Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственнй университет, 2019

УДК 544.354-128

Оригинальная статья

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.А. Кокоева, М.Б. Бегиева, Ю.А. Малкандуев, М.А. Докшукина
ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Кабардино-Балкарская Республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
al-aneta@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.177

Аннотация: Реакцией радикальной полимеризации получен новый полимер на основе аминокснтановой кислоты. Кондуктометрическим методом были измерены молярная и удельная значения электропроводности водных растворов исходной аминокснтановой кислоты, мономера и полимера. Полученные результаты показывают что наиболее ярко выраженными электропроводящими свойствами обладает полимер – поли-*N,N*-диаллиламинокснтановая кислота.

Ключевые слова: полиэлектролиты, физико-химические свойства, электропроводность, молярная электропроводность, удельная электропроводность, электрическая проводимость.

1. Введение

Актуальность изучения физико-химических свойств полиэлектролитов и полиэлектролитных комплексов объясняется потребностями как фундаментальной, так и прикладной науки. Полиэлектролит – это полимерное соединение, имеющее в своем составе специфические функциональные группы, которые влияют на внутри- и межмолекулярные связи и способны в определенных условиях ионизироваться, в результате чего за счет энергии электростатического взаимодействия изменяется общая свободная энергия системы. При растворении полиэлектролита в ионизирующем растворителе происходит диссоциация ионогенных групп с образованием заряженных полиионов [1-3]. Конформация полииона будет определяться величиной и распределением зарядов вдоль макромолекулярной цепи, то есть являться функцией степени ионизации. Однако необходимо иметь в виду, что конформационное состояние и электрохимические свойства неразрывно связаны друг с другом. Как конформация макромолекулы определяет электрохимические свойства раствора, так, в свою очередь, и ионизация приводит к определенному конформационному состоянию [4-7].

Электропроводность раствора полиэлектролита – это сложная функция многих параметров: размера и формы макромолекулы, ее проницаемости и заряда, плотности ионогенных групп, ионных и неионных взаимодействий отдельных звеньев на внутри- и межмолекулярном уровнях, сольватации противоионов и полииона. Обычно при описании электропроводности растворов полиэлектролитов

пользуются понятием эквивалентной электропроводности. Эквивалентная электропроводность полиэлектролита есть сумма электропроводностей полииона и противоионов.

Целью нашей работы было исследование физико-химических свойств водорастворимых полиэлектролитов на основе аминокетановой кислоты, определение значений молярной, удельной и эквивалентной электропроводности.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые получены новые водорастворимые полиэлектролиты [3] и изучена электропроводность.

Снижение электропроводности простого иона в присутствии полимера связано с притяжением ионов отдельными сегментами макромолекулы, вследствие чего снижается их подвижность. Подвижность полииона определяется зарядом макромолекулы и сопротивлением, оказываемым раствором ее перемещению. Доля электричества, переносимая полиионом, незначительная. Однако электропроводность полимерного раствора будет во многом зависеть от состояния макромолекулы, определяющегося числом противоионов – основных переносчиков электричества в растворе. При описании концентрационной зависимости электропроводности раствора полиэлектролита следует учитывать существование двух процессов – диссоциации и противоионной ассоциации.

2. Метод исследования

Кондуктометрический метод – широко используется для определения физико-химических характеристик растворов, степени и константы диссоциации слабых электролитов, растворимости (и произведения растворимости) малорастворимых соединений, а также как метод химического анализа (кондуктометрическое титрование), производственного контроля и научного исследования.

Важной мерой электрической проводимости раствора электролита является удельная электропроводность κ , выражаемая соотношением

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{S} = \frac{I/S}{U/l}.$$

Практические измерения электропроводности растворов электролитов обычно проводят с использованием переменного тока с частотой $(1 \div 4) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ для предотвращения химических процессов около электродов, изменяющих состав и сопротивление раствора. Величина $K_c = l/S$ – постоянная ячейки или емкость сопротивления сосуда по Оствальду. Она равна произведению измеряемого сопротивления раствора на удельную

электропроводность — $K_c = R\kappa$ и определяется с использованием стандартного раствора хлорида калия, для которого значение κ известно.

Удельная электропроводность раствора зависит от природы электролита и растворителя, температуры, давления и концентрации. Число носителей заряда в единице объема определяет величину κ , поэтому удельная электрическая проводимость, смеси соединений равна сумме проводимостей отдельных компонентов и растворителя

$$\kappa = \sum \kappa_i.$$

Удельная электропроводность чистой воды, рассчитанная теоретически, равна $5,5 \cdot 10^{-6}$ Ом/м при 25 °С, что соответствует удельному сопротивлению 0,18 МОм·м или сопротивлению 18 МОм для ячейки кондуктометра с ребром 1 см. Для измерения электропроводности используют, как правило, воду, находящуюся в равновесии с CO_2 воздуха, $\kappa = (1 \div 4) \cdot 10^{-4}$ См/м.

Поскольку при увеличении температуры на 1°С удельная электропроводность большинства водных растворов электролитов в результате уменьшения вязкости увеличивается на 2÷2,5 %, для измерения сопротивления растворов с точностью до 0,01 % необходимо обеспечить термостатирование раствора с точностью $\pm 0,005$ °С.

3. Результаты и их обсуждение

Кондуктометрическим методом были измерены молярная и удельная значения электропроводности водных растворов аминокетановой кислоты, N,N – диаллиламинкетановой кислоты и поли – N,N – диаллиламинкетановой кислоты.

При калибровке постоянную ячейки определяли 0,01 молярным раствором хлорида калия, которая является отношением расстояния между электродами l к площади каждого из электродов S , используемых в электрохимической ячейке для измерения электропроводности раствора L . Она определяется экспериментально. Для этого измеряют электрическую проводимость раствора хлорида калия L (возможно также использование насыщенного раствора сульфата кальция), удельная электропроводность которого известна.

В мерной колбе на 50 мл приготовили 0,01 М водный раствор KCl . Для этого используют бидистиллят и дважды перекристаллизованный и прокаленный хлорид калия. Тщательно промывают ячейку для измерения электропроводности, ополоснув ее не менее трех раз бидистиллятом, а затем тремя порциями исследуемого раствора. Заполнить ячейку исследуемым раствором (20 мл 0,01 М раствора KCl), при этом электроды

были полностью покрыты раствором) и погрузить в термостат. После достижения требуемой температуры несколько раз измеряли электропроводность раствора.

Оценка постоянной ячейки осуществлялась по формуле:

$$K_c = l / S = \kappa_{KCl} \cdot R_{KCl} = \kappa / L_{KCl} ,$$

l – расстояние между параллельными электродами, S – площадь поверхности электродов, κ_{KCl} – удельная электропроводность раствора KCl , R_{KCl} – сопротивление раствора KCl , L_{KCl} – электрическая проводимость раствора KCl , равная 3,494 См при $t = 18^\circ\text{C}$ (с погрешностью в 1°C). Удельная электропроводность растворов хлорида калия κ_{KCl} при разных концентрациях приводится в справочниках по электрохимии. Для 0,01 моль/л раствора она составляет $\kappa_{KCl} = 0,1227 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$.

Значение молярной электропроводности вычисляли по формуле

$$\lambda_M = \kappa \cdot V_M = \kappa / C ,$$

где λ_M – молярная электропроводность, V_M – разведение раствора, C – концентрация. Если концентрация раствора выражена в моль/л, то выражение (2) примет вид

$$\lambda_M = \kappa / 10^3 C .$$

В Таблице 1 приведены данные электрической проводимости L , молярной λ_M и удельной электропроводности κ водных растворов аминокснтовой кислоты, мономера и полимера.

Таблица 1. Значения электрической проводимости, молярной и удельной электропроводности водных растворов

Вещества	L , См	λ_M , См·м ² ·моль ⁻¹	κ , См·м ⁻¹
аминокснтола	0,06	1,2	2,08
мономер	1,22	12,4	48,6
полимер	4,19	48,5	135,4

В Таблице 2 приведены значения электрической проводимости, молярной и удельной электропроводности полиэлектролита при различных концентрациях и температурах.

Таблица 2 Значения электрической проводимости, молярной и удельной электропроводности водного раствора поли-N,N-диаллиламинокснтовой кислоты

№	C , моль/л	t , °C	$L \cdot 10^{-3}$, См	λ_M , См·м ² ·моль ⁻¹	κ , См·м ⁻¹
1	0,01	19,121	7,778	27,18	271,7633
2	0,005	19,188	6,142	42,92	214,6014
3	0,0025	18,765	3,818	53,36	133,401
4	0,00125	18,717	2,114	59,09	73,8631
5	0,000625	18,754	1,071	59,87	37,4207
Средние значения			4,185	48,484	135,410

Как видно из Таблицы 2 наибольшими значениями удельной и молярной электропроводностью обладает синтезированный нами полиэлектролит – поли- N,N -диаллиламиноэтановая кислота.

4. Заключение

Приведенные данные дают общие представления о кондуктометрическом методе определения электропроводности растворимых полиэлектролитов. Дальнейшее развитие исследований в этой области как в теоретическом, так и в практическом аспекте, несомненно, приведет к созданию новых композиционных полимеров и сополимеров и совершенствованию практически полезных свойств, а также расширению сферы применения композиционных материалов [8, 9]. Полученные новые модифицированные композиционные материалы, будут содержать ковалентные, ионные или координационные связи с солями четвертичных аммониевых оснований. Изделия на их основе найдет применение при изготовления одежды, упаковки, перевязочных материалов медицинского назначения, а также фильтрующих мембран для стерилизации воздуха и обеззараживания речной воды, обладающих одновременно пролонгированными биоцидными и легко регенерируемыми адсорбционными свойствами, поскольку в нанокompозитов будут входить ионогенные группы. В конечном итоге это будет способствовать удовлетворению растущих потребностей различных областей техники и технологии в интересных и нужных композиционных полимерах.

Библиографический список:

1. **Бегиева, М.Б.** Синтез диаллиламиноэтановой кислоты и определение электропроводных свойств материалов на ее основе / М.Б. Бегиева, А.А. Кокоева, З. Геккиева, Ю.А. Малкандуев // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2018. – Т. 8. – № 3. – С. 32-39.
2. **Багоцкий, В.С.** Основы электрохимии / В.С. Багоцкий. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
3. **Пат 2439086 Российская Федерация, МПК C08F 126/04 (2006.01).** Поли- N,N -диаллиламиноэтановая кислота / Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К., Бажева Р.Ч., Альмова А.А.; заявитель и патентообладатель Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова – № 2010119316/04; заявл. 13.05.2010; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. – 5 с.
4. **Kabanov, V.A.** Kinetics and mechanism of the radical polymerization of N,N -dialkyl- N,N -diallyl ammonium halides. review / V.A. Kabanov, D.A. Topchiyev // Polymer Science U.S.S.R. – 1988. – V. 30. – № 4. – P. 667-679.
5. **Багов, А.М.** Влияние электропереноса на взаимную диффузию и макроскопическое течение расплава, образующегося при контактном плавлении: дисс. ... канд. физ.-мат. наук :01.04.07: защищена 29.06.16: утв. 12.12.16 / Багов Артур Мишевич. Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2016 – 155 с.

6. **Ахкубеков, А.А.** Влияние электронных взаимодействий на кинетику и формирование структуры контактных прослоек и влияние на них электропереноса. рентгеноспектральный анализ / А.А. Ахкубеков, С.Н. Ахкубекова, А.М. Багов, Т.Х. Тамаев // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2019. – Т. 83. – № 6. – С. 753-756.
7. **Альмова, А.А.** Синтез и исследование физико-химических свойств поли-*N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты / А.А. Альмова // В мире научных открытий. – 2001. – № 9-1 (21). – С. 355-362.
8. **Тлупова, З.А.** Новые композиционные материалы на основе микрокристаллической целлюлозы и акрилатных производных гуанидина / З.А. Тлупова, А.А. Жанситов, С.А. Эльчепарова, С.Ю. Хаширова // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11 (часть 3). – С. 739-743.
9. **Тлупова, З.А.** Новые водорастворимые бактерицидные материалы на основе диальдегидцеллюлозы и производных диаллилгуанидина / З.А. Тлупова, А.А. Жанситов, С.А. Эльчепарова, С.Ю. Хаширова // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11 (часть 4). – С. 970-974.

References:

1. **Begieva, M.B.** Synthesis of diallylaminoethanoic acid and determination of the electrical conductive properties of materials based on it / M.B. Begieva, A.A. Kokoeva, Z. Gekkieva, Yu.A. Malkanduev // Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2018. – V. 8. – № 3. – P. 32-39. (In Russian).
2. **Bagotskij, V.S.** Fundamentals of electrochemistry / V.S. Bagotskij. – M.: Khimiya, 1988. – 400 p. (In Russian).
3. **Pat 2439086 Russian Federation, IPC C08F 126/04 (2006.01).** Poly-*N,N*-diallylaminoethanoic acid / Begieva M.B., Kharaev A.M., Malkanduev Yu.A., Mikitaev A.K., Bazheva R.Ch., Al'mova A.A.; заявитель i патентообладатель Kabardino-Balkarskij gosudarstvenniy universitet im. Kh.M. Berbekova – № 2010119316/04; заявл. 13.05.2010; opubl. 10.01.2012, Byul. № 1. – 5 p. (In Russian).
4. **Kabanov, V.A.** Kinetics and mechanism of the radical polymerization of *N,N*-dialkyl-*N,N*-diallyl ammonium halides. review / V.A. Kabanov, D.A. Topchiyev // Polymer Science U.S.S.R. – 1988. – V. 30. – № 4. – P. 667-679.
5. **Bagov, A.M.** The effect of electrotransfer on mutual diffusion and macroscopic flow of the melt formed during contact melting: diss. ... kand. fiz.-mat. nauk :01.04.07: zashchishchena 29.06.16: utv. 12.12.16 / Bagov Artur Mishevich. Nal'chik: Kabardino-Balkarskij gosudarstvenniy universitet im. Kh.M. Berbekova, 2016 – 155 p. (In Russian).
6. **Akhkubekov, A.A.** X-ray spectral analysis of the effect of electronic interaction and electromigration on the kinetics and formation of the structure of contact interlayers / A.A. Akhkubekov, S.N. Akhkubekova, A.M. Bagov, T.Kh. Tamaev // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2019. – V. 83. – I. 6. – P. 683-686.
7. **Al'mova, A.A.** Synthesis and study of the physicochemical properties of poly-*N,N*-allylaminoethanoic acid / A.A. Al'mova // V mire nauchnykh otkrytij. – 2001. – № 9-1 (21). – P. 355-362. (In Russian).
8. **Tlupova, Z.A.** New composite materials based on microcrystalline cellulose and acrylate derivatives of guanidine / Z.A. Tlupova, A.A. Zhansitov, S.A. El'cheparova,

S.Yu. Khashirova // Fundamental'nye issledovaniya. – 2012. – № 11 (part 3). – P. 739-743. (In Russian).

9. **Тлупова, Z.A.** New water-soluble bactericidal materials based on dialdehyde cellulose and diallyl guanidine derivatives / Z.A. Tlupova, A.A. Zhansitov, S.A. El'cheparova, S.Yu. Khashirova // Fundamental'nye issledovaniya. – 2012. – № 11 (part 4). – P. 970-974. (In Russian).

Original paper

**CONDUCTOMETRIC METHOD FOR DETERMINING THE CONDUCTIVITY OF
POLYELECTROLYTE SOLUTIONS**

A.A. Kokoeva, M.B. Begieva, Yu.A. Malkanduev, M.A. Dokshukina

Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.177

Abstract: A new polymer-based aminoethanoic acid was obtained by the reaction of the radical polymerization. The molar and specific conductivity values of aqueous solutions of the initial amino acid, monomer and polymer were measured by the conductometric method. The results demonstrate the most pronounced electro-conductive properties of the polymer – poly-*N, N* – diallylamine acid.

Keywords: *polyelectrolytes, physical and chemical properties, electrical conductivity, molar conductivity, specific conductivity, electrical conductivity.*

Кокоева Анета Ахмедовна – к.х.н., сотрудник проектно-инновационного управления ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Бегиева Мадина Биляловна – д.х.н., профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Малкандуев Юсуф Ахматович – д.х.н., профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Докушкина Муслима Ахмедовна – сотрудник проектно-инновационного управления ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Aneta A. Kokoeva – Ph. D., Specialist of the Project-innovative Office, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Madina B. Begieva – Dr. Sc., Professor of the Department of Organic Chemistry and Macromolecular Compounds, Institute of chemistry and biology, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Yusuf A. Malkanduev – Dr. Sc., Professor of the Department of Organic Chemistry and Macromolecular Compounds, Institute of chemistry and biology, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Muslima A. Dokshukina – Specialist of the Project-innovative Office, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Поступила в редакцию/received: 02.10.2019; после рецензирования/revised: 13.11.2019; принята/accepted 20.11.2019.