

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

УДК 541.64
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-329-337>

Поступила в редакцию 30.01.2018
Received 30.01.2018

Д. Н. Давлюд, П. Д. Воробьев, Ю. В. Матрунчик, Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

РАСТВОРЕНИЕ АНИОННЫХ (СО)ПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СРЕДАХ

Аннотация. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии, оптической микроскопии, гель-теста и капиллярной вискозиметрии изучен процесс растворения анионных (со)полимеров акриламида в солевых растворах (хлориды калия и натрия) с концентрацией 3,4 моль/л. Установлено, что при увеличении содержания ионогенных групп и при переходе от растворов хлорида натрия к растворам хлорида калия скорость растворения (со)полимера увеличивается. На стадии набухания полимеров концентрация катионов низкомолекулярных электролитов выше в фазе набухшего полимера, чем в растворе, разница в содержании противоиона снижается с увеличением времени растворения. Сравнительный анализ константы Хаггинса и гидродинамических радиусов (со)полимеров акриламида показал, что возрастание взаимодействия в системе полимер–растворитель сопровождается увеличением размеров макромолекулярных клубков. Сегмент Куна макромолекул полимеров выше в солевом растворе хлорида натрия, чем хлорида калия и увеличивается с уменьшением содержания ионогенных групп.

Ключевые слова: полиакриламид, (со)полимер, раствор, набухание, гель, солевой раствор, вязкость, макромолекула, сегмент Куна, константа Хаггинса

Для цитирования. Растворение анионных (со)полимеров акриламида в водно-солевых средах / Д.Н. Давлюд [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, №3. – С. 329–337. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-329-337>

D. N. Davlyud, P. D. Vorobiev, Yu. V. Matrunchik, E. V. Vorobieva, N. P. Krutko

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

ACRYLAMIDE (CO)POLYMERS DISSOLUTION IN WATER-SALINE SOLUTIONS

Abstract. Dissolution of acrylamide anionic (co)polymers in saline solutions (potassium and sodium chlorides) with concentration of 3.4 mol/l was studied by atomic absorption spectroscopy, optical microscopy, gel-test and capillary viscosimetry. It has been established that with increasing in the content of ionogenic groups and the transition from sodium chloride to potassium chloride solutions the dissolution rate of (co)polymer increases. The concentration of cations of low molecular weight electrolytes is higher in the swollen polymer phase than in the solution in the swelling stage of polymers, the difference in the counter ion content decreases with increasing dissolution time. Comparative analysis of the Huggins constant and the hydrodynamic radii of acrylamide (co)polymers has showed that increase in the interaction in polymer-solvent system is accompanied by the increase in size of macromolecular coils. The Kuhn segment of polymer macromolecules is higher in sodium chloride solutions than in potassium chloride solutions and increases with the decrease in ionogenic group content.

Keywords: polyacrylamide, (co)polymer, solution, swelling, gel, saline solution, viscosity, macromolecule, Kuhn segment, Huggins constant

For citation. Davlyud D. N., Vorobiev P. D., Matrunchik Yu. V., Vorobieva E. V., Krutko N. P. Acrylamide (co)polymers dissolution in water-saline solutions. *Vesti Natsyional'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no.3, pp. 329–337 (In Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-329-337>

Введение. Исследования растворения полимеров и поведения макромолекул в растворах важны не только для определения их молекулярных характеристик, но имеют самостоятельное значение, так как многие полимеры находят применение в растворенном виде. Растворы полиакриламида и (со)полимеров акриламида используют в процессах флокуляции дисперсий различной природы, в том числе солевых [1, 2]. Вопросы растворения и особенности конформационного поведения полимерных флокулянтов в солевых растворах и дисперсных системах с высокой концентрацией солей мало изучены и представляют значительный научный и практический интерес.

Начальной стадией растворения любого полимера является набухание – процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением массы, объема полимера и изменением конформации его макромолекул. Набухание обусловлено большой разницей в размерах и, следовательно, в скоростях диффузии молекул полимера и низкомолекулярного растворителя, а также сильным межмолекулярным взаимодействием в макромолекулах полимера.

В системе «полимер–растворитель» осмотические силы приводят к диффузии растворителя внутрь полимерного клубка, а упругие силы препятствуют диффузии сегментов макромолекул в объем раствора, не занятый полимером [3–5]. Осмотические силы существенно зависят от свободной энергии взаимодействия полимер–растворитель: чем она больше, тем больше растворителя проникает внутрь полимерного клубка. Другими словами, улучшение качества растворителя способствует набуханию и приводит к увеличению размеров макромолекулярного клубка.

В настоящее время существует две наиболее известные теории – Гильдебранда–Скетчарда и Флори–Хаггинса, позволяющие оценить растворяющую способность растворителя и степень взаимодействия между растворителем и растворенным веществом [6]. Теория Флори–Хаггинса применяется в основном при исследовании полимерных систем для оценки термодинамического сродства полимера и растворителя с помощью одноименной константы, которую определяют экспериментально для каждой пары растворитель–полимер.

Теория Гильдебранда–Скетчарда [6, 7] учитывает химическое строение растворителя и растворенного вещества и позволяет прогнозировать растворимость полимера в данном растворителе. При растворении полимера должны быть разорваны связи между однородными молекулами и образованы новые связи между макромолекулами полимера и молекулами растворителя. Согласно данной теории, растворение происходит при любых соотношениях компонентов, если молярная энтальпия смешения ΔH близка к нулю:

$$\Delta H_{\text{см}} = V_{\text{см}} (\delta_{\text{p}} - \delta_{\text{n}})^2 v_{\text{p}} v_{\text{n}}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{см}}$ – теплота смешения; v_{p} и v_{n} – объемные доли растворителя и полимера в растворе; δ_{p} и δ_{n} – параметры растворимости растворителя и полимера.

Из уравнения (1) следует, что чем ближе значения параметров растворимости, тем лучше происходит смешение компонентов. Квадрат разности параметров растворимости называется параметром совместимости, указывающим на сродство смешиваемых компонентов.

Образование термодинамически устойчивой гомогенной системы происходит в тех случаях, когда растворение сопровождается уменьшением свободной энергии системы $\Delta G_{\text{см}}$. Особенностью систем, содержащих полимер, является большой вклад энтропийного фактора. Учитывая второй закон термодинамики и принимая во внимание (1), наилучшим растворителем для данного полимера будет растворитель с наиболее близким параметром растворимости, т.е. $\delta_{\text{p}} \approx \delta_{\text{n}}$, тогда $\Delta H_{\text{см}} \rightarrow 0$ [6, 7]. Несмотря на большое количество литературных данных, посвященных исследованию водных растворов полимеров с добавлением низкомолекулярных электролитов, сведений о набухании и растворении полимеров в солевых растворах практически нет. Результаты исследований в данном направлении позволят расширить представления о механизме растворения полимеров и их поведении в солевых средах.

Цель настоящей работы – исследование процесса растворения анионных акриламидных (со)полимеров в растворах хлоридов калия и натрия.

Экспериментальная часть. В работе использовали анионные сополимеры акриламида с акриловой кислотой молекулярной массой $1,4 \cdot 10^7$ D, содержащие 20 и 40 мол.% ионогенного

компонента соответственно, обозначенные как CA_{20} и CA_{40} . Растворы полимеров (концентрация 0,5 мас.%) готовили с использованием водного раствора хлоридов калия (KCl) и натрия (NaCl) с концентрацией соли 3,4 моль/л. Навеску полимера помещали в солевой раствор при перемешивании, затем через определенные промежутки времени отделяли раствор от геля и определяли массу гелевой фракции (m_g).

Отделенный от геля раствор полимера анализировали на атомно-абсорбционном спектрометре ContrAA 300 (AnalytikJena) на содержание катионов калия и натрия.

Вязкость растворов полимеров измеряли в стеклянном вискозиметре Оствальда–Пинкевича ($d = 1,5$ мм) при $T = 25 \pm 0,2$ °С, с точностью до 0,2 с. По экспериментальным данным рассчитывали относительную, удельную, приведенную вязкость, определяли характеристическую вязкость $[\eta]$, по формуле (2) – константу Хаггинса (K_x), по формуле (3) – гидродинамический радиус макромолекул полимеров (R_h), принимая допущение, что макромолекулы в растворе движутся независимо друг от друга [8–10]:

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + K_x [\eta]^2 C, \quad (2)$$

где K_x – константа Хаггинса; $\eta_{уд}$ – удельная вязкость; C – концентрация полимера (г/дм³); $[\eta]$ – характеристическая вязкость.

$$R_h = \left(\frac{3[\eta]M}{10\pi N_A} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3)$$

где R_h – гидродинамический радиус, м; π – математическая константа, выражающая отношение длины окружности к длине ее диаметра; M – молекулярная масса; N_A – число Авогадро, моль⁻¹; $[\eta]$ – характеристическая вязкость.

Сегмент Куна рассчитывали по формуле:

$$L_c = \frac{0,33\mu}{b\Phi \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)} \cdot \frac{[\eta]}{V_k^{1/3}}, \quad (4)$$

где μ – молярная масса мономерного звена (со)полимера акриламида; $b = 1,54 \cdot 10^{-10}$ – длина связи С—С в основной цепи макромолекулы, м; $\varphi = 109^\circ$ – валентный угол между ковалентными связями основной цепи; $[\eta]$ – характеристическая вязкость; V_k – объем макромолекулярного клубка [11].

В работе для наблюдения за изменением размера и формы частиц полимера в процессе набухания использовали микроскоп МБС-10 с видеокамерой и компьютером со специальным программным обеспечением. Частицу полимера помещали на предметное стекло, добавляли растворитель (0,625 мл) и фиксировали на микроскопе ее состояние через определенные интервалы времени. Параметры растворимости растворителя (δ_p) и полимеров (δ_n) для водно-солевых растворов хлоридов калия и натрия с концентрацией 3,4 моль/л рассчитывали, используя данные [6].

Результаты исследований и их обсуждение. Взаимодействие полимера с растворителем начинается с набухания. Набухание – осмотический процесс, при котором происходит диффузия молекул растворителя в частицы полимера. Макромолекулы полимеров ввиду больших размеров малоподвижны. Молекулы растворителя проникают внутрь частиц, раздвигая сначала отдельные участки макромолекул, затем длинные полимерные цепи. Когда связи между макромолекулами становятся меньше осмотических сил, макромолекулы диффундируют в растворитель и набухание переходит в растворение. Результаты, полученные нами методом оптической микроскопии, показали, что последовательность стадий изменения состояния и формы частиц порошкообразного полимера после контакта с растворителем мало зависит от типа полимера (неионогенный полиакриламид или полиэлектролит с различным содержанием ионогенных групп CA_{20} , CA_{40}) и состава растворителя (вода, раствор хлорида калия или натрия с концентрацией 3,4 моль/л) [12].

На рис. 1 (фотографии для системы CA_{20} – раствор хлорида калия) условно процесс набухания разделен на четыре стадии. Первая стадия (рис. 1, *a*): система гетерогенная, двухфазная, состоящая из фаз низкомолекулярной жидкости ($\Phi 1$) и чистого полимера ($\Phi 2$). На второй стадии (рис. 1, *b*) в результате диффузии растворителя в полимер происходит сольватация макромолекул. Система остается гетерофазной. Одна фаза – раствор низкомолекулярного компонента в высокомолекулярном компоненте (набухший полимер или студень) ($\Phi 1$ в $\Phi 2$); другая фаза – чистая низкомолекулярная жидкость ($\Phi 1$). На третьей стадии набухания (рис. 1, *c*) система также расщелена на две фазы: одна фаза – набухший полимер ($\Phi 1$ в $\Phi 2$); другая фаза – раствор полимера в низкомолекулярной жидкости ($\Phi 2$ в $\Phi 1$). Четвертая стадия (рис. 1, *d*) отвечает полному растворению полимера, т.е. превращению гетерогенной двухфазной системы в гомогенную ($\Phi 1$ – $\Phi 2$).

Результаты исследований показали, что интервал времени, необходимый для перехода системы полимер–растворитель от первой до четвертой стадии, зависит от природы растворителя и химического строения полимера и составляет для систем CA_{40} –KCl – 15,2 мин; CA_{40} –NaCl – 18,2; CA_{20} –KCl – 17,5; CA_{20} –NaCl – 21,0 мин. Таким образом, скорость растворения полиэлектролитов увеличивается при переходе от NaCl к KCl и с увеличением содержания ионогенных групп полимера.

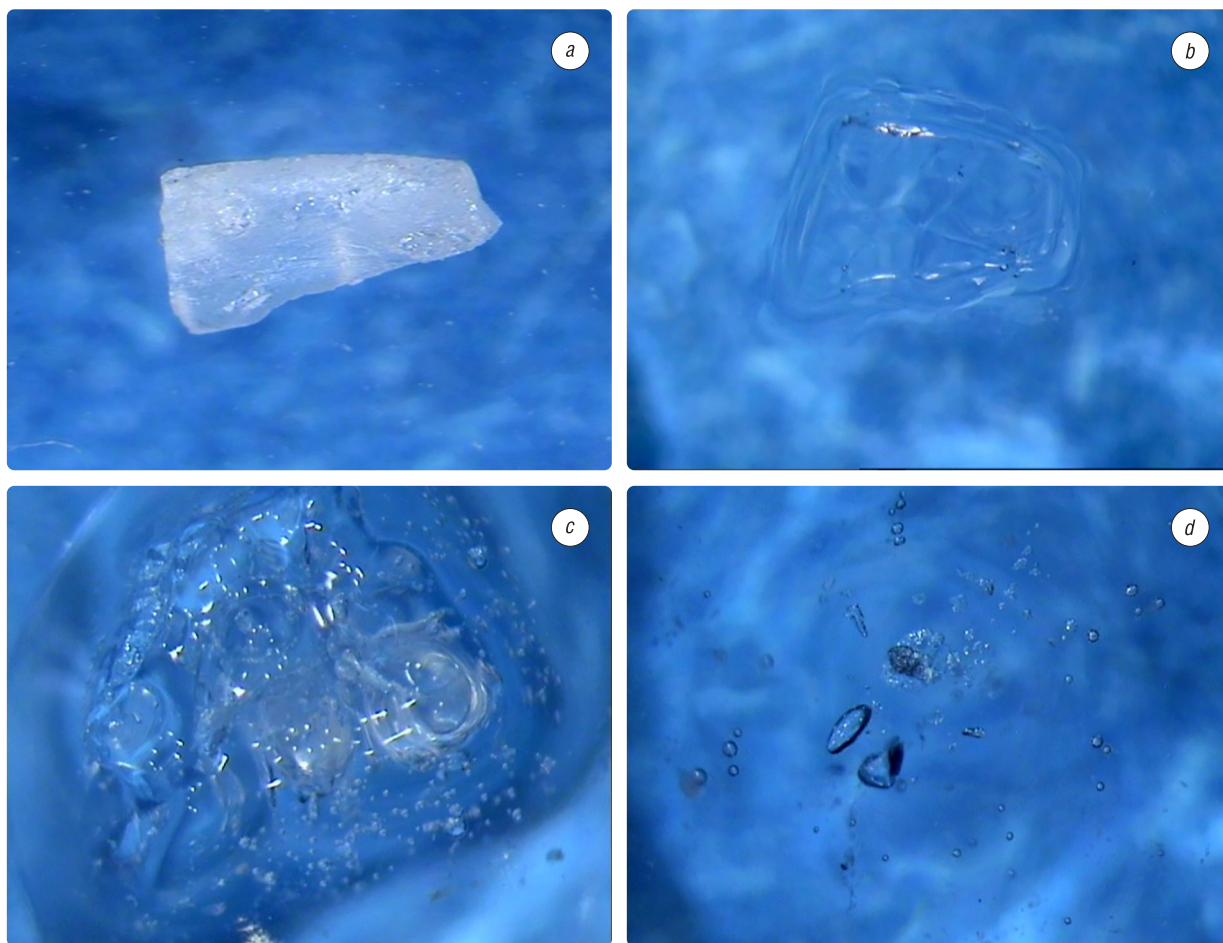


Рис. 1. Набухание CA_{20} в растворе хлорида калия (3,4 моль/л)
Fig. 1. Swelling of CA_{20} in potassium chloride solution (3,4 mol/l)

Набухание полимера в воде обусловлено сольватацией макромолекул полимера молекулами растворителя на первом этапе и распределением жидкости в полимере – на втором. Самопроизвольное распределение жидкости можно объяснить осмосом, когда роль мембраны выполняет набухший полимер. В набухших полимерах (студнях) растворитель–вода существует в двух основных формах: связанная – гидратационная вода; свободная вода. Количество связанной воды в набухшем полимере зависит от его гидрофильности.

Как видно из рис. 2 и 3, после растворения в течение 30 мин масса гелевой фракции в растворах хлорида натрия (3,4 моль/л) составляет 4–5 %, в растворах хлорида калия (3,4 моль/л) 3–4 % от общей массы раствора, при увеличении времени растворения до 90 мин содержание гелевой фракции сокращается вдвое. Вследствие более высокой энергии гидратации полиэлектролиты растворяются быстрее, чем сравнимые по молекулярной массе неионогенные полимеры. Ионизированные фрагменты макромолекул полиэлектролита отталкиваются друг от друга, что способствует разворачиванию макромолекулярного клубка, поэтому в начале растворения в растворе хлорида натрия $m_g CA_{40}$ в 1,2 раза меньше, чем CA_{20} (рис. 2, 3). При увеличении времени растворения до 4 ч масса гелевой фракции CA_{40} уменьшается до 0,6 г и становится в 3 раза меньше по сравнению с $m_g CA_{20}$ в аналогичном растворителе.

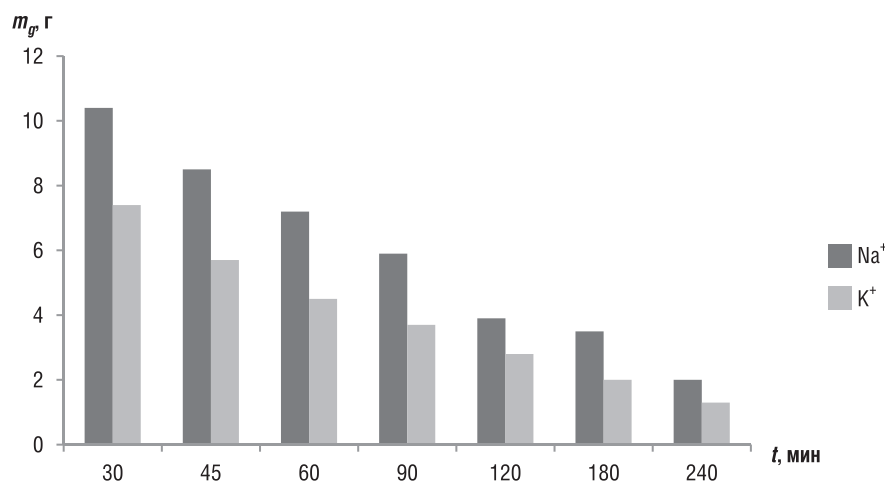


Рис. 2. Количество гелевой фракции CA_{20} в зависимости от времени растворения полимера

Fig. 2. CA_{20} gel fraction amount versus time of polymer dissolution

Растворение полимеров в солевых растворах имеет ряд особенностей, связанных со структурой, отличающейся от структуры чистой воды. Положительно гидратированные ионы притягивают свободные молекулы воды, уменьшая их активность, чем укрепляют и структурируют водную сетку. Время жизни молекулы воды в гидратной оболочке отрицательно гидратированных ионов меньше, чем в объеме раствора, такие ионы разрушают водную сетку, снижая структурированность воды. Катионы натрия и калия имеют различные значения ионного радиуса 0,098 и 0,148 нм соответственно, плотность заряда выше в случае Na^+ . Ион калия имеет больший ионный радиус и меньшую плотность заряда, что ослабляет притяжение диполей воды к катиону.

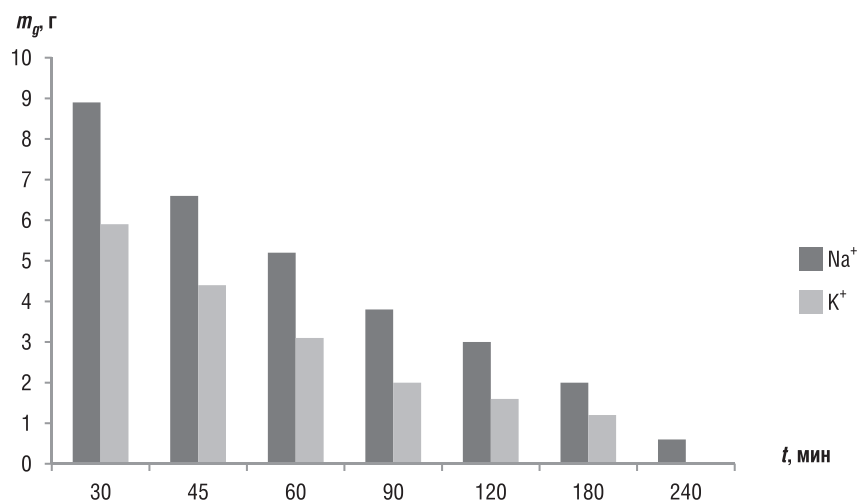


Рис. 3. Количество гелевой фракции CA_{40} в зависимости от времени растворения полимера

Fig. 3. CA_{40} gel fraction amount versus time of polymer dissolution

Обращает внимание значительная разница содержания гелевых фракций в растворах хлоридов калия и натрия. После растворения в течение 30 мин масса гелевой фракции в растворе хлорида калия в 1,4 и 1,5 раза ниже, чем в растворе хлорида натрия для CA_{20} и CA_{40} соответственно. После растворения в течение 240 мин в растворе полимера CA_{40} в KCl гелевая фракция отсутствует. Набухание полимеров зависит от двух основных факторов: вязкости растворителя и свойств ионов низкомолекулярного электролита [13]. Известно [14], что отрицательная гидратация калия приводит к увеличению подвижности молекул воды в растворах по сравнению с чистой водой, что, вероятно, увеличивает скорость диффузии молекул воды в аморфную полимерную гранулу и объясняет более низкое содержание гелевой фракции в растворах хлорида калия (рис. 2, 3).

Кроме того, вязкость раствора хлорида калия в 1,2 раза ниже вязкости раствора хлорида натрия с той же концентрацией, что способствует распределению растворителя KCl в полимере [13]. Этим можно объяснить увеличение скорости растворения полиэлектролитов, подтверждаемое уменьшением массы гелевой фракции, при переходе от NaCl к KCl и с увеличением содержания ионогенных групп в макромолекулах полимеров.

При распределении противоионов (Na^+ и K^+) относительно полиэлектролитного клубка можно выделить три зоны: зона равномерного распределения противоионов в объеме раствора, диффузный слой – зона повышенной концентрации противоионов вокруг клубка и непосредственно клубок с конденсированными противоионами. После растворения в течение 30 мин в гелевой фракции содержится около 20 % нерастворенного (со)полимера, поэтому на начальной стадии процесса растворения концентрация катионов солей в объеме раствора ниже, чем в гелевой фракции. По мере растворения полимера распределения макромолекул в толще раствора значения концентрации катионов в гелевой фракции и в растворе выравниваются. В системе с NaCl это происходит в течение 180 и 120 мин, в системе с KCl – 120 и 90 мин для CA_{20} и CA_{40} соответственно (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Распределение катионов солей при растворении анионных (со)полимеров акриламида в солевых растворах хлоридов натрия и калия (3,4 моль/л)

Table 1. The distribution of salts cations during acrylamide anionic (co)polymers dissolution in salt solutions of sodium and potassium chlorides (3.4 mol/l)

Время растворения, мин	Растворение в NaCl		Растворение в KCl	
	в гелевой фракции	в растворе	в гелевой фракции	в растворе
	Na ⁺ , г/л	Na ⁺ , г/л	K ⁺ , г/л	K ⁺ , г/л
CA_{20}				
30	124,7	74,5	164,8	131,2
45	120,3	76,1	156,1	131,8
60	114,8	76,6	147,9	132,1
90	108,3	77,3	141,9	132,3
120	90,6	77,7	133,1	133,1
180	78,4	78,4	133,1	133,1
240	78,4	78,4	133,1	133,1
CA_{40}				
30	119,1	76,1	159,7	131,7
45	107,2	77,1	154,7	131,9
60	105,9	77,3	135,1	132,6
90	103,5	77,5	133,1	133,1
120	78,4	77,9	133,1	133,1
180	78,4	78,4	133,1	133,1
240	78,4	78,4	133,1	133,1

Более высокая концентрация катионов в гелевой фракции на первых этапах растворения акриламидных (со)полимеров в солевых растворах свидетельствует о специфическом взаимодействии катионов и макроиона, которое способствует растворению полимера. Известно [15], что увеличение концентрации низкомолекулярного электролита приводит к возрастанию степени набухания сшитого акриламидного (со)полимера.

Результаты наших экспериментов показали, что при растворении полимера, переходе макромолекул в раствор разница между содержанием ионов Na^+ и K^+ в растворе и в гелевой фазе уменьшается, таким образом, возрастает участие гидратационной воды в растворении полимера. При увеличении времени растворения и по мере приближения системы к истинному раствору характер гидратации катиона соли влияет на конформационное состояние макромолекул полимеров.

С целью изучения конформационных превращений полимерной макромолекулы были проведены вискозиметрические исследования. В эксперименте использовали растворы полимеров, время приготовления которых составляло более 24 ч (гелевая фракция отсутствовала). Значения сегмента Куна и константы

Хаггинса рассчитаны для концентрации полимера в растворе 0,7 г/л, при которой раствор полимера является разбавленным и молекулы движутся трансляционно.

Приведенные в табл. 2 вискозиметрические свойства водно-солевых растворов (концентрация соли 3,4 моль/л) анионных (со)полимеров акриламида – константа Хаггинса (K_x), гидродинамический радиус (R_h) – характеризуют поведение изолированных макромолекул в растворе и интенсивность взаимодействия в системе полимер–растворитель. Чем ниже значения константы Хаггинса, тем лучше растворитель. В хорошем растворителе макромолекулярный клубок набухает, характеристическая вязкость и R_h увеличиваются [10].

Из табл. 2 видно, что в растворах хлорида натрия K_x сополимеров ниже, чем в растворах KCl, что свидетельствует о более активном взаимодействии растворителя NaCl с макромолекулами. Более интенсивное взаимодействие полимера с растворителем приводит к разворачиванию полимерного клубка, что отражает увеличение показателей гидродинамического радиуса акриламидных (со)полимеров в растворах хлорида натрия по сравнению с растворами KCl. Можно предположить, что на первой стадии растворения «структуроразрушающие» (в отношении воды) свойства катиона калия способствуют более быстрому растворению полимера, а «структурообразующие» свойства натрия затормаживают процесс растворения полимера. На второй стадии растворения при изменении конформационного состояния полимерной молекулы присутствие в растворе положительно гидратированных катионов натрия приводит к образованию более развернутых конформаций макромолекул.

Сегмент Куна характеризует подвижность звеньев полимерной цепи, полимеры с данным показателем менее 10 нм являются гибкоцепными [6]. Как следует из табл. 2, макромолекулы сополимеров в растворах хлоридов натрия и калия можно отнести к гибкоцепным полимерам. Уменьшение K_x полимера CA_{20} при переходе от KCl к NaCl в 2 раза характеризует повышение интенсивности взаимодействия полимера с растворителем, сопровождается увеличением сегмента Куна в 1,5 раза. Увеличение жесткости макромолекулы происходит за счет «укрепления» гидратной оболочки макромолекулы гидратированными катионами соли. В случае CA_{40} разница показателей для растворителей KCl и NaCl меньше, что свидетельствует о вкладе участия катионов солей во взаимодействии с ионогенными группами полимера.

Согласно рассчитанным параметрам растворимости исследуемых полимеров ($\delta_n(CA_{20}) = 15,51$ (кал/см³)^{0,5}, $\delta_n(CA_{40}) = 15,03$ (кал/см³)^{0,5}) и растворителей ($\delta_p(NaCl) = 25,16$ (кал/см³)^{0,5}, $\delta_p(KCl) = 24,15$ (кал/см³)^{0,5}), с увеличением содержания анионных групп в (со)полимерах разница между δ_n и δ_p возрастает, следовательно, растворимость в солевых растворах должна снижаться. В растворах хлорида калия растворимость полимеров должна быть выше, чем в растворах хлорида натрия.

По результатам эксперимента в растворах хлорида калия (со)полимеры растворяются лучше, чем в растворах хлорида натрия (см. рис. 1, 2 и табл. 1). Однако увеличение содержания анионных групп приводит к повышению растворимости, что противоречит теоретически рассчитанным данным. Результаты вискозиметрических исследований показали, что взаимодействие полимера с растворителем выше в растворах хлорида натрия, чем в растворах хлорида калия (константы Хаггинса, табл. 2). Более интенсивное взаимодействие в системе полимер–растворитель способствует образованию более рыхлых и развернутых клубков.

Как обсуждалось выше, в качестве параметра растворимости используется показатель плотности энергии когезии, характеризующий количество энергии, необходимое для преодоления межмолекулярного взаимодействия в единице объема вещества [2]. Межмолекулярное взаимодействие осуществляется за счет различных связей в основном трех типов: дисперсионных, полярных, обусловленных наличием диполей, и водородных, которые способны образовывать группы, являющиеся акцепторами протона, например, гидроксильные, карбоксильные, амидные и др.

Таблица 2. Вискозиметрические характеристики водно-солевых растворов (концентрация соли 3,4 моль/л) анионных (со)полимеров акриламида

Table 2. Viscosimetric characteristics of water-salt solutions (salt concentration 3.4 mol/l) of acrylamide anionic (co)polymers

Растворитель	l , нм	K_x	R_h , нм
CA_{20}			
KCl	3,20	0,49	121,51
NaCl	4,63	0,21	141,94
CA_{40}			
KCl	2,97	0,93	115,23
NaCl	3,18	0,84	120,01

Для того чтобы предсказать растворимость в таких случаях, необходимо учитывать каждый вид взаимодействия. Отличие расчетных данных и экспериментальных результатов можно объяснить вкладом взаимодействия ионогенных гидрофильных групп полиэлектролитов, которое существенно влияет на скорость растворения.

Заключение. По результатам геля-теста, оптической микроскопии, атомно-абсорбционной спектроскопии установлено, что анионные (со)полимеры акриламида растворяются в солевых растворах хлоридов натрия и калия (3,4 моль/л) в течение 4 ч. Скорость растворения (со)полимеров повышается с увеличением ионогенных групп и при переходе от растворов хлорида натрия к растворам хлорида калия. Показано, что на стадии набухания концентрация катионов низкомолекулярных электролитов выше в фазе набухшего полимера, чем в растворе, разница в содержании натрия выше, чем калия. Сегмент Куна макромолекул полимеров выше в солевом растворе хлорида натрия, чем хлорида калия и увеличивается с уменьшением содержания ионогенных групп.

Список использованных источников

1. Куренков, В. Ф. Полиакриламидные флокулянты / В. Ф. Куренков // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 7. – С. 57–63.
2. Owen, A. T. The preparation and ageing of acrylamide/acrylate copolymer flocculant solutions / A. T. Owen, P. D. Fawell, J. D. Swift // *International Journal of Mineral Processing*. – 2007. – Vol. 84. – P. 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.05.003>
3. Narasimhan, B. Mathematical models describing polymer dissolution: consequences for drug delivery / B. Narasimhan // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2001. – Vol. 48 (2/3). – P. 195–210. [https://doi.org/10.1016/s0169-409x\(01\)00117-x](https://doi.org/10.1016/s0169-409x(01)00117-x)
4. Narasimhan, B. Dissolution of amorphous and semicrystalline polymers: mechanisms and novel applications / B. Narasimhan, Sk. Mallapragada // *Recent Res. Dev. Macromol. Res.* – 1998. – Vol. 3 (Part 2). – P. 311–335.
5. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
6. Геллер, Б. Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров / Б. Э. Геллер, А. А. Геллер, В. Г. Чиртулов. – М.: Химия, 1996. – 432 с.
7. Неверов, А. С. Принципы подбора смесевых растворителей полимеров / А. С. Неверов, Л. В. Самусева, Ж. Н. Громыко, Д. А. Власенко // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2013. – № 3. – С. 10–17.
8. Armstrong, J. K. The Hydrodynamic Radii of Macromolecules and Their Effects on Red Blood Cell Aggregation / J. K. Armstrong, R. B. Wenby, H. J. Meiselman, T. C. Fisher // *Biophysical Journal*. – 2004. – Vol. 87. № 6 – P. 4259–4270. <https://doi.org/10.1529/biophysj.104.047746>
9. Особенности поведения (со)полимеров акриламида в солевых растворах / Д. Н. Давлюд [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 69–76.
10. Шуляк, И. В. Реологические свойства водных растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы / И. В. Шуляк, Е. И. Грушова А. М. Сменченко // *Журн. физ. химии.* – 2011. – Т. 85, № 3. – С. 485–488.
11. Манжай, В. Н. Новые возможности турбореометрического метода исследования разбавленных растворов полимеров / В. Н. Манжай, Н. Л. Климова // *Изв. Томского политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов.* – 2006. – Т. 309, № 6. – С. 85–87.
12. Ribar, T. FTIR imaging of polymer dissolution. 2. Solvent / nonsolvent mixtures / T. Ribar, J. L. Koenig R. Bhargava // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34. № 23 – P. 8340–8346. <https://doi.org/10.1021/ma011152x>
13. Кавалерская, Н. Е. Поведение шитого полиакриламида в растворах низкомолекулярных электролитов / Н. Е. Кавалерская, Н. Б. Ферапонтов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, № 3. – С. 433–440.
14. Бутырская, Е. В. Сравнительный анализ гидратных оболочек катионов лития и калия / Е. В. Бутырская, В. А. Шапошник, А. М. Бутырский // *Вестник ВГУ. Серия : Химия. Биология. Фармация.* – 2004. – № 2. – С. 25–27.
15. Hooper, H. H. Swelling equilibria for positively ionized polyacrylamide hydrogels / H. H. Hooper, John P. Baker, Harvey W. Blanch, John M. Prausnitz // *Macromolecules*. – 1990. – Vol. 23. № 4. – P. 1096–1104. <https://doi.org/10.1021/ma00206a031>

References

1. Kurenkov V. F. Polyacrylamide flocculants. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal* [Soros Educational Journal], 1997, no 7, pp. 57–63 (in Russian).
2. Owen A. T., Fawell P. D., Swift J. D. The preparation and ageing of acrylamide/acrylate copolymer flocculant solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, Vol. 84, pp. 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.05.003>
3. Narasimhan B. Mathematical models describing polymer dissolution: consequences for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2001, Vol. 48 (2–3), pp. 195–210. [https://doi.org/10.1016/s0169-409x\(01\)00117-x](https://doi.org/10.1016/s0169-409x(01)00117-x)
4. Narasimhan B., Mallapragada Sk. Dissolution of amorphous and semicrystalline polymers: mechanisms and novel applications. *Recent Research Development Macromolecular Research*, 1998, vol. 3 (Part 2), pp. 311–335.

5. Tager A. A. *Physicochemistry of polymers*. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 2007. 573 p. (in Russian).
6. Geller B. Je., Geller A. A., Chirtulov V. G. *Practical guidance on the physicochemistry of fiber-forming polymers*. Moscow, Chemistry Publ., 1996, 432 p. (in Russian).
7. Neverov A. S., Samuseva L. V., Gromyko Zh. N., Vlasenko D. A. Principles of selection of mixed solvents of polymers. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2013, vol. 3, pp. 10–17 (in Russian).
8. Armstrong J. K., Wenby R. B., Meiselman H. J., Fisher T. C. The Hydrodynamic Radii of Macromolecules and Their Effects on Red blood Cell Aggregation. *Biophysical Journal*, 2004, vol. 87, no 6, pp. 4259–4270. <https://doi.org/10.1529/biophysj.104.047746>
9. Davlyud D. N., Vorob'eva E. V., Laevskaya E. V., Krut'ko N. P., Vorob'ev P. D., Cherednichenko D. V. Rheological properties and concentration cross-overs of polyacrylamide and anionic (co)polymers of acrilamide in aqueous-salt solutions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 4, pp. 69–76 (in Russian).
10. Shulyak I. V., Grushova E. I., Semenchenko A. M. Rheological properties of aqueous solutions of polyethylene glycols with various molecular weights. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2011, vol. 85, no 3, pp. 419–422. <https://doi.org/10.1134/s0036024411030265>
11. Manzhai V. N., Klimova N. L. New possibilities of turbo-rheometric investigation method of polymer diluted solutions. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesurov = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, vol. 309, no. 6, pp. 85–87 (in Russian).
12. Ribar T., Koenig J. L., Bhargava R. FTIR Imaging of Polymer Dissolution. 2. Solvent / Nonsolvent Mixtures. *Macromolecules*, 2001, Vol. 34, no 23 pp. 8340–8346. <https://doi.org/10.1021/ma011152x>
13. Kavalerskaya N. E., Ferapontov N. B. The behavior of cross-linked polyacrylamide in solutions of low-molecular electrolytes. *Sorbcionnye i Khromatograficheskie Processy = Sorption and Chromatographic Processes*, 2009, vol. 9, no 3, pp. 433–440 (in Russian).
14. Butyrskaya E. V., Shaposhnik A. M. Comparative analysis of hydration shells of lithium and potassium cations. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya = Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2004, no 2, pp. 25–27 (in Russian).
15. Hooper H. H., Baker J. P., Blanch H. W., Prausnitz J. M. Swelling equilibria for positively ionized polyacrylamide hydrogels. *Macromolecules*, 1990, vol. 23, no 4, pp. 1096–1104. <https://doi.org/10.1021/ma00206a031>

Информация об авторах

Давлюд Дарья Николаевна – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: davlud.d@tut.by

Воробьева Елена Викторовна – д-р хим. наук, доцент, зав. лаб. полимерсодержащих дисперсных систем, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, профессор, ген. директор гос. науч.-производ. объединения «Химические продукты и технологии» (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Воробьев Павел Дмитриевич – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pdvc@tut.by

Матрунчик Юлия Владимировна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yuliya.M@tut.by

Information about the authors

Daria N. Davlyud – Junior researcher, Laboratory of Polymer-Containing Disperse Systems, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: davlud.d@tut.by

Elena V. Vorobieva – D. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory of Polymer-Containing Disperse Systems, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

Nikolay P. Krutko – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director General, State Research and Production Association “Chemical Products and Technologies (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Pavel D. Vorobiev – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory of Polymer-Containing Disperse Systems, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pdvc@tut.by

Yuliya V. Matrunchik – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory of Polymer-Containing Disperse Systems, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yuliya.M@tut.by