

ISSN 1561-8323 (print)

УДК 541.64

Поступило в редакцию 27.02.2017

Received 27.02.2017

**Д. Н. Давлюд, Е. В. Воробьева, Е. В. Лаевская, академик Н. П. Крутько,
П. Д. Воробьев, Д. В. Чередниченко**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИАКРИЛАМИДА И АНИОННЫХ (СО)ПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА

Аннотация. Методом капиллярной вискозиметрии изучены реологические свойства и концентрационные переходы неионогенного полиакриламида и анионных (со)полимеров акриламида в солевых растворах (хлориды калия и натрия) различной концентрации (0,07 и 3,4 моль/л). Показано, что увеличение содержания ионогенных групп в макромолекулах приводит к снижению концентрации кроссовера. Для полиэлектролитов определена область неперекрывающихся клубков между концентрацией кроссовера и концентрацией образования флуктуационной сетки зацеплений и показано, что с увеличением концентрации соли эта область практически исчезает, т. е. изменение механизма массопереноса происходит вблизи концентрации кроссовера, как и в солевом растворе неионогенного полиакриламида. Установлено, что эффективный объем макромолекул полимеров выше в солевом растворе (3,4 моль/л) хлорида натрия, чем хлорида калия, для полиэлектролитов выше, чем для неионогенного полимера, и возрастает с увеличением количества ионогенных групп в макромолекулах полиэлектролитов.

Ключевые слова: полиакриламид, полиэлектролиты, солевые растворы, концентрационные переходы, вязкость, макромолекула, эффективный объем

Для цитирования: Реологические свойства и концентрационные переходы в водно-солевых растворах полиакриламида и анионных (со)полимеров акриламида / Д. Н. Давлюд [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 69–76.

**Daria N. Davlyud, Elena V. Vorobieva, Elena V. Layeuskaya, Academician Nikolay P. Krutko,
Pavel D. Vorobiev, Denis V. Cherednichenko**

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

RHEOLOGICAL PROPERTIES AND CONCENTRATION CROSS-OVERS OF POLYACRYLAMIDE AND ANIONIC (CO)POLYMERS OF ACRYLAMIDE IN AQUEOUS-SALT SOLUTIONS

Abstract. Rheological properties and concentration cross-overs of nonionic polyacrylamide and anionic acrylamide copolymers in saline solutions (sodium and potassium chlorides) of different concentration (0.07 and 3.4 mol/l) were investigated using the capillary viscometer method. It is shown that increasing the content of ionic groups of macromolecules reduces crossover concentration. The area of non-overlapping coils between the crossover concentration and the concentration of fluctuation mesh formation was determined for polyelectrolytes; it was shown that with increasing salt concentration this area practically disappears, i.e. the mass transfer mechanism changes near crossover concentration as in the saline solution of nonionic polyacrylamide. An effective volume of polymer macromolecules is higher in the sodium chloride solution than in the potassium chloride solution; for polyelectrolytes, it is higher than for nonionic polymers and grows with increasing the number of ionic groups of polyelectrolyte macromolecules.

Keywords: polyacrylamide, polyelectrolytes, saline solutions, concentration cross-overs, viscosity, macromolecule, effective volume

For citation: Davlyud D. N., Vorobieva E. V., Layeuskaya E. V., Krutko N. P., Vorobiev 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).

Введение. Основные представления о конформациях макромолекул в растворах получают обычно из анализа гидродинамических, в частности, вязкостных свойств полимеров. Известно, что для незаряженных полимеров приведенная вязкость линейно убывает с уменьшением концентрации раствора, стремясь к своему пределу – характеристической вязкости. Приведенная вязкость растворов ионогенных полимеров нелинейно растет при изменении концентрации полиэлектролита, что связано с эффектом «полиэлектролитного набухания», обусловленного

увеличением объема макромолекулярных клубков из-за усиления электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи. При разбавлении раствора полиэлектролита водой противоионы, образующие вокруг макромолекулярного клубка диффузный слой, распределяются в широкой области с выходом из клубка, что приводит к уменьшению экранирования фиксированных зарядов полииона, усилению их взаимного отталкивания и набуханию полиэлектролитного клубка [1; 2].

Эффект полиэлектролитного набухания затрудняет исследование концентрационных переходов ионогенных полимеров. Для его устранения обычно используют избыток низкомолекулярного электролита, когда концентрация компенсирующих противоионов в молекулярных клубках не изменяется при разбавлении и полиэлектролит ведет себя в растворе как незаряженный полимер: приведенная вязкость линейно падает с уменьшением концентрации полимера.

В настоящее время детально изучены гидродинамические свойства и концентрационные переходы в водных растворах неионогенных полимеров, в частности, полиакриламида (ПАА) [2; 3], менее изучено реологическое поведение растворов полиэлектролитов [4; 5]. В литературе приведены результаты исследования концентрационной зависимости вязкости водных растворов полиэлектролитов, в которых для подавления полиэлектролитного набухания используют добавки низкомолекулярных солей. Сведений о растворении (со)полимеров акриламида в солевых растворах, концентрационных переходах и гидродинамических характеристиках макромолекул в литературе практически нет.

Растворение полимеров в воде сопровождается уменьшением энтальпии системы за счет гидратации заряженных групп полимеров и увеличением энтропии системы вследствие разворачивания макромолекул в растворе. В солевой среде энергия гидратации полимера существенно ниже, поскольку взаимодействие воды с макромолекулами полимера сопровождается разрушением гидратных оболочек находящихся в воде ионов [2]. Гидратные оболочки ионов в растворе формируются при связывании катионами соли молекул воды. Положительно гидратированные катионы (Na^+ , Li^+) приводят к уменьшению, а отрицательно гидратированные (K^+ , Rb^+ , Cs^+) – к увеличению подвижности молекул воды в растворах по сравнению с чистой водой [6]. Следует ожидать, что низкомолекулярные соли калия и натрия с одноименным анионом (в частности, хлориды) оказывают различное влияние на процесс растворения полимеров.

Исследование концентрационных переходов в растворах полимеров, для приготовления которых использованы растворы низкомолекулярной соли, представляет интерес как для получения научных закономерностей, описывающих поведение макромолекул с высокой молекулярной массой в солевом растворителе, так и в связи с практическим применением в растворенном виде в солевой среде в качестве флокулянтов.

Настоящая работа посвящена исследованию реологических свойств и концентрационных переходов в разбавленных и полуразбавленных растворах неионогенного полимера полиакриламида и полиэлектролита – анионного (со)полимера акриламида с акриловой кислотой, для приготовления которых использованы растворы хлоридов калия и натрия с различной концентрацией солей.

Материалы и методы исследования. В работе использовали ПАА с молекулярной массой (ММ) $1,1 \cdot 10^7$ D, анионные сополимеры акриламида с акриловой кислотой с молекулярной массой $1,4 \cdot 10^7$ D, содержащие 20 и 40 мольных процентов ионогенного компонента (Ashland), соответственно обозначенные как ПС₂₀ и ПС₄₀. Средняя ММ одного моля мономерных единиц полимера (осново-моль, осн-моль), рассчитанная в соответствии с [7], составляет для ПС₂₀ – 75,6 г/моль; ПС₄₀ – 80,2 г/моль, ПАА – 71,0 г/моль. Растворы полимеров (концентрация от 0,0014 до 0,07 осн-моль/л) готовили с использованием водного раствора хлоридов калия с концентрацией соли 0,07 и 3,4 моль/л и натрия (3,4 моль/л).

Измерения вязкости проводили в стеклянном вискозиметре Оствальда–Пинкевича ($d = 1,5$ мм) при $T = 25 \pm 0,2$ °C, с точностью до 0,2 с. По экспериментальным данным рассчитывали относительную, удельную, приведенную вязкость, по концентрационной зависимости приведенной вязкости определяли характеристическую вязкость $[\eta]$, по формулам (1)–(3) рассчитывали эффективный объем ($V_{\text{эфф}}$), гидродинамический радиус (R_h) макромолекул [8] и константу Хаггинса (K'_x), принимая допущение, что макромолекулы в растворе движутся независимо друг от друга.

$$V_{\text{эфф}} = \frac{0,74\eta_{\text{уд}}M}{(2,5 + \eta_{\text{уд}})CN_A}, \quad (1)$$

где $V_{\text{эфф}}$ – эффективный объем макромолекулы в растворе, дм^3 ; $\eta_{\text{уд}}$ – удельная вязкость раствора; C – концентрация полимера, г/дл ; M – молекулярная масса; $2,5$ – коэффициент, учитывающий взаимодействие жесткой сферической частицы со средой; N_A – число Авогадро, моль^{-1} .

$$R_h = \left(\frac{3[\eta]M}{10\pi N_A} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2)$$

где R_h – гидродинамический радиус, м ; π – математическая константа, выражающая отношение длины окружности к длине её диаметра; M – молекулярная масса; N_A – число Авогадро, моль^{-1} ; $[\eta]$ – характеристическая вязкость, дл/г .

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = [\eta] + K_X[\eta]^2 C, \quad (3)$$

где K_X – константа Хаггинса; $\eta_{\text{уд}}$ – удельная вязкость; C – концентрация полимера (г/дм^3); $[\eta]$ – характеристическая вязкость.

По данным вискозиметрии определены концентрация кроссовера C^* , которая обратно пропорциональна характеристической вязкости, и концентрация образования флуктуационной сетки зацеплений C_e по точке излома на графике зависимости логарифма удельной вязкости от логарифма концентрации полимера в растворе.

Результаты и их обсуждение. Для растворов полимеров характерно существование трех концентрационных областей (режимов): разбавленных растворов, в которых среднее расстояние между макромолекулами существенно превышает размеры полимерного клубка, полуразбавленных, когда клубки перекрываются и взаимодействуют друг с другом, образуя флуктуационную сетку зацеплений, и концентрированных, в которых макромолекулы формируют сетчатую структуру [9].

При изменении концентрационного режима раствора меняются динамические свойства макромолекул. Как видно на рис. 1, для полимеров, полученных растворением в солевом растворе хлорида калия с концентрацией $3,4 \text{ моль/л}$, кривая концентрационной зависимости имеет два участка, соответствующих области разбавленных и полуразбавленных растворов. В области разбавленных растворов молекулы движутся трансляционно, происходит перемещение макромолекулы как независимой единицы. Используя данные, полученные для линейного диапазона зависимости удельной вязкости от концентрации (рис. 1), рассчитали константу Хаггинса (K_X) и гидродинамический радиус макромолекул (R_h).

С увеличением концентрации макромолекул в растворе происходит переход от режима разбавленных растворов к режиму полуразбавленных, который характеризуется концентрацией кроссовера C^* [10]. Из литературных данных известно, что в водных растворах для неионогенных полимеров при переходе в режим полуразбавленных растворов происходит образование флуктуационной сетки зацеплений [11], в то время как для растворов полиэлектролитов существует область неперекрывающихся клубков между C^* и концентрацией образования флуктуационной сетки зацеплений C_e^1 .

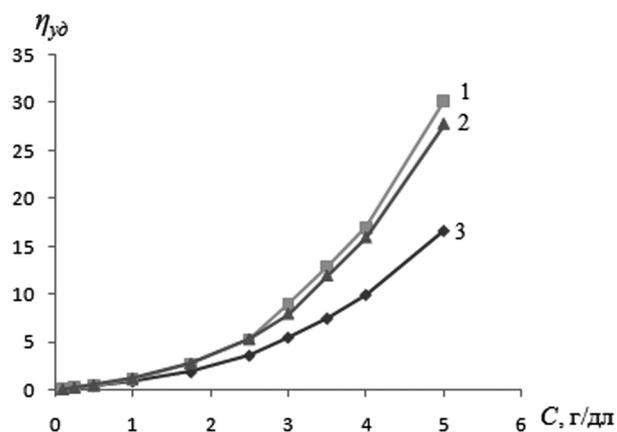


Рис. 1. Концентрационная зависимость удельной вязкости растворов PC_{20} (1), PC_{40} (2), ПАА (3)

Fig. 1. Concentration dependence of specific viscosity of PC_{20} (1), PC_{40} (2), PAA (3) solutions

¹ Литманович, Е. А. Влияние концентрационного режима раствора полиэлектролита на состав и фазовое состояние продуктов реакции полидиметилдиаллиламмоний хлорида с додецилсульфатом натрия: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Е. А. Литманович. – М., 1999. – 102 с.

В рассматриваемом нами случае в области концентраций полимеров выше C^* зависимость удельной вязкости от концентрации имеет нелинейный характер (рис. 1) и описывается уравнением $\eta_{уд} = c^k$. Резкое увеличение удельной вязкости отражает образование сетки зацеплений и является следствием изменения механизма массопереноса молекул с трансляционного, когда макромолекулы движутся независимо друг от друга, на рептационный, при котором образуется сетка зацеплений, и независимое движение макромолекул становится невозможным.

Из данных табл. 1 видно, что значения C^* для солевых растворов (KCl 0,07 моль/л) в случае ПС₂₀ и ПС₄₀ близки, тогда как для ПАА C^* достигается при концентрации полимера более чем в 2 раза выше, чем в случае полиэлектролитов. В солевых растворах макромолекулы высокозаряженного полиэлектролита более развернуты, поэтому точка кроссовера отмечается при более низких концентрациях полиэлектролита по сравнению с неионогенным полиакриламидом.

Т а б л и ц а 1. Динамические характеристики солевых растворов ПАА и сополимеров акриламида

Table 1. Dynamic characteristics of salt solutions of PAA and acrylamide co-polymers

Растворитель Solvent	C^* , г/дл	C_e , г/дл	K_x	R_h , нм
<i>ПАА</i>				
<i>РАА</i>				
KCl, 0,07 моль/л	1,74	–	0,7	100
KCl, 3,4 моль/л	1,47	–	0,5	106,3
NaCl, 3,4 моль/л	0,96	–	0,5	121,3
<i>ПС₂₀</i>				
<i>РС₂₀</i>				
KCl, 0,07 моль/л	0,8	1,97	0,6	140
KCl, 3,4 моль/л	1,2	1,3	0,6	121,5
NaCl, 3,4 моль/л	0,8	1,5	0,2	141,9
<i>ПС₄₀</i>				
<i>РС₄₀</i>				
KCl, 0,07 моль/л	0,5	2	0,7	161,4
KCl, 3,4 моль/л	1,4	1,7	1,1	115,2
NaCl, 3,4 моль/л	1,3	1,4	0,9	120

При концентрации хлорида калия 0,07 моль/л в растворах полиакриламидных (со)полимеров существует область разбавленных растворов без зацеплений: $C^* < C < C_e$ (табл. 1). Для солевых растворов ПС₂₀ она соответствует $0,80 < C < 1,97$ и для ПС₄₀ $0,5 < C < 2,0$. Видно, что концентрация кроссовера C^* солевых растворов ПС₂₀ в 1,6 раза выше, чем ПС₄₀, однако концентрации образования флуктуационной сетки зацеплений практически совпадают. Макромолекулы ПС₄₀ в растворе хлорида калия с концентрацией соли 0,07 моль/л имеют больший гидродинамический радиус R_h (161,4 нм), чем макромолекулы ПС₂₀ (140 нм), поэтому C^* ниже для растворов ПС₄₀.

При концентрации хлорида калия 3,4 моль/л концентрационная область между C^* и C_e сокращается и составляет для ПС₂₀ $1,2 < C < 1,3$ и для ПС₄₀ $1,4 < C < 1,7$. При высокой концентрации ионов K^+ происходит экранирование анионных групп, поведение макромолекул полиэлектролита в растворе подобно поведению макромолекул неионогенного полимера, поэтому механизм массопереноса в таких растворах изменяется практически в точке кроссовера.

Введение в раствор хлорида натрия в целом понижает границы $C^* < C < C_e$, однако в растворах ПС₂₀ наблюдается достаточно протяженная область неперекрывающихся клубков $0,8 < C < 1,5$.

Концентрация соли незначительно влияет на точку кроссовера в случае растворов неионогенного полиакриламида. Большой вклад в значение C^* вносит природа катиона. Так, отрицательная гидратация катионов калия, способствующая увеличению гидрофобных взаимодействий между неполярными фрагментами полимерных цепей [3], приводит к увеличению C^* в среднем в 1,7 раза в растворах хлорида калия по сравнению с растворами хлорида натрия (табл. 1).

Константа Хаггинса характеризует взаимодействие макромолекул полимера с растворителем и чем она ниже, тем лучшим в термодинамическом плане является растворитель для данного ве-

щества [12]. Из табл. 1 видно, что для PC_{20} лучшим растворителем является водный раствор хлорида натрия с концентрацией 3,4 моль/л: при таких условиях макромолекулы более развернуты и имеют наибольший гидродинамический радиус (141,9 нм). Наиболее интенсивное взаимодействие макромолекул PC_{40} с растворителем наблюдается в 0,07 моль/л KCl ($K_x = 0,7$). При увеличении концентрации соли гидродинамический радиус снижается более чем в 1,4 раза вне зависимости от природы катиона. Для неионогенного полиакриламида растворы хлоридов калия и натрия (3,4 моль/л) являются одинаково хорошими растворителями.

С использованием данных табл. 1 были рассчитаны значения эффективного объема макромолекул полимеров в разбавленных растворах, где полимерные клубки движутся трансляционно и не зависимо друг от друга. Как видно из данных табл. 2, макромолекулы PC_{20} и ПАА имеют близкие показатели эффективного объема в солевых растворах KCl с концентрацией 0,07 моль/л. Поскольку концентрация соли превышает концентрацию ионизированных макромолекулярных фрагментов полимера в исследуемом интервале (0,0014–0,025 осн-моль/л), происходит подавление полиэлектролитного эффекта вследствие взаимодействия ионогенных групп PC_{20} с катионами K^+ . При увеличении концентрации хлорида калия в растворе до 3,4 моль/л происходит увеличение показателей эффективного объема для ПАА и PC_{20} , причем в большей степени (в 1,7 раза) для PC_{20} .

Т а б л и ц а 2. Эффективный объем макромолекул в солевых растворах
 Table 2. Effective volume of macromolecules in salt solutions

Концентрация Concentration		$V_{эфф}$, $дм^3 \cdot 10^{18}$			$V_{эфф. соли} / V_{эфф. осн}$		
С, г/дл	С, осн-моль/л · 10 ³	KCl, 0,07 моль/л	KCl, 3,4 моль/л	NaCl, 3,4 моль/л	KCl, 0,07 моль/л	KCl, 3,4 моль/л	NaCl, 3,4 моль/л
<i>ПАА</i>							
<i>РАА</i>							
0,1	1,4	3,18	3,47	5,59	1,69	1,55	0,96
0,25	3,5	3,05	3,46	5,52	1,73	1,52	0,95
0,5	7,1	3,31	3,45	5,69	1,52	1,47	0,89
0,7	9,9	3,34	3,32	5,40	1,51	1,52	0,93
1	14,1	3,37	3,50	5,18	1,35	1,30	0,88
1,75	24,7	3,13	–	–	1,33	–	–
<i>PC₂₀</i>							
<i>PC₂₀</i>							
0,1	1,3	3,57	4,89	8,51	16,48	12,03	6,92
0,25	3,3	2,68	6,40	8,98	14,54	6,09	4,34
0,5	6,6	3,51	5,68	7,73	6,89	4,26	3,13
0,7	9,3	3,77	5,49	7,44	5,19	3,56	2,63
1	13,0	–	5,37	–	–	2,76	–
<i>PC₄₀</i>							
<i>PC₄₀</i>							
0,1	1,3	13,11	4,10	4,83	4,23	13,55	11,51
0,25	3,1	14,41	6,12	6,26	2,84	6,69	6,54
0,5	6,2	13,84	5,93	6,23	1,94	4,53	4,31
0,7	8,7	–	5,46	6,03	–	3,88	3,52
1	12,5	–	5,61	5,79	–	2,87	2,78

По мере растворения полимера в солевом растворе формируются области двух типов: одна область обогащена ионами соли, в другой области содержатся преимущественно макромолекулы полимера, окруженные диполями воды. Между такими областями должно возникать осмотическое давление, приводящее к выравниванию концентрации растворенных веществ в растворе. В результате ионы соли попадают в сольватные оболочки около макромолекул. При контакте полимера с растворителем более подвижные малые молекулы растворителя проникают в фазу полимера, что приводит к значительному увеличению объема макромолекул полимера.

Из табл. 2 видно, что в растворах хлорида калия с концентрацией 0,07 моль/л эффективный объем макромолекул PC_{40} в среднем в 4,5 раза выше, чем PC_{20} , т. е. макромолекулы PC_{40} нахо-

дятся в более развернутом состоянии. Так как PC_{40} содержит анионных групп на 20 % больше, чем PC_{20} , вероятно, присутствие соли с относительно низкой концентрацией 0,07 моль/л не приводит к полному подавлению полиэлектролитного эффекта. В таких растворах макромолекулы более развернуты за счет отталкивания одноименно заряженных групп. С увеличением концентрации хлорида калия до 3,4 моль/л происходит снижение эффективного объема в среднем в 2,5 раза по сравнению с растворами 0,07 моль/л KCl, что свидетельствует об уменьшении влияния полиэлектролитного эффекта.

Приведенные в табл. 2 данные, характеризующие отношение эффективных объемов макромолекул в водных и солевых растворах, дают представление о степени глобулизации макромолекул. Для неионогенного ПАА наблюдается снижение эффективного объема при переходе от водного к солевому (KCl 0,07 моль/л) в среднем в 1,5 раза. Максимальная степень глобулизации при переходе от водных к солевым (0,07 моль/л KCl) растворам наблюдается в случае PC_{20} , что подтверждает наше предположение о подавлении полиэлектролитного эффекта.

В солевых растворах (KCl 3,4 моль/л), в которых концентрация низкомолекулярного электролита более чем в 40 раз превышает концентрацию ионизирующихся мономерных фрагментов, как видно из табл. 2, при минимальной концентрации полимера эффективный объем макромолекул PC_{40} , PC_{20} и ПАА уменьшается по сравнению с водными растворами в 13,5; 12 и 1,6 раза соответственно. По-видимому, в условиях высокой концентрации соли заряд анионных групп макромолекул полностью компенсирован ионами K^+ , что ограничивает взаимодействие ионогенных групп и уменьшает их отталкивание, поэтому макромолекулы находятся в глобулизованном, сжатом состоянии.

С ростом концентрации полимера в растворе количество полимерных звеньев в клубке увеличивается, а количество воды, приходящееся на одну макромолекулу снижается, что приводит к уменьшению разницы между эффективными объемами макромолекул в водных и солевых растворах. Кроме того, при увеличении содержания макромолекул в растворе возрастает вероятность гидрофобных ассоциаций неполярных фрагментов в макромолекулах полимеров [3; 4], что также способствует глобулизации макромолекул.

Результаты исследования влияния природы однозарядных катионов калия и натрия на поведение макромолекул полимеров в растворах хлоридов калия и натрия с концентрацией соли 3,4 моль/л, при которой, как ранее отмечалось, полиэлектролитный эффект в растворе подавлен, показали (табл. 2), что для всех исследованных полимеров эффективный объем в растворе хлорида натрия выше по сравнению с раствором хлорида калия той же концентрации.

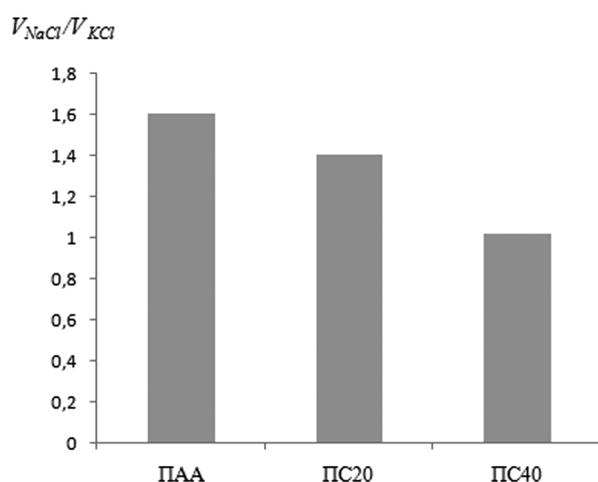


Рис. 2. Изменение эффективного объема макромолекул полимеров в зависимости от состава растворителя (3,4 моль/л NaCl и KCl) и количества ионогенных групп
Fig. 2. Polymer macromolecule effective volume change in depending on solvent composition (3.4 mol/l NaCl and KCl) and amount of ionic groups

Полученные данные можно объяснить различным размером и состоянием гидратных оболочек ионов калия и натрия в растворе. Катионы натрия и калия имеют различные значения ионного радиуса 0,098 и 0,148 нм соответственно, при этом размер положительно гидратированных катионов натрия в 1,2 раза выше по сравнению с отрицательно гидратированным ионом калия (0,359 и 0,304 нм соответственно) [13]. Плотность заряда уменьшается с увеличением размера гидратированного катиона, следовательно, в случае натрия она ниже. Можно предположить, что макромолекулы, использующие для растворения гидратные оболочки иона натрия, способны больше развернуться в растворе, чем в случае калия, что обуславливает более высокие значения эффективного объема исследованных полимеров в растворе NaCl.

Влияние природы катиона на эффективный объем макромолекул уменьшается с ростом количества анионных групп. Как следует из рис. 2, при концентрации полимера в растворе 0,25 г/дл для PC_{40} значения эффективного объема макромолекул в растворах хлорида калия и натрия близки. Более высокие значения $V_{эфф}$ макромолекул неионогенного полиакриламида по сравнению с ионогенными сополимерами обусловлены увеличением доли неполярных групп и их гидрофобными взаимодействиями.

Результаты выполненных исследований показали, что реологические свойства акриламидных полимеров зависят как от содержания ионогенных групп, так и от природы растворителя. Существенным фактором, определяющим динамические характеристики солевых растворов акриламидных (со)полимеров, влияющим как на положение области кроссовера, так и на концентрацию образования флуктуационной сетки зацеплений, является электростатическое отталкивание между ионогенными группами и гидрофобная ассоциация неполярных фрагментов макромолекул. Природа катиона соли оказывает заметное влияние на конформацию макромолекул: положительная гидратация ионов натрия способствует образованию более рыхлых и развернутых макромолекулярных клубков, а отрицательно гидратированные ионы калия усиливают гидрофобные взаимодействия неполярных групп.

Заключение. Экспериментально установлено, что в солевых растворах (хлорид калия, 0,07 моль/л) в ряду акриламидных полимеров увеличение содержания ионогенных групп в 2 и в 4 раза приводит к понижению концентрации кроссовера в 2,2 и в 3,5 раза соответственно. Для анионных сополимеров акриламида определена область неперекрывающихся клубков между концентрацией кроссовера и концентрацией образования флуктуационной сетки зацеплений и показано, что в растворе хлорида калия 3,4 моль/л эта область практически исчезает, т. е. изменение механизма массопереноса происходит вблизи концентрации кроссовера, как и в солевом растворе неионогенного полиакриламида. Эффективный объем макромолекул полимеров выше в солевом растворе (3,4 моль/л) хлорида натрия, чем хлорида калия, для полиэлектролитов выше, чем для неионогенного полимера, и возрастает с увеличением количества ионогенных групп в макромолекулах полиэлектролитов.

Список использованных источников

1. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. – М.: Академия, 2003. – 368 с.
2. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
3. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]. – М.: Химия, 2007. – 528 с.
4. Особенности реологического поведения водных растворов поли-N,N-диметилдиаллиламмоний хлорида / А. П. Орленева [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1998. – Т. 40, № 7. – С. 1170–1185.
5. Сядук, Г. В. Реологические свойства водных растворов сверхвысокомолекулярного полиакриламида / Г. В. Сядук, Е. А. Литманович // Структура и динамика молекулярных систем. – 2003. – Вып. X, Ч. 1. – С. 184–186.
6. Бутырская, Е. В. Сравнительный анализ гидратных оболочек катионов лития и калия / Е. В. Бутырская, В. А. Шапошник, А. М. Бутырский // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2004. – № 2. – С. 25–27.
7. Воробьева, Е. В. Адсорбция полиакриламида и его ионогенных сополимеров на каолине из солевых растворов / Е. В. Воробьева, В. С. Солдатов // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2012. – Т. 56, № 1. – С. 87–92.
8. The hydrodynamic radii of macromolecules and their effects on red blood cell aggregation / J. K. Armstrong [et al.] // Biophysical J. – 2004. – Vol. 87, N 6. – P. 4259–4270. doi.org/10.1529/biophysj.104.047746
9. Гросберг, А. Ю. Физика в мире полимеров / А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов. – М.: Наука, 1989. – 208 с.
10. Де Жен, П. Идеи скейлинга в физике полимеров / П. де Жен. – М.: Мир, 1982. – 368 с.
11. Dynamic behavior of Θ solutions of polystyrene investigated by dynamic light scattering / N. Tako [et al.] // Macromolecules. – 1990. – Vol. 23, N 4. – P. 1165–1174. doi.org/10.1021/ma00206a040
12. Шуляк, И. В. Реологические свойства водных растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы / И. В. Шуляк, Е. И. Грушова, А. М. Семенченко // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85, № 3. – С. 485–488.
13. Нефедов, В. Г. Феноменологическое изучение вязкости и плотности растворов гидроксидов щелочных металлов / В. Г. Нефедов, А. Г. Атапин, Д. А. Головкин // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – № 78. – С. 27–33.

References

1. Semchikov Yu. D. *High molecular weight compounds*. Moscow, Academy Publ., 2003. 368 p. (in Russian)
2. Tager A. A. *Physics-chemistry of polymers*. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 2007. 573 p. (in Russian)

3. Holmberg K., Iensson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. Moscow, Chemistry Publ., 2007. 528 p. (in Russian)
4. Orleneva A. P., Korolev B. A., Litmanovich A. A., Zaharova Yu. A., Kasaikin V. A., Kulichikhin V. G. Features of rheological behavior of aqueous poly-N,N-dimethyldiallylammonium chloride solutions. *Vysokomolekulyarnye soedineniya = Polymer Science, Series A Physics*, 1998, vol. 40, no 7, pp. 1179–1185 (in Russian).
5. Syaduk G. V., Litmanovich E. A. Rheological properties of aqueous solutions of ultra high molecular weight polyacrylamide. *Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem* [Structure and dynamics of molecular systems], 2003, iss. X, p. 1, pp. 184–186 (in Russian).
6. Butyrskaya E. V., Shaposhnic W. A., Butyrskii A. M. The comparative analysis of lithium and potassium hydraten shells structures. *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).
7. Vorobieva E. V., Soldatov V. S. Adsorption of polyacrylamide and its ionogen copolymers on kaolin from salt solutions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2012, vol. 56, no. 1, pp. 87–92 (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. doi.org/10.1529/biophysj.104.047746
9. Grosberg A. Yu., Hohlov A. R. *Physics in the word of polymers*. Moscow, Nauka Publ., 1989. 208 p. (in Russian).
10. De Zhen P. *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press, 1979. 324 p.
11. Tako N., Brown W., Johnsen M., Stepanek P. Dynamic behavior of Θ solutions of polystyrene investigated by dynamic light scattering. *Macromolecules*, 1990, vol. 23, no. 4, pp. 1165–1174. doi.org/10.1021/ma00206a040
12. 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. doi.org/10.1134/s0036024411030265
13. Nefedov V. G., Atapin A. G. Phenomenological research of viscosity and density of hydroxide alkaline metal solutions. *Vostochno-evropeiskii zhurnal peredovykh tekhnologii = Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2015, no. 78, pp. 27–33 (in Russian).

Информация об авторах

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

Воробьева Елена Викторовна – д-р хим. наук, доцент, заведующая лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by.

Лаевская Елена Васильевна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: layeuskaya@gmail.com.

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, профессор, генеральный директор. Государственное научно-производственное объединение «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 НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pdvc@tut.by.

Чередниченко Денис Викторович – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: cherednichenko_dv@tut.by.

Information about the authors

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

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

Layeuskaya Elena Vasilevna – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: layeuskaya@gmail.com.

Krutko Nikolay Pavlovich – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, General director. 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.

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

Cherednichenko Denis Viktorovich – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: cherednichenko_dv@tut.by.