и, что наиболее важно, разрыва основных цепей, что приводит к уменьшению молекулярной массы. Разрыв цепей (деградация полимера) приводит к уменьшению молекулярной массы и, как следствие, к снижению вязкости раствора. Так, например, для образцов, синтезированных в течение 6 часов при 60 ° С, может наблюдаться снижение вязкости из-за начала деструкции или образования укороченных/разветвленных цепей по сравнению с образцом, синтезированным в течение 4-5 часов.

Разветвление цепей-еще один фактор, влияющий на вязкость. При радикальной полимеризации АА и Ак разветвление может происходить посредством аддитивных реакций перехода цепи в полимер. При высоких температурах вероятность таких реакций возрастает. Разветвленные макромолекулы будут иметь другую (более компактную) конформацию по сравнению с линейными цепями с аналогичной молекулярной массой. Для той же молекулярной массы разветвленный полимер имеет значительно меньшую внутреннюю вязкость и гидродинамический объем, чем линейный аналог. Другими словами, наличие разветвлений снижает эффективный размер обертки макромолекулы в растворе, что снижает вклад каждой цепи в вязкость. Следовательно, если разветвление происходит в жестких условиях синтеза (например, при высоком Т и длительном τ), вязкость полученного полимерного раствора может быть ниже, чем можно было бы ожидать, исходя только из концентрации или конверсии.

Экспериментальные данные показывают, что различия в вязкости между образцами сополимеров наиболее заметны при концентрации 0,5% раствора и значительно сглаживаются при концентрации 0,0125%. Потому что, когда 0,5% раствор наполовину разбавлен (семь разбавленных) или даже близок к концентрированным растворам, полимерные цепи начинают взаимодействовать.Напротив, 0,0125%-это чрезвычайно разбавленный

ISSN 3030-3907

раствор, в котором каждая макромолекула будет почти изолирована друг от друга в среде растворителя.

При концентрации около 0,5% растворы сополимеров АА-Ак находятся выше критической концентрации покрытия (с*), что приводит к образованию временной сетчатой структуры за счет перекрытия и запутывания макромолекул. Для полиакриламидов с молекулярной массой порядка 106-107 da значение с* составляет около 0,3-0,4%, поэтому даже небольшие различия в молекулярной массе полимера в этих условиях оказывают существенное влияние на вязкость раствора. Высокомолекулярные образцы образуют более темные и вязкие растворы за счет развитой сети межмолекулярных контактов, в то время как полимерные растворы с меньшей молекулярной массой остаются текучими.

При концентрации 0,0125% растворы находятся в области истинных разбавленных растворов, в которых макромолекулы не взаимодействуют друг с другом и имеют вид отдельных статистических ключей. Вязкость таких растворов немногим превышает вязкость чистого растворителя, а влияние молекулярной массы полимера на вязкость выражено слабо. При этой концентрации также не проявляются существенные различия в молекулярной массе и структуре полимера, поскольку вязкость прямо пропорциональна концентрации и характеристической вязкости ([N] S). Только при превышении концентрации покрытия начинают проявляться коллективные эффекты, приводящие к резкому увеличению адгезии. С точки зрения коллоидной химии вязкостные свойства растворов сополимеров АА-АК определяются молекулярной массой, конформацией макромолекул и их взаимодействием в растворе[6]. С увеличением времени синтеза DP и молекулярная масса увеличиваются, что оказывает значительное влияние на вязкость, особенно в области покрытия цепей (0,5% раствор). Здесь вязкость чрезвычайно линейно увеличивается с увеличением массы за счет увеличения скручивания цепей. В разбавленных растворах (0,0125%) влияние молекулярной массы минимально и выражается уравнением Марка-ховинка.

При концентрации 0,5% запутывание цепей приводит к образованию трехмерной сетки, которая резко увеличивает вязкость. Кроме того, могут проявляться водородные и ионные взаимодействия между амидной и карбоксильной группами. В сильно разбавленных растворах (0,0125%) такие взаимодействия отсутствуют, и макромолекулы ведут себя независимо. При концентрациях ниже критической (с*) вязкость линейна за счет образования сетки из макромолекул, а при концентрациях выше с * увеличивается в геометрической прогрессии. В нашем случае 0,5% растворов находятся в

ISSN 3030-3907

области уже развитых межмолекулярных взаимодействий, а 0,0125%-в области индивидуального поведения цепей.

Вывод. Таким образом, изменение условий синтеза с мягких (короткое время,низкий T) на более жесткие (долгое время, высокий T) может первоначально привести к увеличению молекулярной массы и вязкости (за счет удлинения цепей), но в очень жестких условиях приведет к небольшому снижению молекулярной массы или эффективности макромолекул (из-за деструкции или разветвления), это проявляется в небольшом снижении вязкости. Таким образом, экспериментально можно ожидать, что вязкость растворов (при неизменной концентрации) будет максимальной в образцах, синтезированных в течение достаточно длительного периода времени, но не при экстремально высоких температурах, в то время как образцы, полученные при самой высокой температуре или в течение самого короткого периода времени, будут наименее вязкими (низкомолекулярный полимер).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muratov M.M., Tanatarov O.R., Abdikamalova A.B., Dauletbayeva R.K., Dauletova J.K., Eshmetov I.D., Begjanova G.B. Development of compositions of mineral and polymer structureforming agents to protect soils from wind and water erosion. PPOR, Vol. 26, No. 3, 2025, pp. 899-916

2. Sh.A.Kuldasheva, A.B.Abdikamalova, D.X.Abduraximov, R.K.Dauletbayeva, G.M.Karimova /Mahalliy PAA va uning asosidagi polielektrolitlarning husisuyatlarini o‘rganishning ahamiyati / Namangan Muhandislik-texnologiya instituti “Fizikaviy va kolloid kimyo fanlarining fundamental va amaliy muammolari hamda ularning innovatsion yechimlari” mavzusida xalxaro ilmiy-amaliy anjuman materiallari to’plami.Namangan – 2024.

3. Dauletova J.K., Dauletbayeva R.K., Abdikamalova A.B./Gidrolizlangan poliakrilamidlarning strukturaviy xususiyatlari./Международная научно-техническаяконференци 7-8 февраля 2025 года город Термез

4. Dauletbayeva R.K., Abdikamalova A.B./Akrilamidning akril kislotasi bilan sopolimerlari eritmalarining qovushqoqlik xususiyatlariga monomerlar nisbati va sintez haroratining ta’sirini o‘rganish **Development Of Science 2025 / 10 Issue 10. Volume 3.**

5. Shakhnoza Kuldasheva., Aziza Abdikamalova., Izzat Eshmetov., DilmurodAbdurahimov., Aysha Sharipova., Gulbahor Nortojiyeva. Investigation of changes in the viscosity properties of acrylamide (co)polymer and their hydrolyzed forms depending on the conditions oftheir preparation // Polymer Bulletin https://doi.org/10.1007/s00289-023-04875-6, Accepted: 28 May 2023 © The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023 (Scopus, IF 3.2)

ISSN 3030-3907

6. Aziza Abdikamalova, Shakhnoza Kuldasheva, Izzat Eshmetov, Dilmurad
7. Abdurakhimov, Ilxomjon Akhmadjanov, Sanjarbek Mamayusupov. Polymers as soil structure–forming agents (overview). annals of forest research // Jornal of Forestry and Environmental Sciences Ann. For. Res. 65(1): 2797-2810 p, 2022 y. https://www.e-afr.org. (Scopus, IF).

ISSN 3030-3907