

Введение В последние годы интенсивно развивается область исследований гелеобразных состояний в водных растворах, позволяющих использовать их в различных областях народного хозяйства: для повышения нефтеотдачи природных пластов, для получения пленок и покрытий с заданными свойствами, в изготовлении лекарств пролонгированного действия [1-4]. Особенно актуальными являются исследования в области координационной химии, связанные с исследованием макромолекулярных комплексных частиц, образование которых в растворах позволяет не только получать гели при малых концентрациях компонентов, но и регулировать их реологические, оптические, электрические и другие свойства в широком диапазоне. Влияние на состав и устойчивость образующихся комплексов оказывают как внутренние факторы – химические свойства металла-комплексобразователя и лиганда, так и внешние – природа растворителя, температура, ионная сила раствора [5,6]. Полимерная природа лиганда, обладающего боковыми группами, способными образовывать комплексные соединения с ионами металлов, накладывает некоторые ограничения на состав, структуру и свойства макромолекулярных комплексов. Влияние концентрации полимерного лиганда оказывается решающим, т.к. фиксированное расположение ионогенных групп в макромолекуле, дискретность распределения заряда, несоизмеримость валентности полимерного и низкомолекулярного ионов, различная вероятность их взаимного распределения в растворе влияют на ионизацию полимерной молекулы, и, значит, и на комплексообразование в целом [7]. Состав и структура образующихся комплексов влияют не только на химические, но и на физические свойства системы, например, на ее фазовое состояние. В данной работе представлены результаты исследования влияния на фазовое состояние системы процессов комплексообразования ионов Cr(III), Al(III) с полиакриламидом (ПАА) и его производными различной степени щелочного гидролиза (ГПАА) в водных растворах. Экспериментальная часть Особенностью ПАА и ГПАА является наличие двух различным образом диссоциирующих функциональных групп, конкурирующих в комплексообразовании: $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$, а координация ионов металла с боковыми функциональными группами может протекать как по карбоксильным, так и по амидным группам [8, 9]. Причем, образование таких комплексов предполагает возможность двоякой координации ионов металла с полимерным лигандом: с боковыми функциональными группами, принадлежащими одной макромолекуле ПАА (ГПАА) и, соответственно, разным макромолекулам, а состав, устойчивость и свойства образующихся комплексов, в том числе фазовое состояние системы в целом, определяются концентрационными условиями системы (pH, $\alpha_{\text{г}}$, Смет, Сполимер). В работе были использованы реактивы: NaOH, HNO₃, NaNO₃, Cr(NO₃)₃·9H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O марки «ч.д.а.» и «х.ч.», полиакриламид (ПАА) и гидролизированный полиакриламид (ГПАА) с $M_n=5-6 \cdot 10^6$ и со степенями гидролиза $\alpha_{\text{г}} = 0.05, 0.15,$

0.30, 0.66, 0.90. ГПАА получен щелочным гидролизом ПАА, степень гидролиза определена рН-метрическим титрованием полученных образцов. Поскольку было обнаружено, что физико-химические свойства свежеприготовленных растворов полимеров изменялись с течением времени и при механических воздействиях, достигая впоследствии некоторых постоянных значений, то для исследования равновесных систем были использованы только равновесные растворы.

Исследование указанных систем показало, что в равновесных растворах ПАА (ГПАА) при взаимодействии с ионами Cr(III) (Рис.1) и Al(III) (Рис.2) наблюдается образование нескольких фазовых состояний: раствор, осадок, гель, коагулянт. В последнем случае наблюдается резкое уменьшение объема геля (коллапс), которое видно невооруженным глазом. Причем, реализация того или иного состояния зависит не только от концентраций компонентов, но и от степени гидролиза полимера α_g . Так, результат взаимодействия ПАА ($\alpha_g = 0$) с Cr(III) (Рис.1) при $pH \approx 4.0 - 5.0$ при низких концентрациях полимера и металла представляет собой раствор, а при больших концентрациях полимера и металла - гель. Рис. 1 - Фазовые диаграммы в системе ПАА(ГПАА) – Cr(III) ($pH=4.0-5.0$), при степенях гидролиза ПАА(ГПАА) а) $\alpha_g=0.00$, б) $\alpha_g=0.30$, в) $\alpha_g=0.90$, где раствор, - гель, - осадок, - коагулянт. При увеличении степени гидролиза до $\alpha_g = 0.30$ значительно сужается область существования раствора, увеличение концентрации металла ведет к образованию осадка. ГПАА с $\alpha_g = 0.90$ образует растворы только при очень малом содержании Cr(III), при больших же коагулирует уже в момент добавления раствора комплексообразователя, что, по-видимому, можно объяснить тем, что увеличение содержания полярных -COOH-групп в составе макромолекул ведет к усилению взаимодействия полимера с ионами Cr(III), которое вызывает коагуляцию макромолекулы. Таким образом, в водных растворах Cr(III) в указанных концентрационных условиях гелеобразование наблюдается только с ПАА ($\alpha_g = 0.00$). Несколько иная зависимость фазообразования наблюдается при взаимодействии ПАА (ГПАА) с Al(III) (Рис. 2), хотя влияние α_g на фазовое состояние системы также существенно. Рис. 2 - Фазовые диаграммы в системе ПАА (ГПАА) – Al(III) ($pH=4.0-5.0$), степенях гидролиза ПАА(ГПАА) а) $\alpha_g=0.00$, б) $\alpha_g=0.30$, в) $\alpha_g=0.90$ где - раствор, гель, - осадок. Так, результат взаимодействия ПАА ($\alpha_g = 0$) с Al(III), как и с Cr(III), при $pH=4.0 \approx 5.0$ при низких концентрациях полимера и металла представляет собой раствор, увеличение концентраций компонентов приводит к образованию геля. При увеличении степени гидролиза до $\alpha_g = 0.30$ значительно сужается область существования раствора, увеличение концентрации металла ведет к образованию осадка, гелеобразование не происходит. ГПАА с $\alpha_g = 0.90$ образует растворы только при малом содержании компонентов, при больших же, в отличие от Cr(III), образуются как осадок, так и гель. Таким образом, на фазовое состояние системы ПАА (ГПАА) - Al(III) решающее влияние оказывают концентрации компонентов, а гелеобразование наблюдается при $\alpha_g=0.00$ и

$\alpha_g=0.90$, т.е. при преобладании какой-либо одной функциональной группы $-\text{COOH}$ или $-\text{NH}_2$. Поскольку водные растворы ПАА(ГПАА) в данных концентрационных условиях не образуют ни гелей, ни осадков, то можно сделать вывод о том, что в присутствии ионов Cr(III) , Al(III) происходит образование макромолекулярных комплексов полиакриламида (ПАА) и его производных различной степени щелочного гидролиза (ГПАА), состав, геометрия и свойства которых влияют на фазовое состояние системы. Причем, при малых концентрациях лиганда происходит, как и следовало предполагать, взаимодействие ионов металлов с функциональными группами одной макромолекулы, с образованием как растворимых (область существования растворов), так и нерастворимых (область существования осадков) комплексных соединений. При больших концентрациях лиганда происходит взаимодействие ионов металлов с функциональными группами разных макромолекул. В последнем случае происходит «сшивка» макромолекул, которая и приводит к образованию гелей (область существования гелей). Таким образом, состав, геометрия и свойства макромолекулярных комплексов, образующихся в водных растворах Cr(III) и Al(III) в присутствии полиакриламида и его производных различной степени гидролиза, влияют на фазовое состояние системы таким образом, что при определенных условиях наблюдаются области существования растворов (жидкая фаза), осадков (разделение фаз), а также гелей. Гелеобразование обусловлено образованием макромолекулярных комплексов за счет «сшивки» разных макромолекул лиганда ионами металлов при преобладании в составе макромолекулярного лиганда одного типа функциональных групп. Авторы статьи выражают благодарность Роговиной Л.З. за оказанную при проведении данного исследования помощь.