



Е. В. Воробьева
Н. П. Крутько

Полимерные комплексы в водных и солевых средах



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт общей и неорганической химии

Е. В. Воробьева
Н. П. Крутько

Полимерные комплексы в водных и солевых средах



Минск
«Беларуская навука»
2010

УДК 544.777.056

Воробьева, Е. В. Полимерные комплексы в водных и солевых средах / Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько ; Нац. акад. наук Беларуси ; Ин-т общ. и неорган. химии. – Минск : Беларус. навука, 2010. – 175 с. – ISBN 978-985-08-1179-0.

Рассмотрены вопросы исследования коллоидно-химических свойств дисперсий глины в солевых средах и концентрированных дисперсий хлорида калия в присутствии полимеров различной химической природы и полимерных комплексов. Изучены особенности получения, свойств и применения новых полимерных материалов с гидроаккумулирующими свойствами на основе полимерных комплексов. Дана оценка флокулирующего действия композиций полимеров в процессах разделения фаз в солевых дисперсных системах. Полученные результаты положены в основу методов управления свойствами и стабильностью водных и солевых дисперсных систем, а также процессами фазового разделения, структурообразования и создания новых материалов.

Предназначена для научных сотрудников, инженерно-технических работников, преподавателей высших учебных заведений, аспирантов и студентов старших курсов, всех, кто интересуется проблемами химии высокомолекулярных соединений, а также занимается исследованием и регулированием свойств и устойчивости полимерсодержащих дисперсных систем.

Табл. 7. Ил. 34. Библиогр.: 298 назв.

Р е ц е н з е н т ы:

академик, доктор химических наук, профессор
Ф. Н. Капуцкий,
член-корреспондент, доктор химических наук, профессор
А. В. Бильдюкевич

ISBN 978-985-08-1179-0 © Воробьева Е. В., Крутько Н. П., 2010
© Оформление. РУП «Издательский дом
«Беларуская навука», 2010

ПРЕДИСЛОВИЕ

Широкое применение водорастворимых полимеров в промышленности для регулирования устойчивости дисперсных систем различного типа определяет необходимость всесторонней комплексной оценки влияния полимеров на свойства исходных дисперсных систем. При этом большое значение имеет установление взаимосвязи между агрегативной устойчивостью, дисперсностью, электроповерхностными и реологическими характеристиками дисперсной фазы и свойствами полимеров, вводимых в систему. Представления о процессах, происходящих в полимерсодержащих дисперсных системах, значительно упрощают как выбор полимеров, так и корректировку регламентов технологических процессов.

Анализ исследований, выполненных в последние годы, показывает появление новых возможностей управления устойчивостью и свойствами дисперсных систем полимера-ми, прежде всего за счет использования полимерных комплексов (ПК). Исследование механизмов взаимодействия высокомолекулярных соединений различной природы между собой в водных растворах и на поверхности частиц дисперсной фазы занимает значительное место в коллоидной химии.

Интерполимерные реакции между химически комплементарными макромолекулами являются вполне оформившейся самостоятельной областью физико-химии полимеров. С другой стороны, достаточно подробно исследованы общие и специфические закономерности в полимерсодержащих дисперсных системах. Вместе с тем изучение образования ПК

и их свойств на границе раздела фаз в дисперсных системах еще не приобрело систематического характера. Практически не изученными остаются вопросы взаимодействия полимеров между собой и с поверхностью частиц в солевых растворах и соледержащих дисперсных системах. Очевидно, что закономерности интерполимерных реакций и регулирование устойчивости полимерсодержащих дисперсий не могут быть общими, а соответствующие теоретические представления – адекватными для водных и солевых систем.

Большинство технологических процессов осуществляется в присутствии низкомолекулярных электролитов, а ряд современных технологий, например связанных с обогащением калийных руд, предполагает наличие концентрированной солевой среды (смесь хлоридов калия и натрия). В современных технологиях горно-рудного обогащения широко применяются полимеры, а использование полимерных комплексов практически не известно в связи с отсутствием информации о комплексообразовании полимеров в солевой среде и характере граничных явлений в присутствии солей – смачивания, адсорбции, адгезии и т. д. Эмпирический подход к выбору полимеров и их композиций не дает результатов, так как не учитывает сложность взаимного влияния различных факторов. Совершенствование технологических процессов флокуляции, обезвоживания, сгущения дисперсий и управление ими является весьма проблематичным без решения фундаментальных задач и научно обоснованного подхода к проблемам прикладного характера.

На основании анализа литературных данных, а также собственных многолетних исследований авторами предпринята попытка установления связи между химическим составом и свойствами полимеров различных классов, межцепным взаимодействием при формировании ПК и явлениями, протекающими на границе раздела фаз в полимерсодержащих дисперсных системах.

Первая глава содержит результаты исследования процессов комплексообразования в водных растворах в зависи-

мости от физико-химических свойств растворов и природы полимеров. В этой главе приведены основные группы ПК: полиэлектролитные комплексы; комплексы неионогенных полимеров, полимеров и поверхностно-активных веществ; координационные (полимер-металлические) комплексы; ПК «матричного» типа.

Во второй главе впервые обсуждаются вопросы комплексообразования полимеров в присутствии низкомолекулярных электролитов высокой концентрации (насыщенные солевые растворы), а также возможность взаимодействия полимеров в таких условиях между собой и с частицами дисперсной фазы в солевых дисперсиях.

В третьей главе представлены данные, характеризующие влияние низкомолекулярных электролитов на свойства и устойчивость сформированных полимерных комплексов.

Четвертая глава посвящена вопросам получения и исследования относительно нового класса полимерных соединений – полимерных гидрогелей, полученных оригинальным способом через формирование ПК. Приведены результаты влияния параметров и состава среды набухания на устойчивость данных соединений.

Каждая из глав содержит ссылки на литературу по практическому использованию полимерных комплексов, что свидетельствует о значимости данного класса полимерных материалов и их высокой эффективности.

Авторы выражают искреннюю признательность всем, кто принимал участие в исследованиях, обсуждении полученных научных результатов, в особенности академику В. С. Комарову, члену-корреспонденту Ф. Ф. Можейко, а также И. И. Басальга, Л. М. Старковой, Т. Г. Домовской и другим сотрудникам Института общей и неорганической химии НАН Беларуси. Отдельная благодарность рецензентам – академику Ф. Н. Капуцкому и члену-корреспонденту А. В. Бильдюкевичу за ценные замечания и помощь в подготовке книги к изданию.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

1.1. Физико-химические свойства растворов полимеров

Поведение полимеров в растворах и их физико-химические свойства принципиально отличаются от низкомолекулярных соединений, что в первую очередь связано с большими размерами молекул полимеров. Размеры макромолекул соотносимы с коллоидными частицами, что обуславливает сходство некоторых свойств растворов полимеров и коллоидных золей. Однако в отличие от коллоидных золей растворы полимеров удовлетворяют основным критериям истинных растворов, таким, как: самопроизвольность образования, термодинамическая устойчивость, постоянство концентрации во времени, однофазность, гомогенность и др. [1, 2].

Критерием термодинамической стабильности системы служит ее подчинение правилу фаз Гиббса. Поскольку полимеры растворяются самопроизвольно, их образование сопровождается уменьшением энергии Гиббса:

$$\Delta G_{\text{см}} = (G_{\text{р}} - \sum G_{\text{исх. комп}}) < 0, \quad (1.1)$$

где $\Delta G_{\text{см}}$ – изменение энергии Гиббса при растворении; $G_{\text{р}}$ – энергия Гиббса раствора; $\sum G_{\text{исх. комп}}$ – сумма энергий Гиббса исходных компонентов до растворения.

Энергия Гиббса связана с изменением энтальпии и энтропии процесса растворения следующим уравнением:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}, \quad (1.2)$$

где $\Delta H_{\text{см}} = (H_{\text{р}} - \sum H_{\text{исх. комп}})$ и $\Delta S_{\text{см}} = (S_{\text{р}} - \sum S_{\text{исх. комп}})$ – изменение энтальпии и энтропии системы при растворении (энтальпия и энтропия смешения) соответственно.

Условие $\Delta G_{\text{см}} < 0$ предлагает наличие следующих вариантов.

1. В случае $\Delta H_{\text{см}} < 0$ и $\Delta S_{\text{см}} > 0$ энтропия возрастает. Энергия взаимодействия между разнородными компонентами (растворителем и полимером) больше, чем между однородными.

2. Случай $\Delta H_{\text{см}} < 0$ и $\Delta S_{\text{см}} < 0$ (при $|\Delta H_{\text{см}}| > |T\Delta S_{\text{см}}|$) реализуется, например при растворении полимера с ионогенными группами в полярном растворителе (энтропия уменьшается за счет иммобилизации растворителя в образующихся сольватных оболочках вокруг звеньев макромолекул). С ростом T система расслаивается.

3. В случае $\Delta H_{\text{см}} > 0$ и $\Delta S_{\text{см}} > 0$ (при $|\Delta H_{\text{см}}| < |T\Delta S_{\text{см}}|$) энтропия возрастает (при смешении полимера и неполярного растворителя). Понижение T приводит к расслаиванию системы.

4. В случае $\Delta H_{\text{см}} = 0$ и $\Delta S_{\text{см}} > 0$ энтропия возрастает. Энергия взаимодействия и средняя плотность упаковки молекул при растворении полимера не меняются по сравнению с исходными компонентами (например, растворение полимера в соответствующем ему мономере).

Поскольку размеры молекул полимера значительно превышают размеры молекул растворителя, равновесие в растворах полимеров устанавливается значительно медленнее, чем в растворах низкомолекулярных веществ. Скорость установления равновесия определяется скоростью взаимной диффузии и зависит от природы полимера и растворителя, молекулярной массы и концентрации полимера, а также степени дисперсности полимерных частиц.

Начальной стадией растворения любого полимера является его набухание – процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением объема и изменением конформации его макромолекул. Благодаря способности макромолекул изменять свою форму растворитель не только заполняет пустоты между отдельными звеньями, но и увеличивает эффективные радиусы полимерных клубков.

В работах [2–4] теоретически обсуждается процесс набухания полимера сетчатого строения, который в общем случае происходит до тех пор, пока осмотическая сила растворителя, проникающего в фазу полимера, не уравновесится упругой силой полимерной сетки. Поглощение растворителя набухающим полимером сопровождается увеличением энтропии растворителя за счет смешения его с полимером и уменьшением энтропии полимера из-за распрямления цепей.

Для изменения химического потенциала растворителя при набухании полимера сетчатого строения получено следующее выражение:

$$\Delta\mu = RT \left[\frac{\ln(1-\varphi) + \varphi + \chi\varphi^2 + \rho V}{M_c \left(\varphi^{1/2} - \frac{2\varphi}{f} \right)} \right], \quad (1.3)$$

где φ – объемная доля полимера в набухшем образце; ρ – плотность полимера; V – мольный объем растворителя; f – функциональность сетки, обычно тетрафункциональность, $f = 4$, т. е. каждый отрезок цепи ограничен двумя узлами сетки; M_c – молекулярная масса отрезков между соседними узлами пространственной сетки.

Учитывая, что при условии равновесия $\Delta\mu = 0$, и зная параметр взаимодействия системы полимер–растворитель χ , можно определить M_c :

$$M_c = \frac{-\rho V \left(\varphi^{1/2} - \frac{2\varphi}{f} \right)}{\ln(1-\varphi) + \varphi + \chi\varphi^2}. \quad (1.4)$$

Можно считать установленным [3–5], что основным фактором, способствующим набуханию полимерного клубка, являются силы отталкивания звеньев в пределах последнего. Фактором, препятствующим набуханию, являются силы энтропийной упругости, которые возникают из-за снижения набора возможных конформаций при набухании (растяже-

нии) макромолекулы. Равновесное набухание достигается при условии баланса сил отталкивания и сил упругости.

В разбавленном растворе полимера осмотическая сила, приводящая к диффузии растворителя внутрь полимерного клубка, существенно зависит от взаимодействия системы полимер–растворитель. В случае, если речь идет о воде как растворителе полимеров, важно иметь в виду специфические структурные свойства воды. В связи с тем, что вода является полярной жидкостью, молекулы которой имеют дипольный момент при взаимодействии с внешним электрическим полем, между ее молекулами могут образовываться водородные связи. Поэтому молекулярная структура воды в каждый момент времени представляет собой пространственную сетку водородных связей, которая вследствие теплового движения постоянно перестраивается.

Молекулы неполярных (гидрофобных) веществ (например, жиры, масла и т. д.), не имеющие дипольного момента, не взаимодействуют с молекулами воды; структура воды нарушается за счет разрыва сетки водородных связей: гидрофобное вещество как бы «вытесняет» водородные связи из объема, занимаемого его молекулами. Вследствие этого в областях, прилегающих к гидрофобной поверхности, плотность водородных связей на единицу объема возрастает. Иными словами, молекулы воды в некоторых областях «вынуждены» формировать более плотную структуру, основанную на водородных связях, обладающую определенной потенциальной и кинетической энергией. Таким образом, возникающая структура является достаточно гибкой, ей присущи некоторые колебания, своеобразные «толчки», способствующие ассоциации гидрофобных групп [5]. Сближение неполярных частиц в воде, в результате чего области с модифицированной низкоэнтропийной структурой перекрываются, приводит к уменьшению свободной энергии системы и к возникновению дополнительных сил притяжения; в этом случае принято говорить о «гидрофобном взаимодействии».

Гидрофобные взаимодействия в растворах веществ дифильного характера являются причиной образования компактных структур, обеспечивающих наименьший контакт неполярных групп с водой. В случае растворов мыл такими компактными структурами являются мицеллы, в случае полимерных макромолекул, содержащих неполярные группы, – гидрофобные области, составленные из неполярных сегментов.

Полимеры, звенья которых содержат функциональные группы, способные к электролитической диссоциации (ионогенные группы), – полиэлектролиты (ПЭ) – сочетают некоторые свойства неионогенных полимеров и низкомолекулярных электролитов. Так, растворы ПЭ, как и растворы других полимеров, обладают аномально высокой вязкостью и, подобно растворам простых электролитов, хорошо проводят электрический ток. В то же время гидродинамические и электрохимические свойства растворов ПЭ принципиально отличаются как от растворов неионогенных полимеров, так и от низкомолекулярных электролитов.

Следует отметить, что специфические свойства ПЭ проявляются лишь в условиях, в которых макромолекулы несут локально нескомпенсированные заряды. Эти свойства определяются, главным образом, взаимодействием заряженных групп полиионов между собой и с окружающими их низкомолекулярными противоионами. Известный эффект «полиэлектролитного набухания», выражающийся в повышении вязкости водного раствора ПЭ с разбавлением, обусловлен увеличением объема и, соответственно, линейных размеров макромолекулярных клубков вследствие электростатического отталкивания одноименно заряженных ионогенных звеньев цепи. По мере разбавления все большее число низкомолекулярных противоионов, компенсирующих заряд звеньев цепи, уходит из объема заряженного макромолекулярного клубка, образуя вокруг него расширяющийся диффузный слой. Следовательно, эффективный заряд макромолекул возрастает, что приводит к дополнительному набуханию полиэлектролитных клубков.

Влияние содержания ионогенных групп, в частности карбоксильных, в макромолекулах монокарбоксилцеллюлозы (МКЦ) на процесс набухания рассматривается в работах [6, 7] с учетом суммарного эффекта гидратации ионов, гидратации углеводородного скелета и осмотического проникновения растворителя. Гидратация ионов зависит в первую очередь от величины кажущейся константы диссоциации полиэлектролита (pK), характеризующей степень диссоциации ионогенных групп. Значения pK , определенные методом потенциометрического титрования с использованием уравнения Гендерсона–Гассельбаха [8], характеризуют количество осмотически активных частиц (ионов водорода) в фазе ПЭ, т. е. параметр гидратации ионов. Гидратация углеводородного скелета зависит от гидратации гидроксильных и недиссоциированных групп МКЦ. Учитывая тот факт, что карбоксильная группа, встраиваясь в тетраэдрическую структуру воды, гидратируется лучше, чем гидроксильная [9], увеличение общего числа групп $-COOH$ в макромолекулах полимера способствует набуханию. Осмотическое проникновение определяется величиной удельной поверхности, которая находится в прямой зависимости от структурных параметров полимера или полимерной мембраны [9, 10], а именно: от наличия и протяженности «кристаллических» областей, где молекулярные цепи связаны системой прочных водородных связей и малодоступны для проникновения химических реагентов, и «аморфных» участков со слабым взаимонасыщением полимерных цепей, в которых в основном и протекают процессы сорбции и набухания.

В соответствии с осмотическим механизмом, который лежит в основе эффекта «полиэлектролитного набухания», при контакте полимера с водой первые порции воды гидратируют макромолекулы ПЭ с образованием водородных связей и последующим отщеплением протона, который не может покинуть фазу полимера вследствие электростатического притяжения в отрицательно заряженной матрице. В результате в фазе ПЭ образуется раствор противоионов, концентрация

которого значительно превышает концентрацию внешне-го раствора. Система изменяется так, чтобы выровнять эти концентрации за счет проникновения растворителя в фазу полимера. Сильное взаимодействие противоионов с карбоксильными группами, имеющее место при низких значениях рН, ослабевает с ростом последнего, степень диссоциации увеличивается, следовательно, возрастает и концентрация осмотически активных ионов, что должно приводить к увеличению степени набухания [11–13].

Как отмечалось выше, диффузионное проникновение в объем набухающего при растворении полимера компонентов смешанного растворителя определяется структурными параметрами полимерной цепи. При переходе от МКЦ к аминокарбоксилцеллюлозе (АКЦ) набухание полимера в воде резко возрастает, а при добавлении к воде органического растворителя (метанола, этанола, изопропанола) – уменьшается. Для выяснения причин такого поведения АКЦ в различных растворителях авторы [14–16] рассматривают природу внутрисолевых связей, считая возможным отнесение этих связей к донорно-акцепторным, обладающим жесткостью связей ковалентного типа. При набухании АКЦ в воде имеет место частичная или полная ионизация внутрисолевых связей, вызванная переходом протона к аминогруппе, которая в совокупности со значительной аморфизацией структуры целлюлозы способствует проникновению растворителя, т. е. к увеличению набухания. При переходе к водно-органическим средам с понижением диэлектрической проницаемости раствора взаимодействие между карбоксильными и алкиламинными группами приводит к появлению прочных межмолекулярных связей и уплотнению структуры полимерной сетки. Одновременно подавляется диссоциация свободных ионных групп, что также вызывает резкое уменьшение степени набухания АКЦ в водно-органических средах.

В присутствии электролита концентрация компенсирующих противоионов в макромолекулярных клубках не изменяется при разбавлении, и полиэлектролит в растворе ведет

себя, как неионогенный полимер. В частности, приведенная вязкость растворов ряда полиакриламидных соединений, которая, как и характеристическая вязкость, пропорциональна эффективному объему, занимаемому полиионом в растворе, уменьшается при введении в систему электролита с ростом концентрации последнего [17, 18]. Как видно из рис. 1.1, при отсутствии низкомолекулярного электролита вязкость растворов анионного и катионного полиэлектролитов (сополимеров акриламида) с содержанием ионогенных групп 20 % (АПЭ₂₀ и КПЭ₂₀) выше по сравнению с полиакриламидом (ПАА) и аналогичными полиэлектролитами с более низким содержанием заряженных групп (10 %) – АПЭ₁₀ и КПЭ₁₀.

В интервале концентраций соли 0,01–0,1 % изменение вязкости существенно, тогда как при дальнейшем увеличении содержания низкомолекулярной соли значения вязкости растворов ПАА, катионных и анионных ПЭ близки.

В некоторых случаях ионизация ПЭ может сопровождаться кооперативным конформационным переходом молекулярных цепей, т. е. достаточно резким изменением формы

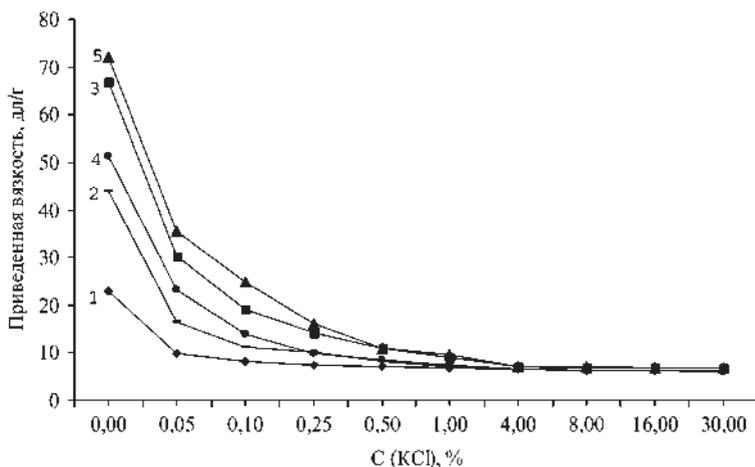


Рис. 1.1. Зависимость вязкости растворов полимеров от концентрации соли (хлорида калия): 1 – ПАА; 2 – КПЭ₁₀; 3 – КПЭ₂₀; 4 – АПЭ₁₀; 5 – АПЭ₂₀

макромолекул в растворе. В таком случае величина энергии Гиббса должна учитывать электростатическую составляющую как функцию степени ионизации и энергию конформационного перехода [19]. Если конформационный переход происходит в узком интервале значений рН или ионной силы, то эти две составляющие можно разделить и из кривых потенциометрического титрования определить термодинамические параметры соответствующего конформационного перехода. Так, молекулы полиметакриловой кислоты (ПМАК) в водном растворе обладают компактной вторичной структурой, стабилизированной неполярными взаимодействиями боковых метильных групп и водородными связями, а молекулы полиглутаминовой кислоты в неионизированном состоянии имеют упорядоченную конформацию, стабилизированную системой водородных связей между функциональными группами ($-NH-$) и ($-CO-$). При титровании растворов данных поликислот раствором щелочи происходит ионизация ПЭ и, следовательно, усиление взаимного отталкивания звеньев, что приводит к разрушению вторичной структуры макромолекул [19, 20].

Интересно научное направление, связанное с получением и исследованием соединений, сочетающих свойства ПЭ и поверхностно-активных веществ (ПАВ) – так называемых полимерных ПАВ, синтез которых можно рассматривать как перспективный и важный способ модификации ПЭ, позволяющий регулировать коллоидно-химические свойства полимеров и тем самым расширить области использования водорастворимых полимеров [20, 21].

В работах [22–24] описан синтез нового полимерного ПАВ – сополимера метакриловой кислоты с терпеном скипидара (пиненом) (МАК-П); приведены результаты исследований его поверхностной активности на границе раздела фаз в сравнении с ПМАК. Одной из особенностей процесса адсорбции полимеров на межфазных границах, как известно, является длительность формирования адсорбционного слоя, что проявляется в медленном понижении поверхностного

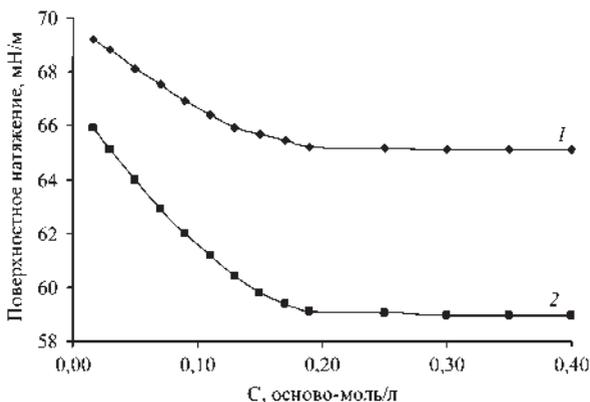


Рис. 1.2. Изотермы поверхностного натяжения растворов полимеров: 1 – полиметакриловая кислота; 2 – сополимер метакриловой кислоты с пиненом

натяжения (σ). Скорость адсорбции макромолекул в разбавленных растворах определяется скоростью их диффузии к границе раздела фаз, а в концентрированных – медленным разворачиванием в адсорбционных слоях [23, 25].

Результаты исследования изменения поверхностного натяжения растворов ПМАК к МАК-П при различных концентрациях полимеров свидетельствуют о том, что степень понижения (σ) разбавленных (менее 0,2 осново-моль/л) растворов полимеров в несколько раз выше по сравнению с более концентрированными растворами (рис. 1.2). В области концентраций полимеров до 0,2 осново-моль/л наблюдается более резкое понижение поверхностного натяжения с увеличением концентрации и гидрофобности полимерных цепей (при переходе от ПМАК к МАК-П).

Значения времен релаксации (τ) адсорбционных слоев, рассчитанные из кинетических кривых понижения поверхностного натяжения исследуемых растворов по уравнению

$$\lg(\sigma_t - \sigma_\infty) = (\sigma_\infty - \sigma_0) - \frac{t}{2,3\tau}, \quad (1.5)$$

где σ_t – значение поверхностного натяжения раствора к моменту времени t , мН/м; σ_0 – начальное значение поверхност-

ного натяжения ($t = 0$), мН/м; σ_{∞} – равновесное значение поверхностного натяжения, мН/м [26], а также значения приведенные в табл. 1.1, свидетельствуют о том, что увеличение гидрофобности полимера и повышение его концентрации в интервале 0,03–0,2 осново-моль/л приводит к уменьшению значений времен релаксации.

Таблица 1.1. Время релаксации адсорбционных слоев макромолекул полимеров

Концентрация полимера, осново-моль/л	Время релаксации τ , мин	
	ПМАК	МАК-П
0,03	170	110
0,12	150	90
0,20	130	70
0,30	300	310
0,40	310	340
0,65	315	350
0,80	270	300
0,90	200	220

В области более концентрированных растворов полимеров зависимость времени релаксации от концентрации раствора полимера имеет достаточно сложный характер: в интервале концентраций полимеров 0,3–0,65 осново-моль/л время релаксации адсорбционных слоев макромолекул исследуемых полимеров возрастает, что можно объяснить затруднением конформационных превращений макромолекул в результате усиления внутри- и межмолекулярных взаимодействий и образованием ассоциатов. Дальнейшее увеличение концентрации полимеров приводит к насыщению адсорбционного слоя поверхностно-активными сегментами макромолекул и к некоторому понижению значений времени релаксации адсорбционного слоя.

Влияние гидрофобности полимерных цепей в области концентрированных растворов на скорость изменения поверхностного натяжения выражено значительно слабее, чем

в разбавленных растворах, что обусловлено следующими причинами. С ростом гидрофобности, с одной стороны, повышается поверхностная активность сегментов макромолекул, которую можно оценить, согласно Ребиндеру, как предельное значение отрицательной производной поверхностного натяжения по концентрации раствора, когда последняя стремится к нулю [23, 25]. Такая оценка показала, что при переходе от ПМАК к сополимеру поверхностная активность увеличивается от $3,85 \cdot 10^3$ до $10 \cdot 10^3$ Гиббс. С другой стороны, большая гидрофобность макромолекул сополимера приводит к более интенсивному по сравнению с ПМАК образованию ассоциатов, что замедляет распределение макромолекул на границе раздела фаз и увеличивает время релаксации адсорбционного слоя. Следствием этого является некоторое увеличение значений времени релаксации адсорбционного слоя концентрированных растворов сополимера метакриловой кислоты с пиненом по сравнению с ПМАК при более высокой активности его макромолекул.

Таким образом, гидрофобность полимера является одним из важнейших факторов, влияющих на адсорбцию макромолекул на границе раздела фаз. При переходе к более гидрофобному полимеру поверхностное натяжение резко снижается вследствие увеличения поверхностной активности сегментов макромолекул сополимера. Особенно заметно влияние гидрофобности полимеров на поверхностное натяжение и показатели времени релаксации в области разбавленных водных растворов. При высоких концентрациях водных растворов полимеров ассоциаты, образующиеся в результате гидрофобных взаимодействий макромолекул, могут замедлять процесс формирования адсорбционного слоя макромолекул.

Наличие в макромолекулах ПЭ групп различной природы определяет возможность возникновения взаимодействий разных видов (электростатических, гидрофобных, водородных связей) и повышенную по сравнению с нейтральными полимерами склонность цепей ПЭ к конформационным изменениям при изменении природы растворителя, температуры, pH раствора.

1.2. Комплексообразование неионогенных полимеров в водных растворах

Комплексные полимерные системы, или полимерные комплексы (ПК), формирующиеся в водных растворах, можно классифицировать по доминирующему типу межмолекулярного взаимодействия [27]:

- комплексы, образованные за счет водородных связей;
- комплексы, стабилизированные гидрофобными межмолекулярными взаимодействиями;
- полиэлектrolитные комплексы, образованные за счет межмолекулярных ионных связей;
- координационные комплексы;
- полимерные комплексы «матричного» типа.

Следует отметить, что приведенная классификация весьма условна, так как обычно в образовании полимерных комплексов в той или иной мере участвуют различные типы связей.

В полимерных комплексных системах любого типа отличительной особенностью межмолекулярного взаимодействия полимеров по сравнению с процессами, протекающими между низкомолекулярными веществами, является кооперативный характер связей, возникающих между макромолекулами, участвующими в комплексообразовании. Каждая из связей может быть слабой (обладать малой энергией), но комплексообразование сопровождается одновременным возникновением большого их числа, и в этом заключается причина устойчивости образующегося продукта в широких диапазонах рН и ионной силы среды. Устойчивые ПК возникают только в том случае, если степень полимеризации реагентов превышает некоторые определенные значения. В частицы комплексов, образующиеся в полимолекулярных двухкомпонентных полимерных системах, предпочтительно включаются цепи, имеющие наибольшую степень полимеризации. ПК могут быть подвергнуты химической модификации путем превращения части водородных или ионных связей в ковалентные. При этом существенно изменяются свойства

полимерных комплексов: повышается их устойчивость к разрушающим воздействиям, изменяются набухаемость и растворимость, теряется способность к реакциям обмена [27, 28].

Основное преимущество практического использования ПК по сравнению с полимерами в индивидуальном состоянии связано с управляемым изменением характеристик комплексов. Иными словами, подбор параметров при синтезе ПК позволяет реализовать ситуацию, когда на основе одних и тех же исходных компонентов могут быть получены материалы с совершенно различными свойствами и, как следствие этого, возможностями применения.

Образование водорастворимых ПК и изменение их состава – процесс обратимый и контролируется многими факторами, в том числе, природой и свойствами исходных компонентов (количеством гидрофильных и гидрофобных групп в макромолекулах, молекулярной массой, конформационным состоянием, зарядом ионогенных групп макромолекул, поверхностной активностью компонентов и т. д.), а также ионной силой, значением pH, температурой растворов.

Макромолекулы неионогенных полимеров (поливинилового спирта, полиэтиленгликоля, поливинилпирролидона и др.) или ПЭ с ионогенными группами в недиссоциированном состоянии (например, поликарбоновые кислоты при низких значениях pH) в водных растворах взаимодействуют, главным образом, за счет водородных связей. Образование ПК в данном случае не сопровождается выделением нерастворимого продукта и может быть обнаружено косвенным образом – сравнением химических свойств индивидуальных компонентов и комплексов на их основе. В частности, взаимодействие гидрофильных групп макромолекул поликарбоновых кислот в растворе приводит к гидрофобизации частиц и «сворачиванию» их в компактные клубки, что позволяет следить за реакцией по изменению вязкости системы. Взаимодействие карбоксильных групп поликислот с функциональными группами другого компонента приводит к увеличению pH раствора.

В работе [29] приведены результаты исследований взаимодействия в водных растворах ПАА и полимеров ряда поликарбоновых кислот (полиакриловая – ПАК, полиметакриловая – ПМАК и сополимер метакриловой кислоты с терпеном скипидара (пиненом) МАК-П), имеющих приблизительно одинаковую молекулярную массу и отличающихся гидрофобностью (количеством неполярных групп) макромолекул. Результаты исследования коллоидно-химических свойств растворов МАК-П – реологических, солюбилизации гептана, адсорбции на границе раздела вода–воздух – в сравнении с ПМАК показали, что поведение макромолекул в растворе и на границе раздела фаз зависит от их гидрофобности [23]. Этот же фактор оказывает существенное влияние на коллоидно-химические свойства, состав и устойчивость полимерных комплексов на основе ПАА и поликарбоновых кислот с возрастающей гидрофобностью.

Образование полимерных комплексов подтверждается изменением вязкости и рН растворов смесей полимеров по сравнению с растворами индивидуальных компонентов (рис. 1.3, 1.4).

Особые точки на кривых, характеризующих зависимость данных параметров от соотношения поликислоты и ПАА

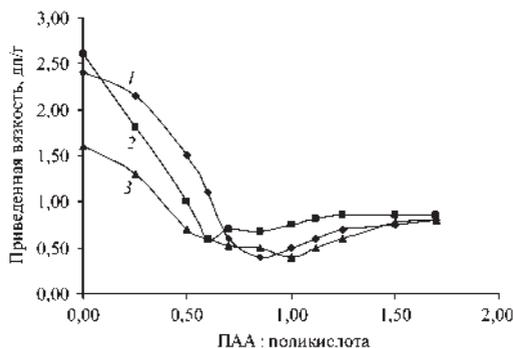


Рис. 1.3. Вязкость смесей водных растворов полиакриламида и поликислот при различных осново-мольных соотношениях компонентов: 1 – полиметакриловая кислота; 2 – сополимер метакриловой кислоты с пиненом; 3 – полиакриловая кислота

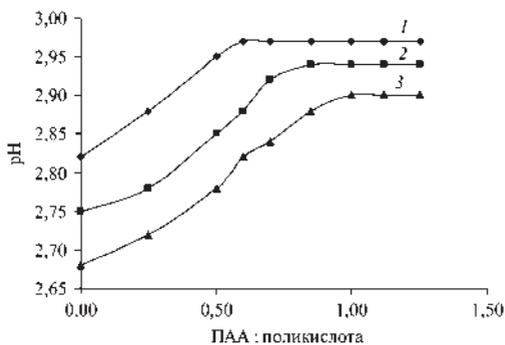


Рис. 1.4. Зависимость pH смесей водных растворов полиакриламида и поликислот от осново-мольного соотношения компонентов: 1 – сополимер метакриловой кислоты с пиненом; 2 – полиметакриловая кислота; 3 – полиакриловая кислота

(минимум вязкости, излом pH), наблюдаются для всех исследованных систем при одинаковых соотношениях компонентов, соответствующих составам комплексов, причем, если в случае кислот-гомополимеров составы близки к эквимольному, то в случае сополимера ПК заметно обогащен им: ПAA : (МАК-П) = 0,6 : 1. Следствием избытка ионогенных карбоксильных групп по отношению к амидным в ПК, включающем МАК-П, является более высокая вязкость этого комплекса по сравнению с комплексами на основе ПAA, ПАК и ПМАК кислот.

Понижение вязкости поликислот при введении ПAA обусловлено взаимодействием компонентов, приводящем к экранированию гидрофильных групп и усилению гидрофобных взаимодействий, вследствие чего изменяется форма и размеры макромолекул, и они становятся более компактными [30]. Максимальное изменение вязкости наблюдается для ПК на основе ПAA и ПМАК, что свидетельствует об образовании наиболее компактных частиц комплекса.

Абсолютные значения вязкости исследованных ПК в несколько раз выше наблюдаемых для аналогичных систем (комплексы поликарбоновых кислот с полиэтиленгликолем и поливинилпирролидоном) [31–33], что связано с большой

молекулярной массой ПАА ($1,4 \cdot 10^7$). При выбранных условиях раствор является полуразбавленным относительно ПАА (выше границы перекрывания клубков) и частицы образовавшегося комплекса содержат ассоциаты макромолекул ПАА.

Меньшую склонность к компактизации частиц ПК на основе МАК-П можно объяснить повышенной компактностью клубков сополимера в водных растворах в связи с высокой гидрофобностью его цепей по сравнению с ПМАК. В пользу этого свидетельствуют более высокие значения энергии активации вязкого течения водных растворов ПМАК (36,6 кДж/моль) по сравнению с этой величиной для МАК-П (23,4 кДж/моль) [31, 33].

Потенциометрическое титрование исследуемых поликарбоновых кислот полиакриламидом приводит во всех случаях к увеличению рН (рис. 1.4), что свидетельствует об образовании водородных связей между карбоксильными группами кислот и амидными группами ПАА. Увеличение значений рН является следствием уменьшения количества несвязанных карбоксильных групп поликислот при образовании ПК [34]. Повышение рН при потенциометрическом титровании карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) полиакриламидом обусловлено взаимодействием полимеров в водном растворе за счет образования водородных связей между карбоксильными группами КМЦ (значение рН водного раствора КМЦ – 5,05 – предполагает, что значительная часть ионов натрия в карбоксильных группах натриевой соли КМЦ замещена на ионы водорода) и группами $-\text{CONH}_2$ полиакриламида [35, 36]. Взаимодействие полимеров приводит к экранированию гидрофильных групп макромолекул, что увеличивает их гидрофобность и приводит к образованию в растворе компактных ассоциатов. В результате этого уменьшается вязкость раствора ПК и увеличивается его мутность. Экспериментально установлено, что кривые потенциометрического титрования, приведенной вязкости и мутности растворов ПК имеют перегиб, определяющий состав полученных ассоциатов, который соответствует мольному соотношению ПАА

и КМЦ, равному 0,8 : 1. Данное соотношение, которое меньше эквивольного, по-видимому, можно объяснить тем, что только часть звеньев КМЦ находится в протонированном состоянии и участвует в образовании водородных связей. Количественной характеристикой реакции комплексообразования может служить степень превращения реакции, которая определяется как доля функциональных групп (в рассматриваемом случае – карбоксильных), вступивших во взаимодействие, от общей концентрации функциональных групп любого компонента (поликислоты) при эквивольном соотношении компонентов в смеси, допуская постоянство степени диссоциации поликислот при комплексообразовании [31, 36].

Существенной особенностью данных реакций является то, что их равновесие контролируется локальной концентрацией функциональных групп и не зависит от общей концентрации полимеров в растворе. Поэтому даже при значительном изменении исходной концентрации взаимодействующих полимеров в растворе зависимости степени превращения от рН совпадают при условии постоянного соотношения полимерных компонентов.

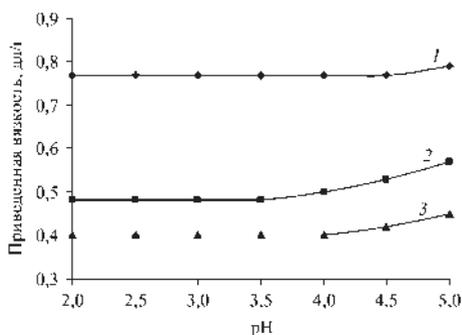


Рис. 1.5. Влияние рН на вязкость водных растворов полимерных комплексов полиакриламида с поликислотами: 1 – сополимер метакриловой кислоты с пиненом; 2 – полиметакриловая кислота; 3 – полиакриловая кислота. Осново-мольное соотношение полимеров: ПАА : ПАК = 1 : 1; ПАА : ПМАК = 0,9 : 1; ПАА : МАК-П = 0,6 : 1. Концентрации поликислот постоянны (0,1 г/дл)

Степень превращения в реакциях комплексообразования поликислот и ПАА уменьшается при повышении рН системы, что может быть обусловлено ионизацией карбоксильных групп поликислот и разрушением ПК на индивидуальные компоненты [31]. Комплексы на основе ПМАК и МАК-П с ПАА более стабильны по сравнению с ПАК при изменении рН в системе (вязкость растворов начинает возрастать при более высоких значениях рН), что свидетельствует об их более высокой прочности (рис. 1.5).

Таким образом, состав и устойчивость ПК на основе неионогенных полимеров, образующихся преимущественно за счет водородных связей, зависит от наличия и количества в макромолекулах поликислот гидрофобных групп, так как гидрофобные взаимодействия вносят дополнительный вклад в стабилизацию комплекса.

1.3. Комплексы полимеров и поверхностно-активных веществ

Наряду с электростатическими и водородными связями гидрофобные взаимодействия играют существенную роль в процессах образования полимерных комплексов вообще и комплексов полимеров с ПАВ в частности. Взаимодействие между неполярными функциональными группами полимеров или полимеров с ПАВ достаточно подробно описано в литературе [20, 21, 37–39]. Одним из способов получения соединений, сочетающих свойства ПЭ и ПАВ, является химическая модификация – метод синтеза, позволяющий получить практически неограниченное число новых соединений путем изменения структуры соединений за счет введения активных групп или наращиванием бокового углеводородного радикала различного строения и длины. Примером химически модифицированного соединения, совмещающего свойства ПЭ и ПАВ, является описанный выше МАК-П.

С увеличением длины углеводородного радикала поверхностная активность, например синтезированных полимеров серии продуктов поликонденсации формальдегида и акрил-

аминокислот (ПИКФ), содержащих боковые углеводородные радикалы различной длины и строения, резко повышается, причем во всем интервале концентраций полимеры больше понижают поверхностное натяжение воды, чем соответствующие им мономеры, т. е. наличие полимерной цепи также увеличивает гидрофобность вещества [40].

Однако массивные боковые неполярные радикалы макромолекул уменьшают их гибкость, затрудняют дифференциацию в адсорбционном слое, что приводит к ухудшению растворимости в воде. Способ синтеза полимерных ПАВ, в принципе рассматриваемый как интересный вариант модификации ПЭ, позволяющий регулировать коллоидно-химические свойства соединений (поверхностную активность, смачиваемость, солубилизацию, вязкость и т. д.), достаточно сложен и трудоемок для практической реализации.

Принципиально иной способ получения соединений, сочетающих свойства ПЭ и ПАВ, заключается в образовании так называемых ассоциативных комплексов – бинарных систем на основе полимера и ПАВ, характеризующихся иными коллоидно-химическими свойствами по сравнению с исходными компонентами в индивидуальном состоянии. Так, взаимодействие ионогенных компонентов – катионных и анионных ПАВ с синтетическими ПЭ различного типа: поли-L-лизинном, поли-L-орнитином, поли-L-глутаминовой кислотой, полиакриловой кислотой и полидиметиламиноэтилметакрилатом в водных растворах осуществляется за счет электростатического взаимодействия [41, 42]. Скорость изменения поверхностного натяжения водных растворов смесей сополимеров N-винилпирролидона с диметиламиноэтилметакрилатом и додецилсульфокислотой выше, чем индивидуальных компонентов, что обусловлено большей гидрофобностью продукта взаимодействия.

Взаимодействие поликарбоновых кислот с различным количеством неполярных групп и катионного ПАВ (бромистого цетилтриметиламмония) сопровождается увеличением мутности системы и понижением рН [43, 44]. Влияние рН

раствора поликислоты ослабляется при переходе к более неполярному компоненту. В реакции комплексообразования рассчитана степень превращения, величина которой уменьшается по мере увеличения гидрофобности поликислоты. Это связано с усилением гидрофобных взаимодействий, а также со снижением плотности заряда и ухудшением проницаемости макромолекулярных клубков для молекул ПАВ.

Добавка полиэтиленоксида или ПАА в растворы ионогенных ПАВ уменьшает значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ), что, по мнению авторов [45, 46], связано с адсорбцией молекул ПАВ гидрофобными группами на развернутой полимерной цепочке с образованием мицеллярных агрегатов, отличающихся по свойствам и структуре от мицелл, находящихся в растворе. Это обуславливает синергетический эффект действия комплекса полимер–ПАВ при использовании его для повышения устойчивости пен. При исследовании взаимного влияния высокомолекулярного полиэтиленоксида и анионоактивного ПАВ (лаурилсульфата натрия, лаурата натрия, олеата натрия) обнаружено скачкообразное нелинейное изменение вязкости раствора смеси в зависимости от концентрации ПАВ. Отмечая, что в растворе индивидуального ПАВ в области концентраций до первого скачка образуются домицеллярные структуры, представляющие собой ассоциаты ПАВ с достаточно низкой степенью агрегации, авторы [47] считают, что взаимодействие между компонентами в смеси осуществляется через макромолекулы полимера и домицеллярные структуры ПАВ. Второй скачок наблюдается в области концентраций ПАВ, равной ККМ сферических мицелл. Это означает, что при комплексообразовании не происходит разрушения мицелл ПАВ и макромолекулы полимера реагируют именно с мицеллами. Взаимодействие макромолекул возможно как с полярными группами мицелл, так и с метиленовыми группами молекул ПАВ, входящего в мицеллу.

Взаимодействие полипропиленгликолей различной молекулярной массы и анионоактивных ПАВ, установленное

по результатам сравнения поверхностного натяжения, удельной электропроводности, вязкости и мутности растворов смесей и исходных компонентов, осуществляется, главным образом, за счет гидрофобного связывания углеводородных «хвостов» молекул ПАВ неполярными сегментами полимерной цепи. Полиакриловая и полиметакриловая кислоты образуют ассоциативные комплексы с неионогенными ПАВ (оксиэтилированными алкилфенолами), обогащенные поликислотой [45, 46]. Преобладание поликислоты в комплексах с ПАВ, особенно выраженное с ростом гидрофобности цепей полимеров, связано со стерическими затруднениями, возникающими в результате компактизации макромолекул вследствие гидрофобных взаимодействий. Возникновение гидрофобных областей в водных растворах при образовании комплекса полимер–ПАВ подтверждено синергетическим увеличением солубилизирующей способности комплексов по сравнению с исходными компонентами. При изучении комплексообразования между поликарбоновыми кислотами (ПАК и ПМАК) и мицеллярными частицами неионогенного ПАВ (полиэтиленгликоля) [46] отмечена более высокая устойчивость комплексов на основе ПАВ в мицеллярном состоянии по сравнению с полимерным комплексом, образованным линейным полиэтиленгликолем, что обусловлено дополнительным вкладом в стабилизацию комплекса гидрофобных взаимодействий алифатических участков мицеллярных частиц.

Авторами [48] исследована система, включающая ПЭ (сополимер акриламида с акриловой кислотой) и ПАВ анионного типа (додецилсульфат натрия – ДДС). Как видно из рис. 1.6, введение ПАВ анионного типа – ДДС, в раствор анионного полиэлектролита (АПЭ) – сополимера акриламида с акриловой кислотой с содержанием карбоксильных групп 10 и 20 %, приводит к уменьшению приведенной вязкости. В связи проведением исследований в области значений $pH > 7,0$, что предусматривает ионизированное состояние ионогенных групп как ПЭ, так и ПАВ, вряд ли можно предположить наличие

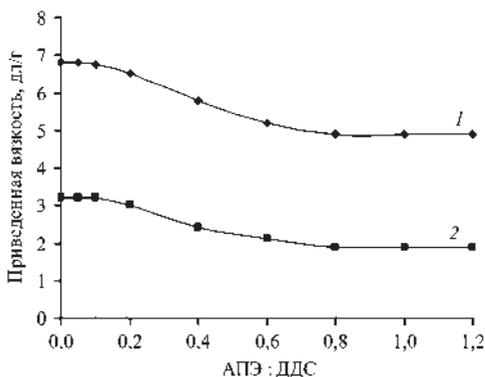


Рис. 1.6. Вязкость растворов сополимера акриламида с акриловой кислотой при введении додецилсульфата натрия в зависимости от мольного соотношения полимера и ПАВ. Содержание ионогенных групп в АПЭ: 1 – 10 %; 2 – 20 %

электростатических взаимодействий между одноименно заряженными группами компонентов; в данном случае более вероятно образование гидрофобных связей. При этом характер изменения вязкости зависит от концентрации, а следовательно, и от агрегатного состояния ПАВ.

Так, в области малых концентраций ДДС (до соотношения АПЭ : ПАВ = 0,2) вязкость практически не меняется. С ростом содержания ПАВ в системе возможны два конкурирующих между собой процесса: контакт молекул ПАВ друг с другом с образованием мицелл и контакт молекул ПАВ с макромолекулами ПЭ. Уменьшение вязкости раствора смеси можно объяснить эффектом разбавления более вязкого компонента менее вязким и предположить преимущество контактов молекул ПАВ между собой, так как одноименный заряд макромолекул ПЭ, распределенный вдоль полимерной цепи, препятствует сближению и контактам полимера и ПАВ. В таком случае при высоких концентрациях ПАВ в системе отдельное существование макромолекул ПЭ и мицелл ПАВ можно было бы подтвердить их одинаковой солубилизацией в индивидуальном состоянии и в смеси. Однако полученные

результаты свидетельствуют, что солюбилизация гексана ассоциатом АПЭ–ДДС значительно выше по сравнению с индивидуальным ДДС. Следует отметить, что полимер имеет низкую солюбилизующую способность из-за наличия диссоциированных карбоксильных групп, которые препятствуют образованию больших внутримолекулярных мицелл. По мнению авторов работ [20, 48, 49], сравнительно малые внутримолекулярные мицеллы приобретают солюбилизующую способность лишь после укрупнения в результате связывания значительного количества ионов ПАВ. Увеличение солюбилизации смеси по сравнению с ПАВ в индивидуальном состоянии можно объяснить адсорбцией молекул ПАВ на развернутой полимерной цепочке с образованием мицеллярных агрегатов, отличающихся по свойствам и структуре от мицелл индивидуального ПАВ, находящегося в растворе.

Вязкость водных растворов полиэлектролитов анионного (АПЭ) и катионного (КПЭ) типов на основе сополимеров акриламида (20 % ионогенных групп), неионогенного полимера (ПАА), имеющих близкие значения молекулярной массы ($MM\ 0,9-0,95 \cdot 10^7$), меняется при введении анионного поверхностно-активного вещества ($ПАВ_A$) – додецилсульфата натрия, катионного ($ПАВ_K$) – цетилпиридиний хлорида, неионогенного ($ПАВ_H$) – оксиэтилового спирта, как это видно из табл. 1.2. Учитывая, что в системе нет разбавления (при неизменном объеме меняется концентрация ПАВ) и принимая значение вязкости растворов полимеров за единицу, можно предположить, что изменение вязкости обусловлено взаимодействием компонентов.

Принимая степень изменения вязкости за параметр, характеризующий взаимодействие компонентов в растворе, можно видеть, что наиболее эффективным является взаимодействие в системе, содержащей полимер и поверхностно-активное вещество с противоположными зарядами ($КПЭ-ПАВ_A$) [50]. При небольших концентрациях ПАВ происходит образование комплексов различного состава между индивидуальными макромолекулами полимеров и молекулами ПАВ. С ростом

Таблица 1.2. Изменение вязкости водных растворов смесей (полимер–ПАВ) по сравнению с полимерами–компонентами смесей в индивидуальном состоянии (значение относительной вязкости растворов полимеров принято за 1)

Соотношение (мольное) полимер : ПАВ	Изменение относительной вязкости							
	АПЭ–ПАВ _А	АПЭ–ПАВ _Н	ПАА–ПАВ _А	ПАА–ПАВ _Н	ПАА–ПАВ _К	КПЭ–ПАВ _А	КПЭ–ПАВ _Н	КПЭ–ПАВ _К
1:0,005	1,02	0,99	0,99	0,99	1,0	0,88	0,99	1,01
1:0,01	1,03	0,97	0,98	0,98	0,99	0,74	0,99	1,02
1:0,05	1,03	0,94	0,96	0,92	0,97	0,69	0,96	1,02
1:0,1	1,0	0,93	0,93	0,88	0,93	0,63	0,91	1,03
1:0,5	1,05	0,90	0,91	0,84	0,91	0,52	0,89	1,05
1:1	1,06	0,85	0,84	0,79	0,86	0,49	0,85	1,05
1:1,5	1,06	0,86	0,83	0,74	0,84	0,47	0,83	1,05

концентрации ПАВ в системе увеличивается вероятность взаимодействия макромолекул с мицеллами ПАВ.

При любой концентрации ПАВ ассоциативные комплексы обладают большей поверхностной активностью по сравнению с индивидуальными полимерами. Максимальное снижение поверхностного натяжения водных растворов ассоциативных комплексов отмечено для систем на основе катионного ПЭ с анионным ПАВ (КПЭ–ПАВ_А) и неионогенных компонентов (ПАА–ПАВ_Н).

Для водных растворов комплексов с одинаковым зарядом (АПЭ–ПАВ_А и КПЭ–ПАВ_К) наблюдается некоторое повышение поверхностного натяжения растворов по сравнению с исходными полимерами. Это, вероятно, обусловлено взаимодействием компонентов за счет гидрофобных участков молекул, что приводит к увеличению гидрофильности образующегося комплекса.

Таким образом, бинарные системы, включающие полимер и ПАВ, являются достаточно сложными для исследования в связи с проявлением ряда взаимозависимых факторов, связанных с образованием и самоорганизацией образующихся ПК. При концентрации ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования энергетически выгодным является

концентрирование гидрофобных «хвостов» молекул ПАВ внутри мицелл. В случае присутствия в растворе кроме ПАВ макромолекул полимера энергия формирования мицелл уменьшается за счет их образования непосредственно на полимерной цепи. Существование собственных гидрофобных групп полимера позволяет формироваться мицеллам с меньшей площадью и, следовательно, с более низкими энергетическими затратами на преодоление сил отталкивания между заряженными группами молекул ПАВ. Рассматриваемый эффект выражается в снижении критической концентрации образования мицеллярных агрегатов в растворе полимера по сравнению с таковой в чистом растворе ПАВ [50–52].

1.4. Полиэлектролитные комплексы

В литературе широко представлен класс соединений, образованных синтетическими полиэлектролитами – полиэлектролитные комплексы (ПЭК). Ионогенные группы, входящие в состав макромолекулярной цепи ПЭ, диссоциируют в водных растворах с образованием заряженных звеньев, локализованных на полимерной цепи, и низкомолекулярных противоионов. Электростатическое притяжение разноименно заряженных звеньев приводит к формированию ионных пар [28, 53, 54]. Свойства ПЭК существенно зависят от плотности заряда реагирующих ПЭ. При малой плотности заряда (молекулярная масса, приходящаяся на одну ионную группу, превышает 300) образуются так называемые коацерватные комплексы, выделяющиеся из растворов в виде жидкой фазы, обогащенной макромолекулярными компонентами [53, 55].

При взаимодействии ПЭ с высокой плотностью заряда ПЭК выделяются из растворов в виде гелей и мелкодисперсных, малосольватированных осадков. Устойчивость таких ПЭК определяется константами диссоциации исходных ПЭ. Реакции комплексообразования в этом случае можно условно разделить на следующие группы.

1. Реакции между сильными полиэлектролитами. Образующиеся в результате реакции ПЭК устойчивы во всем интервале рН, так как оба компонента ионизованы при любом рН. При стехиометрических соотношениях исходных полимерных компонентов и высокой степени завершенности реакции образующиеся ПЭК не растворимы в воде, так как ионогенные группы полиионов оказываются взаимно блокированными.

2. Реакции между слабым полиоснованием и слабой поликислотой. Продукты такого типа устойчивы в ограниченном интервале рН, определяемом силой как полиоснования, так и поликислоты.

3. Реакции между сильным основанием и слабой поликислотой. Образующиеся ПЭК устойчивы в кислых средах, где ионизованы оба компонента.

4. Реакции между слабым полиоснованием и сильной поликислотой приводят к образованию систем, устойчивых в щелочных средах, причем устойчивость в данном случае определяется силой поликислоты.

Образование ПЭК – обратимый процесс, который контролируется многими факторами, в том числе природой ПЭ, их молекулярной массой, ионной силой и значением рН растворов ПЭ и т. д. На рис. 1.7

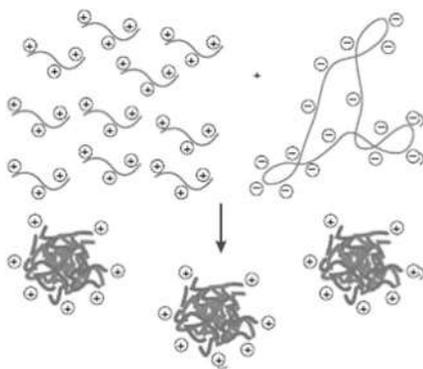


Рис. 1.7. Схема образования полиэлектролитного комплекса из разноименно заряженных полиэлектролитов

представлена схема образования ПЭК из разноименно заряженных полиэлектролитов.

Взаимодействие ионогенных групп приводит к резкому уменьшению гидрофильности макромолекул, а в результате образования гидрофобных клубков ПЭК происходит выделение последнего в виде осадка.

Полиэлектролитный комплекс, образованный в результате взаимодействия катионного и анионного сополимеров акриламида в водном растворе (содержание ионогенных групп в ПЭ 20 %; концентрация полимеров 0,2 %, эквимольное соотношение компонентов), выделяется в виде нерастворимой фазы, что видно из фотографии (увеличение в 50 раз), приведенной на рис. 1.8.



Рис. 1.8. Изображение полиэлектролитного комплекса, полученного при смешивании катионного и анионного сополимеров акриламида в водном растворе

Как упоминалось ранее, степень превращения в реакции между ПЭ можно определить как долю функциональных групп, связанных солевыми связями, от общей концентрации функциональных групп любого компонента [28, 56]. При эквимольных соотношениях противоположно заряженных ПЭ в смеси степень превращения (θ) определяется по формуле

$$\theta = \frac{C_k}{C_0}, \quad (1.6)$$

где C_k – концентрация функциональных групп, образующих солевые связи; C_0 – исходная концентрация любого ПЭ.

Степень превращения можно варьировать путем изменения рН реакционной системы. Экспериментально θ можно рассчитать из кривой потенциометрического титрования смеси поликислоты и полиоснования:

$$C_k = \theta C_0 = \frac{Q_{\text{NaOH}}}{V_0} + [\text{H}^+] - [\text{H}^+]_{\text{ПК}}, \quad (1.7)$$

где Q_{NaOH} – количество введенной щелочи, л; V_0 – объем реакционной смеси, л; $[\text{H}^+]$ – концентрация протонов в растворе, моль/л; $[\text{H}^+]_{\text{ПК}}$ – концентрация протонов в растворе, создаваемая непрореагировавшей поликислотой, моль/л.

В связи с тем, что третий член уравнения $[H^+]_{ПК}$ не поддается экспериментальному определению, он может быть рассчитан как $\sqrt{pK_0 C_0}$. Значение константы диссоциации (pK_0) поликислоты определяют экстраполяцией зависимости pK от α к $\alpha = 0$. В свою очередь, значение pK для поликислоты рассчитывают по известной формуле, принимая, что между количеством добавленной при титровании щелочи и α существует прямая зависимость:

$$pH = pK + \frac{\lg \alpha}{1 - \alpha}. \quad (1.8)$$

В данном случае величина ΔpH , являющаяся функцией степени ионизации (α) и степени превращения ПЭ, характеризует кооперативное взаимодействие противоположно заряженных функциональных групп при условии $\theta = \alpha$. Чем выше степень превращения θ , тем больше число ионных пар, находящихся в контакте друг с другом. В нерастворимых ПЭК степень превращения близка к единице и нерастворимая форма ПЭК обусловлена взаимной блокировкой гидрофильных ионных групп [57].

Интересна с научной и практической точек зрения возможность получения растворимых ПЭК (не выделяющихся в осадок, а существующих в растворе), описание которых в литературе встречается значительно реже по сравнению с нерастворимыми. Предполагается, что в растворимых ПЭК протяженные области межцепных ионных пар сосуществуют с сегментами макромолекул в виде «петель» и «хвостов» и растворимость комплексов определяется наличием свободных гидрофильных звеньев, локализованных в таких «петлях» и «хвостах». При равном соотношении количества ионогенных групп и $\theta < 1$ (незавершенная реакция) получают водорастворимые ПЭК, в которых роль гидрофильных фрагментов макромолекул, удерживающих последние в растворе, выступают звенья исходных ПЭ, не участвующие в образовании межцепных ионных связей. При условии $\theta = 1$ возможно образование водорастворимых ПЭК при

нестехиометричном соотношении исходных компонентов. В случае участия в реакции комплексообразования небольших заряженных частиц, например глобулизированных макромолекул линейных полиионов с высокой степенью полимеризации, также происходит образование водорастворимого ПЭК [58, 59].

1.5. Координационные (полимер-металлические) комплексы

В общем случае полимерные комплексы координационного типа (тройные полимер-металлические комплексы – ТПМК) содержат два противоположно заряженных ПЭ и ионы металла. Исследование ТПМК представляет интерес прежде всего для создания селективных ионообменников и высокоэффективных полимерных катализаторов окислительно-восстановительных процессов [60–62]. Комплексная форма ионов металлов, входящих в состав координационных комплексов, предпочтительна при организации сбалансированного питания растений в области агрохимии по сравнению с низкомолекулярными солями [63–65].

Реакции комплексообразования в системе полимер–металл–полимер существенно отличаются от аналогичных реакций в низкомолекулярных системах или бинарных композициях, содержащих полимер и металл. Взаимодействие компонентов осуществляется как кооперативная реакция между двумя противоположно заряженными ПЭ: слабой поликислотой (например, ПАК) и поликатионом (например, полиэтиленимином-Cu). Показана возможность существования двух типов структур ТПМК, различающихся строением координационной сферы ионов меди [61]. В зависимости от pH среды и соотношения компонентов ионы меди могут координировать либо четыре аминокетильные группы (при этом карбоксилатные группы образуют с поликатионом солевые связи), либо две аминокетильные группы полиэтиленимина и две карбоксилатные группы ПАК. Аналогичный вывод о существовании

нескольких типов структур ТПМК на основе поликислоты, меди и поли-4-винилпиридина сделан авторами работы [62].

Изучение комплексообразования в ТПМК на основе ПАК, поливинилового спирта и меди (ПАК–ПВС–Cu²⁺) авторы работы [66] проводили по методу Бенези–Хильдебранда (методу двойной обратной зависимости оптической плотности комплекса от концентрации координирующего атома) [67], позволяющему количественно оценить константу диссоциации комплекса методом разностной спектроскопии, проводя измерения в менее широкой концентрационной области, чем при обычно используемом прямом методе. Описанные в литературе результаты исследования комплексообразования ионов двухвалентной меди с ПАК методом потенциометрического титрования по Бьерруму [68], ионов кобальта с лигносульфоновой кислотой [69], ПАК с ионами алюминия, лантана и циркония [70] свидетельствуют о том, что в общем случае ассоциация ионов металлов с поликислотой приводит к образованию нейтрального комплекса (соли), стабильного в широком интервале pH и средневзвешенной константой диссоциации $4 \cdot 10^{-2}$, в частности для варианта с двухвалентной медью.

При изучении комплексообразования в трехкомпонентной системе, содержащей полиэлектролит (ПАК), неионогенный полимер (поливиниловый спирт – ПВС) и ионы металла, был использован подход, разработанный для систем на основе ПАК, ионов переходных металлов и полиэтиленimina или поливинилпиридина [61, 62]. В рамках этого подхода макромолекула бинарной смеси полимеров рассматривается как своеобразный блок-сополимер, состоящий из линейной последовательности достаточно протяженных гидрофобных и гидрофильных блоков, и вопрос об образовании ТПМК решается на основании сопоставления гидрофильно-гидрофобного баланса участков цепей макромолекул, участвующих на разных стадиях в комплексообразовании с ионами металла.

Изучение дифференциальных спектров в широком интервале длин волн и концентраций компонентов в ТПМК пока-

зал наличие в спектрах единственной широкой симметричной полосы поглощения с максимумом на длине волны 258 нм, отнесенной к типу полос межмолекулярного переноса заряда [66], оптическая плотность которой возрастает по мере увеличения концентрации ионов меди при неизменной концентрации смеси полимеров. Результаты исследования влияния рН среды на коэффициент экстинкции ТПМК, содержащего смесь ПАК–ПВС (концентрация полимеров $2 \cdot 10^{-3}$ основомоль/л) и медь (10^{-3} М), свидетельствуют о существовании трех областей зависимости коэффициента экстинкции (К) от рН (рис. 1.9). Область 1 на рис. 1.9 соответствует гомогенной водной дисперсии ТПМК; при увеличении рН среды в области 2 появляется муть, система расслаивается. В области 3 система вновь становится устойчивой и гомогенной. Регистрация спектров производной надосажденной жидкости, соответствующих гетерофазному состоянию системы (область 2), в широком интервале длин волн подтверждает вывод о неустойчивом состоянии ТПМК в данной области рН.

Экспериментальное определение величин констант диссоциации ТПМК проведено по дифференциальным спектрам при рН 3,5 и 7,0. Полученная зависимость оптической

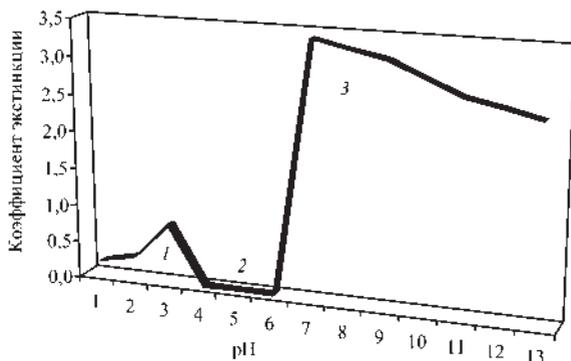


Рис. 1.9. Коэффициент экстинкции водного раствора тройного полимер-металлического комплекса, содержащего смесь ПАК–ПВС (концентрация полимеров $2 \cdot 10^{-3}$ основомоль/л) и медь (10^{-3} М), при различных рН: 1–3 – области рН

плотности максимума полосы 258 нм от концентрации ионов меди (кривая насыщения) описана уравнением гиперболы. Построение линейной зависимости в двойных обратных координатах по методу Бенези–Хильдебранда позволило оценить средневзвешенную величину константы диссоциации: при рН 3,5 она составила $(7,29 \pm 0,33) \cdot 10^{-4}$ М; тогда как при рН 7,0 – $(1,0 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$ М. Полученные экспериментальные данные указывают на устойчивое комплексообразование ионов двухвалентной меди со смесью (ПАК–ПВС), причем кислотность среды оказывает влияние на степень комплексообразования.

Интерес к исследованию вопросов комплексообразования в тройных металл-полимерных системах с ионами переходных металлов Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{2+} определяется перспективностью их применения в различных областях, в частности для очистки водных сред от катионов тяжелых металлов и в растениеводстве [71, 72].

1.6. Полимерные комплексы «матричного» типа

Известны различные способы получения полимерных комплексов. Наиболее простой заключается в смешивании растворов полимеров при определенных условиях; другой путь – «матричная» полимеризация мономеров или олигомеров на высокомолекулярных матрицах. В последнем случае образование комплекса происходит в процессе роста полимерных цепей на макромолекуле-матрице, заранее введенной в реакцию систему. Полиреакция «матричного» типа является единственно возможным методом получения комплекса, если для полимерных компонентов нельзя подобрать общий растворитель или если один из них невозможно получить в растворимом состоянии. Примером таких систем могут служить продукты трехмерной поликонденсации, в частности карбамидоформальдегидные смолы (КФС) [73, 74]. Высокомолекулярные КФС нерастворимы в воде, поэтому ПК на их основе (например, с поликарбон-

выми кислотами) можно получить только в процессе поликонденсации мочевины и формальдегида (или растворимых олигомерных продуктов конденсации) в присутствии поликарбоновых кислот – матриц: матрица + олигомер → полимерный комплекс.

Молекулы матрицы и олигомера комплементарны, т. е. содержат группы, обладающие химическим сродством друг к другу, при этом длина цепи олигомера значительно меньше длины цепей матрицы. Устойчивость поликомплексов существенно зависит от длины взаимодействующих макромолекул. Константа равновесия в таких реакциях прогрессивно увеличивается с ростом длины цепи олигомера. Взаимодействие n малых молекул с полимерной цепью может дать выигрыш энергии $n\Delta H_{зв}$, где $\Delta H_{зв}$ – энтальпия образования одной связи, и проигрыш энтропии $n\Delta S_{зв}$. Если цепь олигомера из n звеньев взаимодействует с полимерной молекулой, то выигрыш энергии оказывается близким $n\Delta H_{зв}$, а проигрыш энтропии – меньше, так как звенья уже связаны в цепь. С точки зрения термодинамики это и приводит к образованию комплекса [75].

Структура образующегося соединения зависит от условий проведения матричной реакции. В кислой среде происходит быстрая поликонденсация КФС на макромолекулах ПАК, и полученный продукт невозможно разделить на исходные компоненты (кипячением в воде, повышением рН среды и т. д.). ПК имеет структуру пространственной сетки и ограниченно набухает в воде. В слабокислой среде наблюдается образование комплекса за счет водородных связей между карбоксильными группами ПАК и амидными группами КФС, о чем свидетельствуют данные ИК спектроскопии [74].

Следствием взаимодействия солей лигносульфоновой кислоты – лигносульфонатов (ЛС) и олигомерной КФС являются структурные изменения системы: сравнение значений напряжения сдвига, характеризующих полностью разрушенную пространственную структуру, для исходных компонентов

и комплекса свидетельствует о повышении прочности пространственной структуры в системе, содержащей оба компонента [76, 77]. Вязкость бинарной системы (ЛС–КФС) увеличивается по сравнению с КФС в 1,6 раза в течение первых суток хранения, а после хранения в течение двух и трех суток – в 1,8 и 2,0 раза соответственно. Ввиду того, что олигомерная КФС в присутствии ЛС способна участвовать в образовании полимерного комплекса по принципу матричной поликонденсации можно утверждать, что возрастание вязкости водных растворов бинарной смеси по сравнению с отдельными компонентами связано с поликонденсацией смолы на макромолекулах ЛС.

Отмечено существенное различие в поведении ПК на основе высокомолекулярной (ВФ) и низкомолекулярной (НФ) фракций ЛС, полученных путем объединения выделенных методом дробного осаждения фракций (табл. 1.3) [78]. Средние молекулярные массы образцов, определенные в соответствии с [79], нефракционированного ЛС составляют 30175, его ВФ – 55 400 и НФ – 4600. Содержание НФ в исследуемом образце – 30 %.

Обращают на себя внимание гораздо более высокие величины вязкости комплекса на основе высокомолекулярной фракции ЛС по сравнению с исходным ЛС и его НФ (табл. 1.3).

Таблица 1.3. Зависимость эффективной вязкости (Па·с) водных растворов лигносульфоната, карбомидоформальдегидной смолы и их смесей от времени хранения

Система	Время хранения, ч					
	4	8	12	24	48	72
ЛС	12,3	12,3	12,5	12,3	12,3	12,3
КФС	24,6	24,6	24,8	29,0	35,5	42,1
ЛС-КФС	38,0	38,2	42,5	46,4	63,9	74,0
ВФ ЛС-КФС	45,4	48,2	54,6	63,8	76,5	87,1
НФ ЛС-КФС	26,2	26,4	26,7	28,8	37,5	44,2

Резкое увеличение вязкости комплекса на основе ВФ ЛС обусловлено тем, что процесс поликонденсации олигомерной КФС, связанной с длинными цепочками полимера, ускоряется вследствие изменения пространственного расположения олигомеров. Наличие в смеси в качестве матрицы ВФ ЛС облегчает процесс образования высокомолекулярных пространственно-сшитых структур. Участвуя в образовании водородных связей с функциональными группами высокомолекулярных фракций, соединения малой молекулярной массы способствуют стабилизации мелкодисперсного коллоида. Такой тип структуры коллоидного раствора обеспечивает более высокую подвижность ее отдельных элементов и, соответственно, понижение вязкости [80].

Для выяснения характера взаимодействия между функциональными группами полимеров проведен сравнительный анализ ИК спектров образцов ЛС, КФС, а также комплексов, полученных на их основе при обычной, повышенной температурах и при различных значениях pH [77]. В составе ЛС содержится значительное количество реакционноспособных группировок (спиртовых, фенольных, эфирных, альдегидных и сульфогрупп), которые могут принимать участие в комплексообразовании и полосы поглощения которых находятся в близких областях спектра ($1050\text{--}1420\text{ см}^{-1}$) [81, 82]. Различная чувствительность указанных групп к изменениям pH среды дает возможность провести их идентификацию.

При переходе от pH исходного ЛС (pH 4,5) в область как более низких (pH 2,0), так и более высоких значений (pH 7,5 и 9,0) обнаружено смещение полос поглощения частотой 1050 , 1220 и 1420 см^{-1} в коротковолновую часть спектра, что дает основание отнести их к колебаниям сульфогрупп, поскольку последние обладают наибольшей чувствительностью к колебаниям pH среды. Полосы поглощения частотой 1550 и 1650 см^{-1} в спектре КФС характерны для первичных и вторичных амидов [83]. При смешивании водных растворов компонентов при комнатной температуре происходит взаимодействие между сульфогруппами ЛС и амидными

группами МФС, о чем свидетельствует смещение полос поглощения 1550, 1650, 1420 см^{-1} при сравнении спектров смеси водных растворов (предполагаемого комплекса) и механической смеси. Последняя приготовлена таким образом, чтобы исключить взаимодействие компонентов; при этом соблюдается условие одинакового содержания полимеров в механической смеси и в комплексе. Обнаружено, что сдвиг указанных полос поглощения наблюдается только для ПК, полученного в кислой среде (рН 2,0 и 4,5).

Вывод об участии сульфогрупп ЛС в реакции комплексобразования с КФС подтвержден результатами химического анализа на содержание свободных сульфогрупп: в поликомплексе на основе ЛС в кислой среде (рН 2,0 и 4,5) их количество уменьшается в 1,3–1,4 раза по сравнению с образцами исходного ЛС, а для поликомплексов с рН 7,5 и 9,0 – не меняется. Термическая обработка исследуемого ПК приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения, отнесенных к колебаниям амидных групп КФС и сульфогрупп ЛС (табл. 1.4).

Таблица 1.4. Относительная оптическая плотность полос поглощения ИК спектров полимерного комплекса ЛС–КФС при различных температурах

Частота, см^{-1}	Температура, $^{\circ}\text{C}$			
	20	60	100	150
1040	0,173	0,167	0,136	0,133
1230	0,273	0,272	0,226	0,226
1420	0,500	0,423	0,405	0,403
1535	0,238	0,137	0,124	0,127
1625	0,255	0,150	0,137	0,135

Результаты химического анализа термообработанных образцов ЛС с различными значениями рН и поликомплексов ЛС–КФС показали, что термообработка образцов поликомплекса на основе ЛС с рН 4,5 приводит к уменьшению содержания сульфогрупп в 1,5–2,0 раза. После термообра-

ботки образцов смеси компонентов (рН 7,5) зафиксировано выделение свободного основания (5–7 % от массы смеси исходных компонентов).

Данные, полученные с помощью ИК спектроскопии и химического анализа, свидетельствуют о том, что при обычной температуре в водных растворах за счет водородных связей осуществляется взаимодействие между амидными группами КФС и сульфогруппами ЛС. Термическая обработка комплекса приводит к образованию нерастворимого продукта, где компоненты связаны ковалентными связями. Результаты ИК спектроскопии свидетельствуют об участии наряду с сульфогруппами карбонильных групп ЛС в реакции комплексообразования с КФС. Принципиальная возможность таких реакций обсуждается в [84, 85].

Анализ и достаточно подробное обсуждение результатов исследований системы на основе ЛС и КФС как примера реакции образования ПК матричного типа позволяют сделать следующее заключение о механизме комплексообразования в рассматриваемой системе. В водном растворе в слабокислой среде (рН около 4,5) при обычной температуре наблюдается взаимодействие между функциональными группами ЛС и КФС посредством образования водородных связей. В образование ПК со стороны ЛС основной вклад вносит его высокомолекулярная фракция. При обычной температуре и рН 4,5–5,0 полимерный комплекс находится в водорастворимой форме в течение 5–6 сут. Увеличение интервала времени хранения комплекса, повышение температуры или понижение рН до 2,0–3,0, с одной стороны, способствует образованию прочных связей ковалентного характера между компонентами комплекса, а с другой – ускоряет процесс поликонденсации КФС. Результатом является образование нерастворимого продукта матричной поликонденсации [77].

Таким образом, можно сделать вывод о вполне сформированном научном направлении, связанном с развитием представлений о природе, характере и структуре макромо-

лекулярных соединений, их поведении в водных растворах и взаимодействии друг с другом. Продукты взаимодействия водорастворимых полимеров – полимерные комплексы, описанные к настоящему времени в литературе, образованные неионогенными полимерами, ПЭ, полимерами, ПАВ, олигомерами за счет кооперативных электростатических и гидрофобных взаимодействий, водородных связей между функциональными группами, представляют собой новые соединения, обладающие отличными от свойств исходных компонентов характеристиками. Зависимость свойств конечного продукта от природы, структуры исходных компонентов и условий проведения реакции комплексообразования позволяет получать соединения с заранее заданными свойствами и существенно расширять область применения полимеров. Известен синергизм структурообразующего действия полимерных комплексов на основе поликарбоновых, лигносульфонowych кислот, полиакриламида, используемых для предотвращения ветровой и водной эрозии почв; флокулирующего и коагулирующего действия полиакриламидных соединений в отношении коллоидных дисперсий и т. д. [86–89]. Эффективность сорбентов и матриц для иммобилизации ферментов и лекарств выше, а функциональные свойства биосовместимых покрытий для медицинских материалов лучше по сравнению с известными полимерами в индивидуальном состоянии, в том числе с теми, которые являются компонентами комплексов [90–92].

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вопрос о влиянии низкомолекулярных электролитов на процессы комплексообразования и свойства полимерных комплексов является особенно важным при обсуждении их применения. Актуальна оценка возможности использования полимерных комплексов (ПК) для регулирования свойств солевых дисперсных систем. Практически любая реальная система содержит низкомолекулярные соли, что следует учитывать при исследовании процессов комплексообразования и использовании полимерных комплексов. Однако в некоторых случаях речь идет о насыщенных солевых средах, например в технологиях производства минеральных удобрений. Процессы обогащения минеральных руд включают разделение фаз, флотацию, флокуляцию, обезвоживание, структурообразование готового продукта для перевода в гранулированную форму, обеспыливание и ряд других технологических операций. Практически на каждой стадии используются специальные реагенты – полимеры, поверхностно-активные вещества (ПАВ), олигомерные соединения и т. д. [93–96]. Применение композиций взамен индивидуальных компонентов с целью увеличения эффективности их действия – один из немногих доступных способов интенсификации технологических процессов.

Как было показано выше, в водных растворах полимеры образуют обратимые комплексы за счет кооперативного электростатического взаимодействия противоположно заряженных групп полиэлектролитов (ПЭ), водородных связей

между функциональными группами неионогенных полимеров, гидрофобных взаимодействий неполярных звеньев полимеров и ПАВ, а также вследствие суммарного вклада различного типа связей. Обратимость ПК означает возможность его разрушения и восстановления в растворе при изменении внешних условий (рН, ионной силы, температуры). Введение в сформировавшуюся комплексную систему низкомолекулярного электролита снижает устойчивость ПК и может привести к их разрушению в связи с экранированием ионогенных групп макромолекул противоионами и вследствие конформационной перестройки макромолекул. В данном случае влияние электролита оценивается с точки зрения изменения состояния сформированного ПК. Обсуждению таких систем посвящена третья глава данной работы.

Принципиального иного подхода требует изучение ПК, в которых взаимодействие компонентов происходит в присутствии солей, т. е. когда электролит оказывает влияние на свойства исходных компонентов и в солевом растворе взаимодействие происходит между измененными формами полимеров. Такого рода системы в литературе практически не описаны и требуют специальных научных исследований.

В данном разделе рассматриваются результаты исследований комплексообразования полимеров в присутствии низкомолекулярных электролитов, в том числе при высоких концентрациях солей. Кроме того, рассмотрены условия и закономерности формирования систем на основе полимеров и частиц лиофильных коллоидных дисперсий – так называемых полимер-коллоидных комплексов – в аспекте применения полимеров для регулирования процессов флокуляции и стабилизации коллоидных дисперсий в водной и солевой средах.

2.1. Вода и водные растворы электролитов

Известно, что вода является структурированной жидкостью в связи с достаточно строгой фиксацией ориентированных диполей воды. Если один из них дезориентируется, то другие перестраиваются таким образом, что среднее чис-

ло ориентированных диполей остается постоянным [97, 98]. Теоретические исследования и численное моделирование структуры воды в последние годы привели к значительному прогрессу в понимании ориентационной зарядовой модели последней, в которой молекула воды представляется как жесткая конфигурация зарядов. Потенциал взаимодействия двух молекул складывается из электростатического взаимодействия эффективных зарядов и центрального потенциала, действующего между двумя атомами кислорода.

Присутствие электролитов в воде приводит к изменению структуры воды, причем это влияние зависит от природы иона. Под влиянием поля диполей анионы, находящиеся в жидкости, притягиваются к положительным полюсам диполей. Связь анионов с диполями оказывается достаточно сильной, однако заряд аниона превышает заряды диполей, и в связи с этим один анион может ориентировать на себя несколько молекул воды. Катионы, присутствующие в воде, экранируют заряд уже гидратированных анионов, т. е. анионов, окруженных молекулами воды, в которых атомы кислорода обращены наружу. Происходит перестройка структуры воды, переориентация диполей [99–101]. При добавлении в раствор электролита соединений, содержащих неполярные радикалы (например, ПАВ или полимера), происходит взаимодействие сольватных оболочек гидратированных ионов и водных «областей», сформировавшихся около углеводородных групп. Взаимодействие выражается в том, что молекулы воды, ориентированные вокруг гидратированных ионов, одновременно участвуют в образовании водной структуры вблизи неполярных радикалов. Это приводит к уменьшению энтропии и увеличению свободной энергии клатратной структуры воды вокруг углеводородных групп, и термодинамическая выгодность гидрофобных взаимодействий возрастает. Присутствие электролитов в воде, таким образом, повышает стабильность систем, образованных гидрофобными взаимодействиями – мицелл ПАВ, ассоциатов полимер–ПАВ, комплексов полимеров [102, 103].

Практически все межфазные поверхности обладают разностью потенциалов, которая обусловлена особым распределением заряженных частиц на поверхности или полем, возникающим за счет постоянных или индуцированных диполей. Эта разность электрических потенциалов приводит к перераспределению заряда в примыкающей фазе и образованию двойного электрического слоя. В случае водных дисперсий (где частицы дисперсной фазы имеют заряд), растворов ПЭ, ионогенных ПАВ следствием введения низкомолекулярного электролита является увеличение концентрации катионов или анионов и сжатие диффузной части двойного электрического слоя поверхности. В результате часть противоионов переходит в плотный штерновский слой, т. е. происходит понижение эффективной степени диссоциации ионогенных групп и уменьшение электростатического отталкивания между частицами, молекулами, макромолекулами. Как следствие, снижается агрегативная устойчивость частиц дисперсной фазы, иначе говоря, присутствие электролита в дисперсионной среде способствует агрегации частиц. Макромолекулы ПЭ в растворах электролитов приобретают более компактное конформационное состояние, увеличивается тенденция молекул ПАВ к мицеллообразованию и т. д. [104, 105].

При обсуждении вопросов растворения полимеров в воде и растворах электролитов, мицеллообразования ПАВ или комплексообразования полимеров следует подчеркнуть сложность оценки взаимного влияния факторов, «накладывающихся» друг на друга, – изменения структуры воды и экранирования зарядов в двойном электрическом слое вокруг мицелл, макромолекул, ассоциатов (комплексов). В связи с этим необходимо принимать во внимание несколько субъективные подходы многих авторов к трактовке полученных экспериментальных данных и объяснению происходящих процессов.

2.2. Особенности формирования полиэлектролитных комплексов в растворах низкомолекулярных солей

В данном параграфе приведены результаты исследования комплексообразования в растворах низкомолекулярных солей ПЭ, относящихся к ряду полиакриламидных соединений, имеющих близкое химическое строение и молекулярную массу и отличающихся друг от друга знаком и плотностью заряда полимерных цепей. Соединения этого ряда в настоящее время являются наиболее широко применяемыми флокулянтами, что обусловлено их высокой эффективностью и хорошей совместимостью в отношении различных дисперсных систем, в том числе и солевых, что предполагает отсутствие «эффекта высаливания», характерного для полимеров в присутствии солей, высокую агрегативную устойчивость.

Известно, что макромолекулы в растворе представляют собой рыхлые клубки, в которых может содержаться 90–95 % растворителя. Клубки макромолекул, перемещаясь в потоке, вращаются вместе с включенным в них растворителем, так что при рассмотрении процесса течения их можно принять условно непроницаемыми для растворителя [106]. В этом случае принято говорить об эффективном объеме макромолекулы вместе с включенным в них растворителем.

Расчет эффективных размеров клубков макромолекул полимеров можно произвести в соответствии с [107]:

$$V_{\text{эф}} = \frac{0,74\eta M}{[(2,5 + \eta)c N_A]}, \quad (2.1)$$

где $V_{\text{эф}}$ – эффективный объем макромолекулы в растворе; η – удельная вязкость раствора; c – массово-объемная концентрация полиэлектролита (г/дм^3); M – молекулярная масса; N_A – число Авогадро.

Расчет эффективных размеров клубков макромолекул полимеров в водных и солевых растворах (концентрация хлорида калия 0,5 %) и степени изменения данного показателя при переходе от водных растворов к солевым (отношение значений эффективного объема в дистиллированной воде

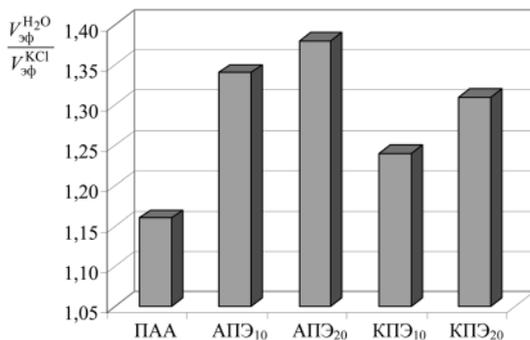


Рис. 2.1. Степень изменения эффективного объема макромолекул полиакриламида, анионного и катионного полиэлектролитов при переходе от водного раствора к солевому. Содержание ионогенных групп в полиэлектролитах: АПЭ₁₀, КПЭ₁₀ – 10 %; АПЭ₂₀, КПЭ₂₀ – 20 %

и растворе хлорида калия концентрацией 0,5 %) показал, что макромолекулы неионогенного полимера в меньшей степени глобулизируются в присутствии соли по сравнению с ПЭ (рис. 2.1) и в итоге в солевой среде с концентрацией соли более 0,5 % размеры глобул неионогенного полимера и ПЭ с близкой молекулярной массой оказываются приблизительно одинаковыми [108].

В связи с тем, что степень полимеризации сополимеров акриламида различного состава остается неизменной, уменьшение размеров макромолекул ПЭ в солевой среде обусловлено конформационным переходом от полимерного клубка к глобуле.

В соответствии с представлениями автора [106], ядро глобулы окружено своего рода «опушкой», содержащей отталкивающиеся друг от друга заряженные звенья. Размер «опушки» определяется числом гидрофильных звеньев в макромолекуле сополимера. Одинаковый по знаку заряд групп «опушки» не дает возможности макромолекулам взаимодействовать друг с другом. Если эти группы имеют противоположные заряды, например когда в растворе одновременно присутствуют катионные и анионные сополимеры

акриламида, их взаимодействие возможно, несмотря на экранирование противоионами в связи с более высокой плотностью заряда по сравнению с низкомолекулярными ионами.

В концентрированных растворах соли (хлориде калия, 25 %) КПЭ и АПЭ из ряда полиакриламидных соединений взаимодействуют между собой, что было показано методом ИК спектроскопии [109]. Для идентификации полос поглощения исследованы образцы анионных и катионных сополимеров акриламида аналогичного строения с близкой молекулярной массой, отличающихся содержанием ионогенных групп (от 10 до 90 %). Результаты исследования спектров и сравнение интенсивностей полос поглощения для ПЭ с различным содержанием ионогенных групп с учетом литературных данных [83, 110] позволили отнести полосы поглощения частотой 1550, 1400 и 1320 см^{-1} к колебаниям карбоксильных групп; полосы поглощения 1600, 1520 см^{-1} и в области 1300–1400 см^{-1} – к колебаниям амидных групп; полосы поглощения в области 860–880 см^{-1} – к колебаниям как карбоксильных, так и амидных групп.

Полосы поглощения в спектрах катионного и анионного сополимеров акриламида находятся в близких областях, что затрудняет их идентификацию при исследовании взаимодействия компонентов и делает некорректным сравнение спектров индивидуальных компонентов и продуктов их взаимодействия (комплексов). В связи с этим в [109] использован метод сравнения системы, в которой компоненты взаимодействуют между собой, образуя комплексы, и механической смеси, в которой взаимодействие компонентов исключается. Как следует из рис. 2.2, спектры механической смеси (1) и комплекса (2) катионного и анионного сополимеров акриламида отличаются в области поглощения 1400–1460 см^{-1} ; интенсивность полос поглощения 1670 и 1610 см^{-1} выше в спектре комплекса; кроме того, в последнем отсутствует полоса поглощения 873 см^{-1} .

Учитывая одинаковое содержание полимеров в образцах, можно утверждать, что различие в спектрах обусловлено

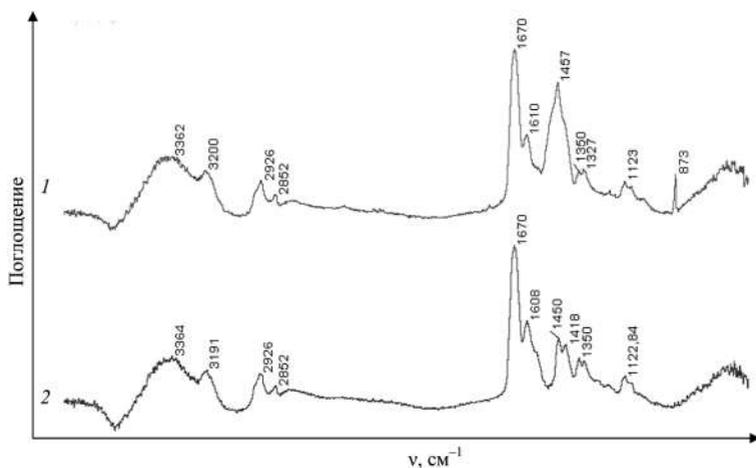


Рис. 2.2. ИК спектры смесей катионного и анионного сополимеров акриламида: 1 – механическая смесь; 2 – смесь солевых растворов полиэлектролитов

наличием взаимодействия между карбоксильными и амидными группами ПЭ. Полученные данные дают основание предположить, что в солевой среде с высокой ионной силой противоположно заряженные компоненты взаимодействуют друг с другом с образованием ПК.

Взаимодействие ПЭ в растворах, содержащих низкомолекулярный электролит (хлорид калия, 25 %), подтверждено результатами вискозиметрии. В экспериментах использовали сополимеры акриламида с противоположным зарядом и одинаковым количеством ионогенных групп; концентрация солевых растворов ПЭ подобрана таким образом, чтобы значения вязкости растворов индивидуальных компонентов были близки. Как видно из рис. 2.3, вязкость смеси во всех исследуемых случаях превышает вязкость индивидуальных компонентов, что обусловлено взаимодействием ПЭ, ассоциацией глобулизованных макромолекул и образованием комплекса.

Впервые установленный факт взаимодействия ПЭ с противоположным зарядом макромолекул в концентрированном

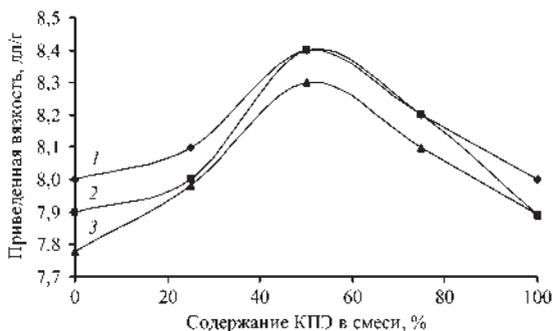


Рис. 2.3. Вязкость смесей растворов анионного и катионного сополимеров акриламида в солевом растворе (хлориде калия, 25 %) в зависимости от количества добавленного катионного полиэлектролита к анионному:

1 – АПЭ₁₀ + КПЭ₁₀; 2 – АПЭ₂₀ + КПЭ₂₀; 3 – АПЭ₃₀ + КПЭ₃₀

солевом растворе (концентрация соли 25 %), по-видимому, распространяется и на процессы взаимодействия между ПЭ, адсорбированными на поверхности частиц дисперсной фазы. В следующем параграфе обсуждаются вопросы адсорбционного взаимодействия макромолекул полимеров с коллоидными частицами.

2.3. Образование и свойства полимер-коллоидных комплексов в водной и солевой средах

Традиционный подход к вопросам взаимодействия полимеров с частицами лиофильных коллоидных дисперсий, разрабатываемый на протяжении последних десятилетий, основан на изучении фазового состояния продуктов таких реакций. При использовании данного подхода, имеющего большое практическое значение в связи с тем, что он составляет научную основу многих технологических процессов, в первую очередь флокуляции и стабилизации дисперсных систем, уделяется недостаточно внимания механизму адсорбционного взаимодействия макромолекул полимеров с коллоидными частицами на уровне реакций между звеньями полимерной цепи с поверхностными функциональными группами частиц дисперсной фазы.

Адсорбционное взаимодействие полимеров с поверхностью коллоидных частиц можно рассматривать как процесс, приводящий к перераспределению межмолекулярных связей в системе [111, 112]. В зависимости от химических свойств полимера, сродства его к поверхности дисперсной фазы и к растворителю, концентрации полимера, условий адсорбции число контактов с поверхностью будет различным, следовательно, свойства поверхностного слоя полимера также будут отличаться.

Авторы ряда работ [111–113] предлагают разграничивать понятия об адсорбционном и граничном слое макромолекул. Адсорбционным является тот слой макромолекул на поверхности, в котором часть сегментов полимерных цепей находится во взаимодействии с поверхностью и толщина которого определяется конформацией адсорбированных молекул. При переходе к более сложным системам, в которых имеет место полимолекулярная адсорбция или адсорбция на поверхности не отдельных макромолекул, а их агрегатов, такое определение становится неточным, так как с поверхностью оказываются связанными не только молекулы полимера, имеющие непосредственные контакты с поверхностью. В этом случае адсорбционный слой корректнее называть граничным слоем макромолекул.

Адсорбционное взаимодействие полимера с поверхностью твердой фазы оказывает влияние на молекулярную подвижность полимерных цепей в граничных слоях. При обсуждении вопроса о конформациях макромолекул в граничном слое следует иметь в виду, что их изменения могут быть обусловлены как взаимодействием с поверхностью, сопровождающимся изменением энтальпии, так и энтропийным фактором, вследствие которого молекула вблизи границы раздела не может принять такого же числа конформаций, как в объеме раствора [114]. Изменение молекулярной подвижности связано с уменьшением гибкости цепи в граничном слое вследствие конформационных ограничений, накладываемых геометрией поверхности. При этом не столь важ-

но, вызвано ли изменение конформаций только наличием поверхности или некоторой степенью связывания молекул с поверхностью. Последний фактор, весьма существенный с точки зрения прочности адсорбционной связи, не имеет существенного значения при уменьшении молекулярной подвижности, поскольку эти процессы не связаны с нарушением связей на границе раздела фаз [114, 115]. После установления равновесия и относительного завершения процесса формирования граничного слоя преобладающим становится фактор взаимодействия адсорбированных молекул полимера друг с другом, который дополнительно ограничивает подвижность молекул, входящих в поверхностный слой.

Возникновение молекулярных агрегатов, которое, как показано во многих работах [115–117], начинается уже в разбавленных растворах, приводит к тому, что при изменении концентрации раствора адсорбируемые частицы отличаются друг от друга как по форме, так и по размеру. В соответствии с этим изменяются условия контакта молекул и их агрегатов с поверхностью адсорбента и между собой, следовательно, меняется структура граничного слоя. Введение представлений об агрегации макромолекул в граничном слое, осложненном влиянием поверхности, является необходимым условием дальнейшего развития теории адсорбции полимеров.

При обсуждении вопроса о взаимодействии макромолекул полимеров с поверхностью следует учитывать одновременное возникновение (и разрушение) огромного числа контактов множества функциональных групп полимерной цепи с поверхностью – из тех, которые имеют доступ к последней. Кооперативность взаимодействия с поверхностью, иными словами, сложение большого количества отдельных, пусть и слабых, связей приводит к резкому усилению общего взаимодействия макромолекулы и поверхности коллоидной частицы. В результате кооперативного взаимодействия полимера и частицы образуется полимер-коллоидный комплекс [118]. Взаимодействие макромолекул полимеров и коллоидных частиц в большинстве случаев носит необратимый характер, что обус-

ловлено относительно большим числом контактов макромолекулы с поверхностью, т. е. одновременный разрыв всех связанных с ней звеньев является статистически маловероятным.

При изучении контактных реакций полимеров с поверхностью обычно принимается во внимание два аспекта: время диффузии макромолекул к поверхности частиц и кинетика адсорбции, т. е. время, необходимое для достижения равновесного состояния адсорбированного полимера в поверхностном слое. В достаточно разбавленных дисперсиях первый процесс обычно протекает достаточно быстро и определяет время контакта макромолекул с частицами с момента введения в систему раствора полимера. Время диффузии макромолекул к поверхности частиц зависит от концентрации твердой фазы в дисперсии, молекулярной массы реагента, продолжительности и интенсивности перемешивания системы, состава и свойств дисперсионной среды и т. п.

Установление равновесного состояния адсорбированного полимера в адсорбционном слое протекает медленно и в значительной мере зависит от химической природы полимера и коллоидных частиц, определяющих энергию адсорбции элементарных звеньев на поверхности, качества растворителя, молекулярно-массового распределения полимера и других факторов. Влияние молекулярно-массового распределения полимера обусловлено возможностью перераспределения адсорбированных макромолекул во времени – вытеснением менее крупных молекул более крупными [119]. Экспериментально трудно разделить процессы диффузии макромолекул к поверхности частиц и установления равновесия в адсорбционном слое, так как измеряемые на опыте зависимости величины адсорбции и размер адсорбционных слоев от времени контакта макромолекул с дисперсными частицами в суммарном виде отражают кинетические зависимости как диффузионной, так и равновесной составляющих.

В литературе уделено много внимания вопросам характера взаимодействий полимеров и поверхности различной химической природы [111–115, 118–121]. Авторы ряда работ

считают, что в случае взаимодействия макромолекул не-ионогенного полимера с заряженной поверхностью частиц возможно возникновение индукционных (поляризационных) сил. Под действием заряженной поверхности электронные облака неполярных в целом макромолекул ориентируются в сторону положительного заряда. неполярная молекула становится полярной, и молекулы начинают притягиваться друг к другу, только намного слабее, чем полярные молекулы. Притяжение постоянного и наведенного диполей обычно слабое, поскольку поляризуемость молекул большинства веществ невелика. Оно действует только на очень малых расстояниях, но может возникать в случае взаимодействия между неионогенным полимером и заряженной поверхностью.

Между неполярными молекулами теоретически также может возникнуть притяжение. Электроны, которые находятся в постоянном движении, на миг могут оказаться сосредоточенными с одной стороны молекулы, т. е. неполярная частица станет полярной. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, и между ними устанавливаются кратковременные связи. Энергия взаимодействия между неполярными молекулами есть средний результат взаимодействия всевозможных мгновенных диполей с дипольными моментами, которые они наводят в соседних молекулах благодаря индукции.

Вклад электростатической составляющей в процесс взаимодействия ПЭ с поверхностью, также имеющей заряд, является преобладающим по сравнению с другими типами взаимодействий. Авторами [115] в результате исследования влияния плотности заряда макромолекул гидролизованных полиакриламидов (ПАА) и поверхностного заряда частиц дисперсной фазы (оксида трехвалентного железа) на степень взаимодействия установлено, что с ростом плотности заряда увеличивается электростатическое отталкивание полимерных сегментов и при низкой плотности поверхностного заряда отталкивание заряженных функциональных групп в полимерной цепи может превысить электростатическое притя-

жение к заряженной поверхности коллоидных частиц. Результаты изучения взаимодействия КПЭ (сополимера акриламида и четвертичных аммониевых солей алкилакрилатов) в зависимости от величины заряда с поверхностью целлюлозы показали [113], что в случае сильнозаряженного ПЭ преобладает электростатическое отталкивание макромолекул, препятствующее адсорбции на поверхности частиц.

Методом капиллярной электрокинетики показано [117], что адсорбция КПЭ на основе сополимеров акриламида на кварце приводит к частичной или полной нейтрализации отрицательного заряда поверхности и к перезарядке последней при дальнейшем увеличении концентрации полимера. На первой стадии происходит электростатическая адсорбция катионных групп ПЭ на отрицательно заряженных диссоциированных силанольных группах кварца. Последующая адсорбция, возможно, связана с образованием водородных связей между протонированными атомами азота ПЭ и кислородом недиссоциированных силанольных групп. Результаты исследования десорбции ПЭ промывкой капилляра фоновым раствором при высоких давлениях (до 300 атм) в течение нескольких часов показали, что адсорбция практически необратима. Проведена оценка толщины адсорбционного слоя полимера по уравнению Гуи путем сравнения потенциалов чистого кварца и адсорбционного слоя полимера после установления равновесного значения. В результате исследования деформации адсорбционного слоя в широком интервале давлений (от 2 до 40 атм) обнаружено незначительное увеличение измеряемого потенциала, что свидетельствует о высокой плотности структуры адсорбционного слоя [116].

Адсорбция ПЭ на основе полиакриламидных соединений различного типа на поверхности коллоидных частиц с различным зарядом поверхности резко возрастает при достижении концентрации ПЭ выше некоторого критического уровня; в результате лавинообразной адсорбции поликатионов происходит инверсия знака электрокинетического потенциала с отрицательного на положительный [118, 120]. Степень адсорб-

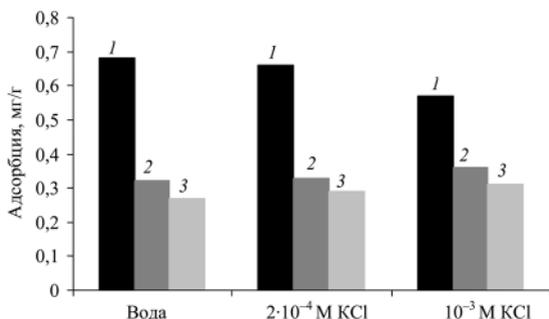


Рис. 2.4. Адсорбция катионного, анионного полиэлектролитов и полиакриламида частицами дисперсии каолина в воде: 1 – КПЭ₁₀; 2 – АПЭ₁₀; 3 – ПАА

ции КПЭ с количеством ионогенных групп 10 % (КПЭ₁₀), на каолине из растворов, содержащих хлорид калия, уменьшается по сравнению с адсорбцией из водных растворов (рис. 2.4), что связано с изменением параметров двойного электрического слоя частиц и конкуренцией между ионами соли и заряженными сегментами макромолекул ПЭ.

Влияние соли в системе иным образом сказывается на адсорбции АПЭ (содержание анионных групп 10 %, АПЭ₁₀) и неионогенного полимера (ПАА). При переходе от водных растворов к солевым адсорбция АПЭ практически не меняется, а в случае неионогенного ПАА наблюдается ее увеличение [121, 122].

При взаимодействии ионогенных сополимеров акриламида с частицами каолина в солевой среде дополнительный вклад, положительный или отрицательный в зависимости от соотношения знака заряда макромолекул и поверхности, в прочность адсорбционной связи вносят электростатические силы. В случае КПЭ величина адсорбции выше по сравнению с неионогенным и анионным полимерами соответственно (рис. 2.5), что может быть обусловлено дополнительным электростатическим взаимодействием катионных макромолекул с отрицательно заряженной поверхностью глинистых частиц и увеличением адсорбции.

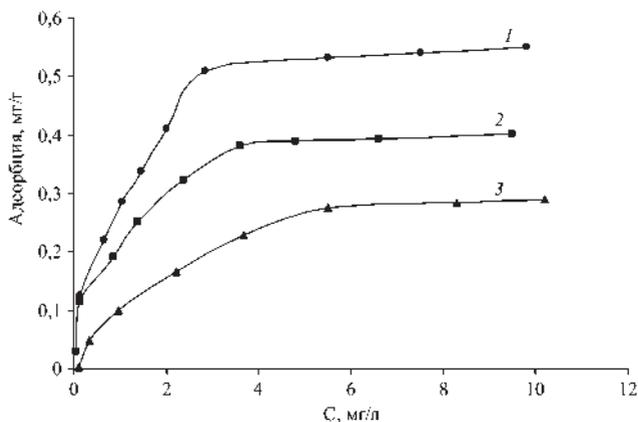


Рис. 2.5. Изотермы адсорбции катионного, анионного полиэлектролитов и полиакриламида частицами дисперсии каолина в солевом растворе (хлорида калия, 10^{-3} М): 1 – КРЭ₁₀; 2 – ПАА; 3 – АРЭ₁₀

Взаимодействие неионогенного ПА с поверхностью частиц дисперсной фазы можно отнести за счет энтропийного фактора. Как обсуждалось выше, одной из причин адсорбции полимеров при любом химическом строении полимера является обеднение конформационного набора макромолекул вблизи границы раздела и изменение молекулярной подвижности, связанное с уменьшением гибкости цепи в граничном слое [123].

Оценка постоянных K и n в уравнении Фрейндлиха для неионогенного, катионного и анионного полимеров в растворе хлорида калия (концентрация 0,5 %), рассчитанных по аналогии с водными системами на основании результатов исследований адсорбции полимеров с использованием нелинейного регрессионного анализа [123, 124]:

$$A = K C_p^n, \quad (2.2)$$

где A – количество адсорбированного полимера, мг/г дисперсной фазы; C_p – равновесная концентрация полимера в растворе, мг/л; K – константа, соответствующая адсорбции

при равновесной концентрации адсорбтива 1 моль/л; $1/n$ – показатель, характеризующий степень приближения изотермы адсорбции к прямой, подтверждает различие формы изотерм адсорбции для КПЭ (табл. 2.1). Большие значения n свидетельствуют о более высокой степени заполнения поверхности частиц, что связано с ростом числа контактов каждой отдельно взятой макромолекулы, взаимодействующей с поверхностью не только за счет дисперсионных сил, но и благодаря электростатическим силам [121, 124].

Таблица 2.1. Значения констант в уравнении Фрейндлиха для полимеров различного типа

Тип полимера	K	1/n
Неионогенный	0,138	0,603
Катионный	0,140	0,858
Анионный	0,079	0,619

Как обсуждалось выше, в солевой среде заряженные центры поверхности глинистых частиц и ионогенные группы макромолекул ПЭ экранированы ионами электролита. На первом этапе макромолекулы полимера взаимодействуют с коллоидными частицами благодаря силам дисперсионного характера. Затем при сближении более выгодным становится электростатическое взаимодействие между противоположно заряженными функциональными группами ПЭ и группами поверхности по сравнению с более слабыми их взаимодействиями с ионами низкомолекулярной соли. В результате электростатического взаимодействия происходит адсорбция полиэлектролитов на поверхности глинистых частиц и образуется полимер-коллоидный комплекс. При взаимодействии ПЭ и коллоидной частицы в растворе хлорида калия (концентрация 0,5 %) возможно изменение электрокинетического потенциала частиц с ростом количества сополимера (рис. 2.6).

Методом ИК спектроскопии показано взаимодействие КПЭ (содержание ионогенных групп 20 %) и глинистых частиц

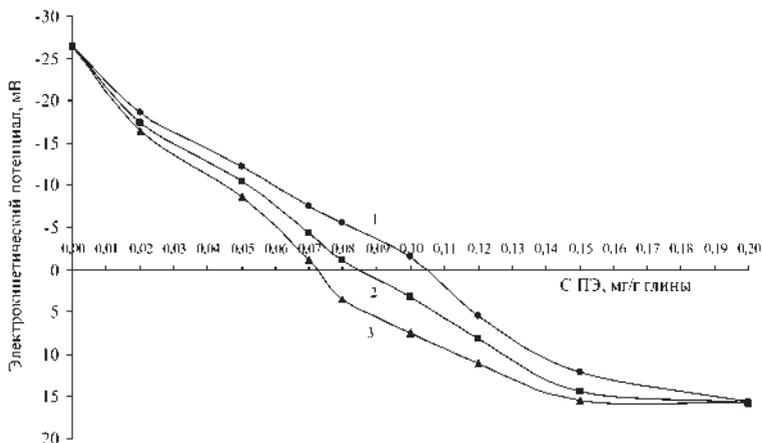


Рис. 2.6. Электрокинетический потенциал глинисто-солевой дисперсии (хлорида калия, 0,5 %) в зависимости от количества введенного в систему катионного полиэлектролита (С), содержащего 10 (1), 20 (2) и 30 % (3) ионогенных групп

в концентрированных солевых растворах (концентрация соли 25 %). Для сравнения спектров исходной глины и глины, обработанной КПЭ, средствами программного обеспечения OMNISC произведена обработка соответствующих спектров [125]. Анализ разностного спектра показал изменение положения полосы поглощения 1484 см^{-1} (сдвиг до 1492 см^{-1}) и интенсивности полос поглощения 1620 и 1492 см^{-1} , что свидетельствует о взаимодействии функциональных групп $(-\text{NH}_3)^+$ с поверхностью глины. При малом заполнении поверхности в спектре глины проявляется полоса поглощения в области $3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. С ростом заполнения поверхности увеличивается интенсивность полосы поглощения 3340 см^{-1} . Наличие данной полосы поглощения в разностном спектре свидетельствует об адсорбции КПЭ на поверхности глины, причем фактор электростатического взаимодействия противоположно заряженных макромолекул является существенным с точки зрения прочности адсорбционной связи.

Особенностью взаимодействия полимеров и коллоидных частиц является невысокая кооперативность в отличие

от интерполимерных реакций между линейными комплементарными макромолекулами. Если во втором случае изменение степени превращения θ от минимального до максимального значений происходит в сравнительно узком интервале значений рН, то в полимер-коллоидных реакциях она возрастает при изменении рН в широких пределах. Низкая кооперативность полимер-коллоидных реакций ПЭ и частиц лиофильных коллоидных дисперсий обусловлена различием в конформации коллоидных частиц и линейных ПЭ [126]. Частицы дисперсной фазы обычно представляют собой компактные образования, форма и размеры которых не зависят от условий проведения реакции. Другой компонент реакции – полиэлектролит – имеет постоянно меняющиеся форму и размеры макромолекул: в воде – развернутую конформацию, в присутствии электролита – состояние набухшего клубка, а в концентрированной солевой среде макромолекулы глобулизованы. Такого рода конформационная нестабильность препятствует образованию протяженных последовательных связей между звеньями полимерной цепи и поверхностными группами коллоидной частицы [127].

При низкой концентрации ПЭ происходит преимущественно электростатическая адсорбция заряженных сегментов макромолекул на противоположно заряженной поверхности. После этого (или одновременно) начинается адсорбция молекул полимера из раствора на поверхности частиц, уже покрытой слоем адсорбированных макромолекул, за счет сил молекулярного и гидрофобного притяжения. Их конкуренция с нарастающими в ходе дальнейшей адсорбции молекул ПЭ силами электростатического отталкивания определяет завершение адсорбции и образование равновесного с раствором граничного слоя. При высокой концентрации ПЭ в растворе адсорбция ограничена ввиду электростатического отталкивания положительно заряженными молекулами, адсорбированными на поверхности и в растворе.

Кинетика формирования граничного слоя не лимитируется процессом диффузии ПЭ к поверхности и, вероятнее всего,

определяется временем перестройки макромолекул в адсорбционном слое, что свидетельствует о значительной роли конформационного фактора в процессе адсорбции полимеров [128–130]. Результаты исследования адсорбции ПЭ на нейтральной поверхности кварца, т. е. предварительно покрытой слоем КПЭ, позволяют разграничить механизмы адсорбции за счет электростатических сил и за счет молекулярного и гидрофобного взаимодействий. Теория такого рода последовательной адсорбции подтверждена методом компьютерного анализа профиля пузырька воздуха, контактирующего с поверхностью пластинки кремния. Изменение краевого угла смачивания пузырька воздуха во времени авторы объясняют конформационной перестройкой макромолекул, адсорбированных на поверхности. Вопросы влияния конформационного состояния макромолекул полимеров, особенно ПЭ на адсорбцию и, как следствие, флокуляцию частиц дисперсной фазы различной природы, обсуждаются во многих работах [130–133].

Последовательная адсорбция полимеров из раствора соли (хлорид калия, концентрация соли 0,5 %) и формирование второго полимерного слоя на поверхности частиц изучены для различных вариантов сочетания полимеров первого и второго слоев [121]. Степень последовательной адсорбции (отношение массы адсорбированного полимера к его начальной массе) полимеров с противоположными знаками заряда составляет 84 и 89 % соответственно (рис. 2.7). Последовательно введенный в систему неионогенный ПАА взаимодействует с макромолекулами полимера первого слоя благодаря неэлектростатической составляющей межмолекулярного взаимодействия. Степень адсорбции полимера данного типа в случае КПЭ и АПЭ, находящихся в первом слое, примерно одинакова и составляет 62–63 %. Обращает на себя внимание достаточно высокая степень последовательной адсорбции ПЭ, одинаковых по знаку заряда уже адсорбированным на поверхности, что обусловлено существенным вкладом неэлектростатических взаимодействий сегментов макромолекул [134, 135].

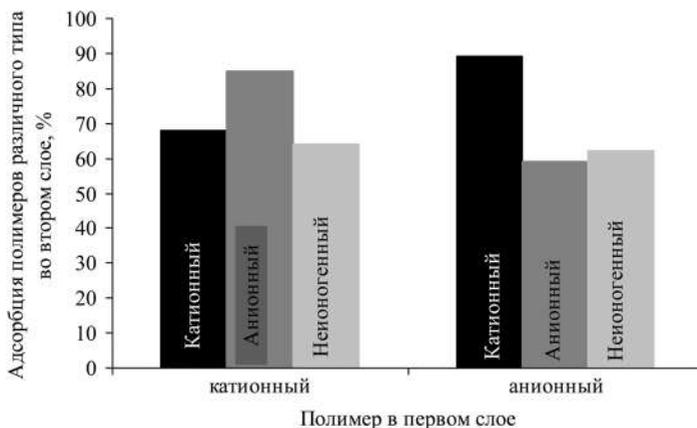


Рис. 2.7. Последовательная адсорбция различных типов полимеров в зависимости от природы слоя первичной адсорбции (хлорид калия, 0,5 %)

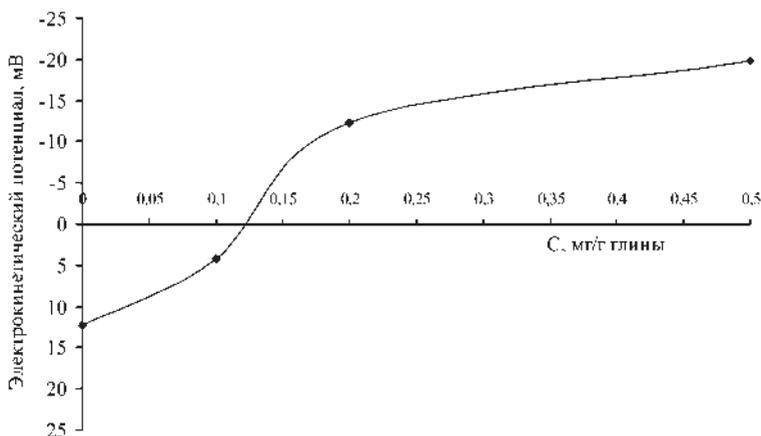


Рис. 2.8. Электрокинетический потенциал глинисто-солевой дисперсии (хлорида калия, 0,5 %), обработанного катионным полиэлектролитом, в зависимости от количества последовательно введенного в систему анионного полиэлектролита (С)

Для исследования взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов между собой измеряли ξ -потенциал глины, предварительно обработанной КПЭ в количестве 0,15 мг/г дисперсной фазы, после введения АПЭ (рис. 2.8).

При малых дозах анионного компонента (около 0,1 мг/г дисперсной фазы) знак ξ -потенциала меняется на противоположный. Дальнейшее увеличение количества полимера вызывает флокуляцию дисперсной фазы.

Полимер-коллоидные комплексы, представляющие собой продукт взаимодействия макромолекул полимера и коллоидных частиц, в результате которого исходные компоненты системы теряют исходные свойства и приобретают новые, на следующей стадии контактируют друг с другом, причем контакт осуществляется через адсорбированные слои полимеров. Результатом контактного взаимодействия полимер-коллоидных комплексов друг с другом может быть изменение агрегатного состояния системы – флокуляция или стабилизация.

Использованный подход к описанию реакций ПЭ с лиофильными коллоидными дисперсиями позволяет по-новому рассмотреть процессы флокуляции и стабилизации дисперсных систем ПЭ и является теоретической основой для выбора и оценки эффективности полимерных флокулянтов и стабилизаторов дисперсных систем.

Рассмотрим следующую стадию процесса, которая имеет решающее значение для флокуляции или стабилизации дисперсных систем, – взаимодействие сформировавшихся полимер-коллоидных частиц друг с другом через адсорбированные граничные слои.

2.4. Флокуляция глинисто-солевых дисперсий полиакриламидными соединениями и полимерными комплексами на их основе

В последние десятилетия вопросы влияния полимеров на агрегативную устойчивость лиофильных коллоидных дисперсий вызывают особый интерес и, фактически, представляют собой новое направление на стыке коллоидной химии и физико-химии полимеров. Все возрастающий интерес к этой проблеме обусловлен ее исключительной важностью

как в фундаментальных областях науки для создания теории устойчивости дисперсных систем, так и в развитии прогрессивных технологий, основанных на использовании синтетических полимеров в качестве эффективных флокулянтов и стабилизаторов.

Проблеме флокуляции и стабилизации дисперсных систем полимерами посвящено большое количество обзоров и монографий [86–89, 116, 128, 136–139], в которых подробно обсуждаются результаты исследования влияния водорастворимых полимеров различного химического строения на агрегативную устойчивость коллоидных дисперсий. Традиционный подход к описанию флокуляции коллоидных дисперсий линейными макромолекулами в соответствии с теорией «мостикообразования» основан на том, что при введении полимера в дисперсию макромолекулы адсорбируются на поверхности разных частиц дисперсной фазы. Образующиеся в результате крупные агрегаты частиц – флокулы – имеют большую массу и, вследствие этого, седиментируют, образуя концентрированную фазу.

Флокулы являются достаточно стабильными образованиями, и их состав и строение, как правило, определяются составом смеси полимер–коллоидная дисперсия. В зависимости от pH и ионной силы дисперсионной среды один и тот же линейный полимер может выступать по отношению к коллоидной дисперсии как в роли флокулянта, так и в роли стабилизатора. В рамках теории «мостикообразования» потеря агрегативной устойчивости частиц дисперсной фазы при введении полимера обусловлена образованием полимерных мостиков вследствие адсорбции фрагментов линейных цепей на различных частицах дисперсной фазы. В случаях, когда адсорбция макромолекулы на поверхности двух или более частиц дисперсной фазы маловероятна, например при избытке макромолекул полимера, или когда контурная длина макромолекулы значительно меньше среднего расстояния между коллоидными частицами, полимер играет роль стабилизатора и его введение не сопровождается образованием

концентрированной фазы. В этом случае коллоидная дисперсия остается агрегативно-устойчивой, и полимер выступает в роли стабилизатора дисперсной системы.

Альтернативной гипотезой механизма флокуляции и стабилизации коллоидных дисперсий является «теория нейтрализации заряда», согласно которой адсорбция линейных заряженных макромолекул на поверхности противоположно заряженной коллоидной частицы сопровождается эффективным уменьшением заряда последней, и в точке нулевого заряда коллоидная дисперсия теряет агрегативную устойчивость. В этом случае адсорбция заряженных макромолекул на поверхности коллоидных частиц обусловлена протеканием реакций ионного обмена между ионизованными звеньями макромолекул полимеров и поверхностными группами коллоидной частицы. Стабилизирующие свойства ПЭ объясняются с позиций теории нейтрализации заряда избыточной адсорбцией полимера на поверхности коллоидной частицы и, как следствие, перезарядкой ее поверхности [137, 140, 141].

Дальнейшее развитие классические представления о механизмах флокуляции («мостикообразовании» и «нейтрализации заряда поверхности») получили в теории «стерической стабилизации» полимер-коллоидных комплексов. Появление последней теории обусловлено необходимостью принципиально нового комплексного подхода к процессам регулирования устойчивости дисперсных систем. Традиционные взгляды основаны на предположении, что строение полимер-коллоидной частицы остается неизменным в процессе взаимодействия частиц, в частности не меняется конформация макромолекул, адсорбированных на частицах дисперсной фазы. Данное допущение приводит к тому, что существующие теоретические представления не всегда согласуются с многочисленными экспериментальными данными.

Так, в соответствии с теорией «мостикообразования», объясняющей флокуляцию частиц возникновением полимерных мостиков между макромолекулами, адсорбированными на разных частицах, чем выше молекулярная масса

полимера, тем лучше флокуляция [116, 142]. Однако увеличение молекулярной массы и, соответственно, размеров макромолекул способствует формированию протяженных, объемных, гидратированных граничных слоев, и образующиеся флокулы практически не выделяют влагу в технологических процессах обезвоживания осадков.

Теория «нейтрализации зарядов поверхности», не учитывая конформации макромолекул в граничном слое, не дает объяснения обратной зависимости степени адсорбции и флокуляции для ПЭ и неоднозначной зависимости данных параметров от плотности заряда, молекулярной массы и ионной силы среды.

Попытки объединения данных теорий привели к изучению и обсуждению состояния граничных слоев полимеров, адсорбированных на частицах, и их взаимодействия, что послужило основой теории «стерической стабилизации» полимер-коллоидных комплексов [143, 144]. Сущность данного механизма заключается в реализации последовательности следующих стадий.

1. Взаимодействие макромолекул полимера с частицами дисперсной фазы.

2. Образование граничного адсорбционного слоя полимера на поверхности частиц дисперсной фазы.

3. Взаимодействие внешних сегментов граничных слоев разных частиц (модельный вариант последовательной адсорбции полимеров на поверхности частиц твердой фазы, уже покрытой полимером).

4. Формирование общего граничного слоя из макромолекул, адсорбированных на разных частицах.

5. Достижение устойчивого состояния полимер-коллоидных комплексов, характеризующегося либо стабилизацией, либо флокуляцией дисперсной системы.

Очевидно, что на первой стадии основное значение имеет прочность адсорбционных связей, и чем больше плотность заряда полимерных цепей, ниже молекулярная масса полимера и ионная сила раствора, тем выше степень адсорбции.

На второй стадии, когда на поверхности происходит образование граничного адсорбционного слоя полимера, следует учитывать, что адсорбированные макромолекулы не располагаются на поверхности плоско: адсорбционный слой вокруг частиц формируют сегменты длинных цепей в виде «петель» и «хвостов», направленные в окружающую жидкость. При высокой степени адсорбции полимера и множественных контактах макромолекул с поверхностью формируется плотный граничный слой с преобладанием «петель».

Далее, на третьей стадии, последовательная адсорбция полимеров на поверхности частиц твердой фазы, уже покрытой полимером, как было показано выше, существенно зависит от знака и плотности заряда вновь адсорбирующегося полимера по отношению к уже адсорбированному на поверхности.

На четвертой стадии при сближении коллоидных частиц и взаимодействии макромолекул, адсорбированных на разных частицах, условно возможны два варианта: эффект «смешения» – взаимное проникновение адсорбционных слоев и «эффект сжатия» – деформация адсорбированных полимерных цепей без их перекрывания. На последнем этапе особое значение имеют такие факторы, как концентрация дисперсной фазы, последовательность введения полимера, интенсивность и продолжительность кондиционирования полимера и осадка и т. д. [116, 118, 119, 143].

Ниже приведены результаты применения разработанного подхода к конкретной системе – дисперсии каолина в воде и солевом растворе (хлориде калия) – с целью флокуляции частиц дисперсной фазы, эффективного разделения фаз и обезвоживания отделенного осадка.

Сравнение зависимости скорости осаждения каолина в водной суспензии КПЭ (сополимер акриламида с метилхлоридом диметиламинопропилакриламида, $M_n = 1,0 \cdot 10^7$ с содержанием ионогенных групп 10 (КПЭ₁₀), 20 (КПЭ₂₀) и 30 % (КПЭ₃₀) от общего числа функциональных групп) показывает увеличение флокулирующей активности с умень-

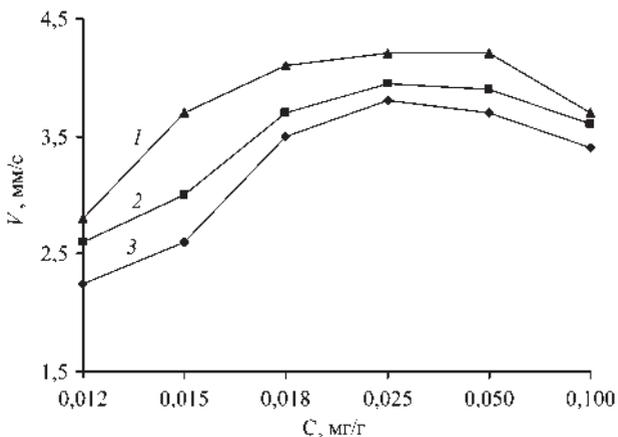


Рис. 2.9. Скорость осаждения водной дисперсии глины (V) при введении катионного полиэлектролита с различным количеством ионогенных групп. Катионный полиэлектролит: 1 – КПЭ₁₀; 2 – КПЭ₂₀; 3 – КПЭ₃₀

шением количества заряженных групп в ряду КПЭ₃₀ → КПЭ₂₀ → КПЭ₁₀ (рис. 2.9).

КПЭ с высоким содержанием ионогенных групп, лучше других адсорбирующийся на поверхности, наименее эффективен как флокулянт [145]. В случае высокой адсорбции при увеличении количества контактов макромолекул и поверхности уменьшается концентрация «петель» и «хвостов» и формируется относительно тонкий граничный слой. При сближении частиц дисперсной фазы преобладает «эффект сжатия» адсорбционных слоев, что ухудшает условия для флокуляции. При низкой степени адсорбции длинные участки цепей («петли» и «хвосты») слабозаряженного КПЭ направлены в окружающую жидкость и макромолекулы, адсорбированные на разных частицах, взаимодействуют друг с другом: в этом случае доминирует эффект «смешения», что способствует процессу флокуляции.

При обсуждении вопроса о влиянии электролита на флокулирующую способность ПЭ необходимо акцентировать внимание на соотношении двух параметров. С одной стороны, в дисперсной системе присутствие электролита приводит

к сжатию двойного электрического слоя и уменьшению электрокинетического потенциала частиц, что способствует снижению агрегативной устойчивости дисперсии и флокуляции [146, 147]. Действительно, как видно из данных рис. 2.10, эффективность флокуляции дисперсной фазы в солевой среде по отношению к воде увеличивается для КПЭ₁₀ при любом содержании электролита, для КПЭ₂₀ и КПЭ₃₀ – при концентрации соли более 0,1 %. С другой стороны, в растворах соли макромолекулы ПЭ переходят в «свернутое» конформационное состояние за счет экранирования зарядов полиионов и уменьшения электростатического отталкивания между ними. В связи с относительно низким содержанием ионогенных групп конформация макромолекул КПЭ₁₀ остается более развернутой в солевой среде и эффективность флокуляции возрастает, хотя и в меньшей степени в области низких концентраций соли.

Как обсуждалось выше, при введении в систему полимера свободная энергия системы дисперсная фаза–диспер-

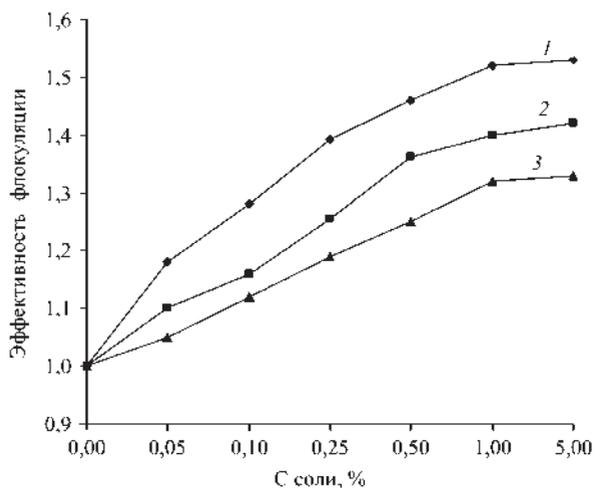


Рис. 2.10. Эффективность флокуляции солевой дисперсии глины катионным полиэлектролитом в зависимости от концентрации соли (концентрация полимера в системе 0,025 мг/г дисперсной фазы): 1 – КПЭ₁₀; 2 – КПЭ₂₀; 3 – КПЭ₃₀

сионная среда существенно меняется за счет конфигурационной энтропии макромолекул полимера при адсорбции на поверхности частиц и последующем взаимодействии адсорбированных слоев макромолекул при сближении (перемещении) коллоидных частиц [116, 148]. КПЭ, адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы, в частности каолина, образует достаточно плотный граничный адсорбционный слой из макромолекул. Звенья макромолекул, не закрепленные на поверхности, находятся преимущественно в виде «петель», расположенных около поверхности. «Петли» из адсорбированных макромолекул образуются вследствие многократных контактов противоположно заряженных функциональных групп поверхности и ПЭ. При увеличении концентрации дисперсной фазы и с ростом содержания КПЭ эффективность флокуляции уменьшается, что связано с отталкиванием одноименно заряженных адсорбционных слоев, сформированных из макромолекул флокулянта, при сближении частиц дисперсной фазы. Конформация макромолекулы, характеризующаяся наличием большого числа петель, возникает при относительно высокой степени адсорбции звена макромолекулы на границе раздела фаз и реализуется при адсорбции ПЭ на поверхности противоположно заряженных частиц.

Макромолекулы АПЭ в силу одноименного заряда с поверхностью каолинистых частиц адсорбируются на поверхности каолина, образуя сравнительно небольшое число контактов с катионами частиц глины и, соответственно, значительная часть звеньев макромолекул расположена вне поверхности в виде «хвостов». Учитывая относительно непрочные связи между частицами и флокулянтом и малое количество контактов макромолекул с поверхностью, адсорбционные слои, образующиеся в непосредственной близости от поверхности, гораздо более объемны и мобильны по сравнению с вариантом флокуляции полиэлектролитом катионного типа [149, 150].

При достаточно высокой дозе анионного флокулянта адсорбционные слои различных частиц дисперсной фазы пе-

рекрываются (преобладает эффект «смешения»), что приводит к агрегации частиц. Полимерные адсорбционные слои, перекрываясь, формируют достаточно протяженные гидрофобные области с низким содержанием жидкой фазы. Образующиеся флокулы содержат относительно мало жидкости, что важно в случае практического использования флокуляции для разделения (обезвоживания) дисперсии на жидкую и твердую фазы.

Принцип флокулирующего действия неионогенного флокулянта в солевых средах в отношении дисперсий каолина аналогичен предыдущему случаю с той разницей, что вероятность контактов с поверхностью несколько больше ввиду отсутствия одноименно заряженных групп с поверхностью частиц, что было подтверждено результатами сравнения изотерм адсорбции полимеров, описанными выше.

Экспериментально установлена зависимость степени флокуляции глины от химического строения флокулянта [134, 151]. По результатам эксперимента рассчитана степень флокуляции глины при одинаковом изменении дозы флокулянтов (двукратное пошаговое увеличение количества полимера от 0,005 до 0,32 мг/г глины):

$$F_i = \frac{V_{2ni}}{V_{ni}}, \quad (2.3)$$

где F_i – степень флокуляции при различных дозах флокулянта; n_i – доза флокулянта (0,005...0,32 мг/г); $i = 1...6$ – номер опыта (при дозе 0,005 мг/г $i = 1$..., при дозе 0,32 мг/г $i = 6$).

Степень флокуляции увеличивается в 1,5–2 раза (рис. 2.11), причем рост степени флокуляции при увеличении содержания флокулянта в системе более 0,08 мг/г практически прекращается и не превышает 4 %. В данном случае минимальная степень флокуляции наблюдается в случае КПЭ. Для всех исследуемых систем характерно достаточно резкое изменение степени флокуляции в узком интервале концентрации полимера.

Обсуждение агрегативной устойчивости полимер-коллоидных комплексов с позиций теории «стерической стаби-

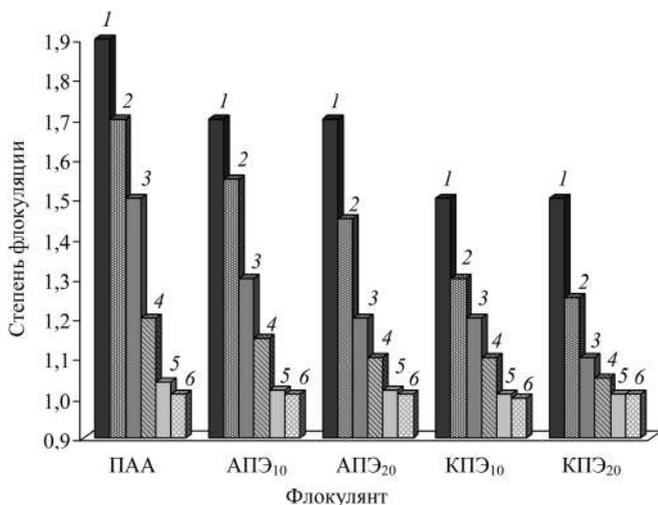


Рис. 2.11. Изменение степени флокуляции глины в солевой среде при введении полимеров: ПАА, АПЭ₁₀, АПЭ₂₀, КПЭ₁₀, КПЭ₂₀. Количество введенного полимера, мг/г глины: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,04; 4 – 0,08; 5 – 0,16; 6 – 0,32

лизации» основано на следующих представлениях. Формирование полимер-коллоидных комплексов сопровождается образованием достаточно протяженных последовательностей звеньев, которые непосредственно не реагируют с поверхностью коллоидной частицы, а образуют «петли» и «хвосты», обращенные в дисперсионную среду.

Процесс взаимодействия двух коллоидных частиц, имеющих граничный слой макромолекул толщиной L , центр масс которых находится на расстоянии D друг от друга, зависит от соотношения двух данных величин. Если величина D много больше L , то между адсорбированными на поверхности коллоидных частиц макромолекулами взаимодействие практически отсутствует. При сближении частиц адсорбционные слои, принадлежащие различным коллоидным частицам, достигают друг друга и частично перекрываются: $L < 2D$. В результате этого в объеме перекрывания плотность звеньев макромолекул возрастает, что препятствует

дальнейшему сближению коллоидных частиц. В области, где расстояние между частицами становится меньше размера адсорбционного слоя ($(D-R) < L$, где R – радиус коллоидной частицы), происходит сжатие слоев макромолекул, деформация полимерных звеньев и изменение конформационного состояния слоя адсорбированных макромолекул [152–154].

Стабильность полимер-коллоидной частицы определяется протяженностью граничного (адсорбционного) слоя макромолекул и конформацией полимерных цепей, связанных с поверхностью коллоидной частицы. В соответствии с теорией «стерической стабилизации» полимер-коллоидных комплексов флокулирующая способность ПЭ увеличивается при снижении количества ионных связей между ПЭ и поверхностью (т. е. при снижении степени адсорбции и уменьшении плотности заряда ПЭ), с ростом молекулярной массы полимера, с повышением ионной силы раствора.

Флокуляция в солевых дисперсных системах с высокой ионной силой (например, в растворах, насыщенных по хлориду калия и хлориду натрия) практически не описана в литературе. Немногочисленные экспериментальные данные и теоретические выводы, сформулированные на их основе [121, 134], не противоречат положениям теории «стерической стабилизации» полимер-коллоидных комплексов. Для дисперсий глины в насыщенном солевом растворе экспериментально обоснован следующий механизм флокуляции противоположно заряженными ПЭ: введенный на первой стадии КПЭ, адсорбируясь на поверхности глинистых частиц, формирует граничный слой, в основном составленный из «петель». Противоположные заряды ПЭ и поверхности обеспечивают достаточно много контактов и высокую степень адсорбции макромолекул [121, 150]. На данной стадии происходит образование полимер-коллоидного комплекса.

Введенный на второй стадии АПЭ взаимодействует с уже адсорбированным на поверхности КПЭ. В данном случае речь идет о взаимодействии полимер-коллоидных комплексов (на основе частиц глины и КПЭ) с АПЭ, который одновременно

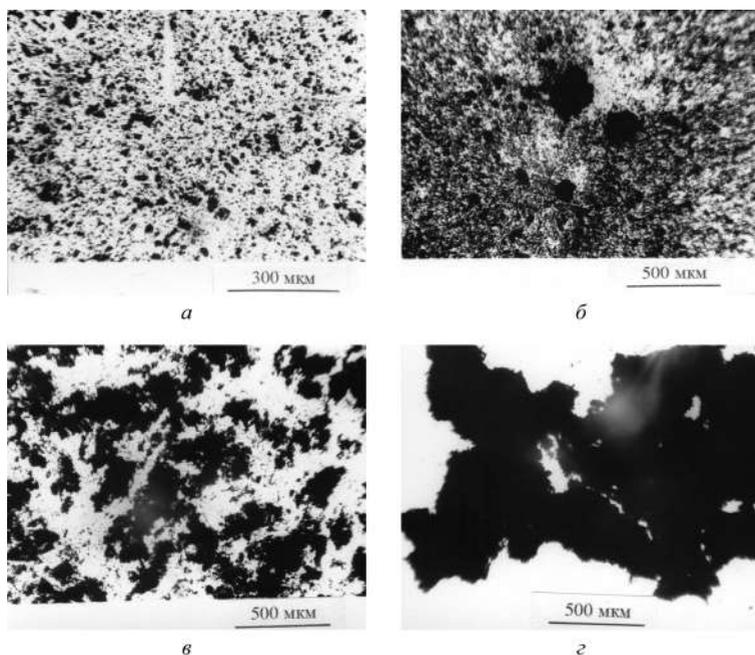


Рис. 2.12. Изображение образцов глинисто-солевой суспензии без добавления флокулянта (*а*), с добавлением полиакриламида в одну (*б*) и две (*в*) стадии и добавлением комбинации катионного и анионного полиэлектролитов (сополимеров акриламида) последовательно (*г*)

контактирует с несколькими полимер-коллоидными частицами. «Эффект смешения» адсорбционных слоев, о котором упоминалось выше, усилен в данном случае противоположным зарядом последовательно введенных в систему ПЭ. Экспериментальное подтверждение предложенной гипотезы механизма флокуляции противоположно заряженными ПЭ можно видеть на рис. 2.12 и в табл. 2.2.

Сравнение снимков образцов глины в насыщенном солевом растворе без обработки, а также обработанной флокулянтom неионогенного типа однократно (рис. 2.12, *б*) и в две стадии (рис. 2.12, *в*), наконец, последовательно катионным и анионным сополимерами (рис. 2.12, *г*) показывает преимущество последнего способа [150, 151].

**Таблица 2.2. Показатели процесса флокуляции
глинисто-солевой дисперсии при добавлении флокулянтов
и их бинарных композиций**

Вид и расход флокулянта, мг/г глины	Эффективность		Высота осадка, мм
	флокуляции	осветления	
ПАА _н (0,12)	1,00	1,0	25
КПЭ ₁ :			
0,12	0,75	0,70	25
0,10	0,70	0,65	30
0,075	0,65	0,65	34
АПЭ ₁ :			
0,12	0,90	0,90	24
0,10	0,80	0,75	25
0,075	0,75	0,70	30
ПАА _н + ПАА _н (0,12)	1,38	6,10	23
КПЭ ₁ + АПЭ ₁ :			
0,12	1,55	10,10	22
0,10	1,40	7,40	23
0,075	1,30	5,60	23
АПЭ ₁ + КПЭ:			
0,12	1,20	5,60	24
0,10	1,00	3,10	25
0,075	0,90	1,20	27
КПЭ ₃ (0,12)	0,80	0,70	26
АПЭ ₃ (0,12)	0,90	0,70	25
КПЭ ₃ + АПЭ ₃ (0,12)	1,20	3,80	25

Примечание. ПАА_н – неионогенный полиакриламид; КПЭ₁, КПЭ₃ – катионные полиэлектролиты, содержащие 10 и 30 % ионогенных групп соответственно; АПЭ₁, АПЭ₃ – анионные полиэлектролиты, содержащие 10 и 30 % ионогенных групп соответственно.

Эффективность флокуляции и осветления, как видно из данных табл. 2.2, значительно повышается в случае использования композиции КПЭ и АПЭ: даже при уменьшении дозы флокулянта в 1,6 раза (с 0,12 до 0,075 мг/г) процесс флокуляции происходит эффективнее, чем при использовании

индивидуальных ПЭ. Обращает на себя внимание значительное увеличение эффективности осветления суспензии при последовательном введении в нее композиций КПЭ и АПЭ.

В заключение следует подчеркнуть значение теоретических представлений и экспериментальных результатов, систематизированных в данной главе. Вывод о взаимодействии противоположно заряженных ПЭ в солевой среде сам по себе очень важен с научной точки зрения, так как вопрос о возможности образования полиэлектролитных комплексов (ПЭК) в растворах в присутствии низкомолекулярных электролитов остается до настоящего времени дискуссионным.

Центральное место в данной главе отведено анализу и дальнейшему развитию теорий флокуляции и стабилизации дисперсных систем, в том числе и солевых. Традиционные теории «мостикообразования» и «нейтрализации заряда поверхности» отражают основные закономерности процесса адсорбции полимеров на твердой поверхности, но в то же время они не позволяют объяснить многие противоречия, наблюдаемые в экспериментах с различными полимерсодержащими дисперсными системами. Научный подход, обобщающий и развивающий классические теоретические представления в рамках теории образования и «стерической стабилизации», учитывает основные процессы, происходящие в дисперсных системах после введения полимера, а именно: взаимодействие макромолекул полимера с частицами дисперсной фазы; образование граничного адсорбционного слоя полимера на поверхности; формирование общего граничного слоя из макромолекул, адсорбированных на разных частицах; достижение устойчивого состояния полимер-коллоидных комплексов, характеризующегося либо стабилизацией, либо флокуляцией дисперсной системы.

Флокулирующая способность ПЭ увеличивается при снижении количества ионных связей между макромолекулами и поверхностью (т. е. при снижении степени адсорбции и уменьшении плотности заряда ПЭ), с ростом молекулярной массы полимера, с увеличением ионной силы раствора.

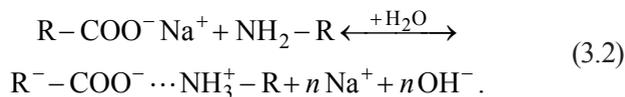
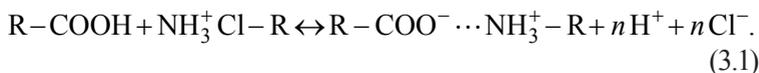
Результаты экспериментальных исследований, в том числе для мало описанных в литературе солевых дисперсных систем с высокой ионной силой, и теоретические выводы, сформулированные на их основе, не противоречат положениям теории «стерической стабилизации». Это свидетельствует об объективном характере данной теории и о возможности ее использования для реальных практических целей.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Вопросы влияния низкомолекулярных электролитов на стабильность и свойства полимерных комплексов (ПК), образованных в водных растворах, несмотря на постоянное внимание исследователей, остаются дискуссионными и рассматриваются в литературе с точки зрения действия на связи, стабилизирующие ПК в водных растворах – водородные, электростатические, гидрофобные. Необходимо также учитывать влияние электролита на структуру воды и, как следствие, влияние измененной структуры воды на связи в ПК.

3.1. Ионизационное равновесие в растворах полиэлектролитных комплексов в присутствии электролитов

Ниже приведена схема реакции обмена между слабой полимерной кислотой и полимерным основанием в кислой и щелочной средах, в результате которой образуется полиэлектролитный комплекс:



В приведенных реакциях равновесие смещено вправо, т. е. слабая полимерная кислота (например, полиакриловая) эффективно вытесняет низкомолекулярную кислоту из ее

соли с полимерным основанием, а слабое полимерное основание (например, поливиниламин), реагируя с солью полимерной кислоты, образует щелочь. Равновесие этих же реакций между аналогичными низкомолекулярными электролитами или между полиэлектролитами (ПЭ) с низкомолекулярными электролитами практически полностью сдвинуто влево [2, 152, 153].

Продуктами реакций (3.1) и (3.2) являются ПК при стехиометрических соотношениях исходных полимерных компонентов, не растворимые в воде, так как ионогенные группы полиионов оказываются взаимно блокированными. Растворимость ПЭК в воде, как и вообще полимеров, определяется гидрофобно-гидрофильным балансом (соотношением гидрофобных и гидрофильных групп или звеньев в полимерной цепи). Увеличение числа гидрофобных звеньев в макромолекулах полимера превращает водорастворимое соединение в нерастворимое. Так, поливинилметилэфир растворим в воде, а его гомологи в тех же условиях не растворяются; полиакриламид (ПАА) является растворимым соединением, тогда как полиметакриламид из-за наличия дополнительной метильной группы не растворяется в воде [154, 155]. При образовании ПЭК гидрофобно-гидрофильный баланс меняется вследствие кооперативного электростатического взаимодействия и взаимной нейтрализации одновременно большого количества заряженных ионогенных групп. Увеличение гидрофобности ПЭК по сравнению с исходными ПЭ является причиной фазового разделения при комплексобразовании и выделения ПЭК в отдельную фазу. Очевидно, что введение в систему низкомолекулярных ионов приводит к сдвигу реакций (3.1) и (3.2) в сторону исходных ПЭ, т. е. – к разрушению ПЭК.

Интересные результаты получены в ряде работ при исследовании полиэлектролитных комплексов нестехиометричного состава (НПЭК) в присутствии низкомолекулярных электролитов. В соответствии с моделью, предложенной авторами работ [156, 157], частица комплекса может быть представлена

как комбинация гидрофобного и гидрофильного «блоков». Гидрофобный «блок» состоит из звеньев ПЭ, связанных электростатическими связями (собственно ПЭК), а гидрофильный «блок» представляет собой ионизованные звенья ПЭ, включенного в комплекс в избытке. При введении в растворы НПЭК низкомолекулярной соли гидрофобные блоки могут частично или полностью разрушаться и переходить в гидрофильные, которые в присутствии электролита глобулизируются.

Следует отметить, что в этих условиях НПЭК не разрушается полностью, а существует в растворимой форме. В качестве примера на рис. 3.1 приведена кривая турбидиметрического титрования раствора НПЭК, образованного полиметакриловой кислотой и поли-4-винил-N-этилпиридинийбромидом, раствором бромида натрия [158].

Значения ионных сил, соответствующих границам между областями I–III, зависят от различных факторов, например от состава НПЭК. При фиксированном составе НПЭК его способность к фазовому разделению зависит от степени связывания низкомолекулярных ионов со звеньями гидрофильного «блока». Обнаруженные в работе [158] закономер-



Рис. 3.1. Приведенная мутность раствора смеси полиметакриловой кислоты с поли-4-винил-N-этилпиридинийбромидом в зависимости от концентрации бромида натрия: I, III – область гомофазной системы; II – область фазового разделения

ности позволили авторам предположить, что в области III НПЭК существует в растворимой форме. В этом случае макромолекулы противоположно заряженных ПЭ глобулизируются и взаимодействуют между собой отдельными сегментами [28]. Фазовые переходы и поведение НПЭК в области II зависят от состава комплекса и конформационного поведения исходных ПЭ.

3.2. Влияние электролитов на гидрофобные взаимодействия компонентов в полимерных комплексах

Авторы ряда работ [159–161], подчеркивая, что гидрофобные взаимодействия определяются уникальной структурой воды, оценивают различные факторы, в первую очередь температуру и присутствие низкомолекулярного электролита, с точки зрения их способности изменять структуру воды. Непосредственно определить изменение прочности гидрофобных связей невозможно в связи с одновременным действием еще целого ряда факторов, определяющих взаимодействие компонентов в ПК. Можно лишь гипотетически обсуждать влияние электролита на свойства и устойчивость комплексов именно в аспекте изменения гидрофобных связей [162]. Поэтому данные по влиянию низкомолекулярных электролитов на гидрофобные взаимодействия получают, используя два подхода: измерение в зависимости от концентрации низкомолекулярного электролита в растворе и от температуры поверхностного натяжения бинарных комплексов полимер–ПАВ и вязкости растворов смесей.

Как видно из рис. 3.2, для водных растворов композиций, содержащих: анионный полиэлектролит (АПЭ) – сополимер акриламида и акрилата натрия, содержание ионогенных групп 20 %; анионное поверхностно-активное вещество (ПАВ_A) – додецилсульфат натрия; катионный полиэлектролит (КПЭ) – сополимер акриламида с метилхлоридом диметиламинопропилакриламида, содержание ионогенных групп

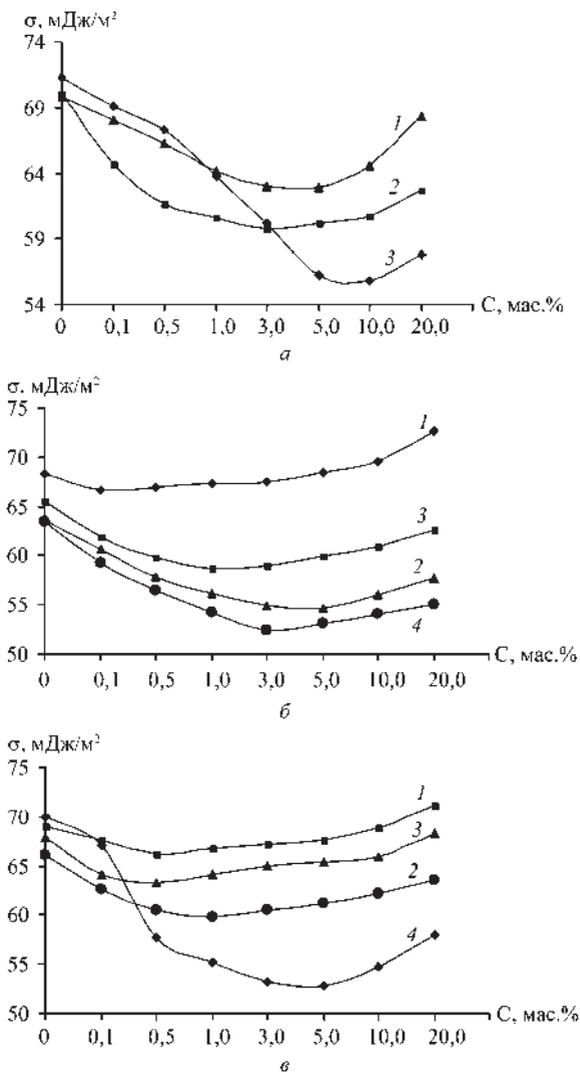


Рис. 3.2. Поверхностное натяжение (σ) растворов смесей (полимер–поверхностно-активное вещество) в соотношении (1:1) в зависимости от концентрации хлорида калия: *a* – АПЭ (1), АПЭ + ПАВ_А (2), АПЭ + ПАВ_В (3); *б* – ПАА_В (1), ПАА_В + ПАВ_А (2), ПАА_В + ПАВ_В (3), ПАА_В + ПАВ_К (4); *в* – КПЭ (1), КПЭ + ПАВ_А (2), КПЭ + ПАВ_В (3), КПЭ + ПАВ_К (4)

20 %; катионное поверхностно-активное вещество (ПАВ_k) – цетилпиридиний хлорид; неионогенный полиакриламид (ПАА_n); неионогенный ПАВ (ПАВ_n) – оксиэтиловый спирт, наблюдается повышение поверхностного натяжения растворов по сравнению с полимерами в индивидуальном состоянии [163].

Это может быть обусловлено гидрофобными взаимодействиями компонентов, в результате которых образуется комплекс с более высокой гидрофильностью по сравнению с исходным полимером. Увеличение концентрации хлорида калия выше 0,5 % в системах на основе одноименно заряженных компонентов (АПЭ-ПАВ_λ) и (КПЭ-ПАВ_k) приводит к резкому снижению поверхностного натяжения растворов, что, вероятно, связано с разрушением комплексов. Молекулы ПАВ, не связанные в комплекс, сорбируются на границе раздела раствор–воздух и снижают поверхностное натяжение.

Значения вязкости растворов смесей солевых растворов близки к значениям вязкости растворов индивидуальных полимеров. В случае, когда в раствор комплекса полимер–ПАВ вводится низкомолекулярная соль, вязкость растворов меняется, но остается ниже, чем вязкость растворов индивидуальных полимеров даже при высоких концентрациях соли (рис. 3.3), что объясняется высокой устойчивостью в солевых растворах комплексов на основе полимеров и ПАВ. В присутствии соли вследствие изменения состава растворителя растет тенденция макромолекул полимеров к глобулизации, а молекул ПАВ – к мицеллообразованию. Взаимодействие между уже сформированными структурами затруднено вследствие экранирования потенциально активных гидрофильных групп противоионами низкомолекулярного электролита и вероятность комплексообразования достаточно низкая.

Взаимодействие гидролизованного ПАА (степень гидролиза 3 и 20 %, – ПАА_3 , ПАА_{20} , молекулярная масса $1,6 \cdot 10^6$) с мицеллообразующим ПАВ – октадециламином (ОДА) приводит к образованию нерастворимого ассоциата в области $3,0 < \text{pH} < 9,0$ [164]. В кислой области взаимодействие стиму-

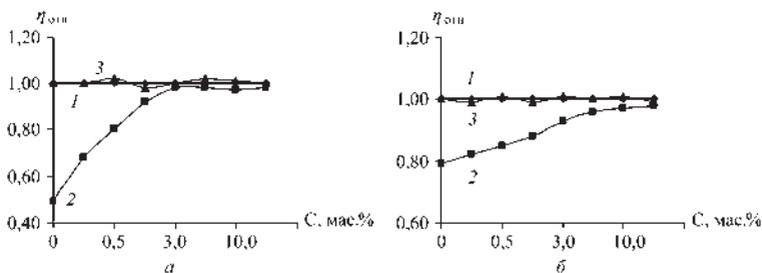


Рис. 3.3. Вязкость ($\eta_{отн}$) растворов смесей полимеров и поверхностно-активных веществ при различных концентрациях (C) хлорида калия: *а* – ПАА (1), комплекс (ПАА–ПАВ_Н) (2), смесь растворов КПЭ и ПАВ_А (3); *б* – КПЭ₂₀ (1), КПЭ₂₀ + ПАВ_А (2), смесь растворов КПЭ₂₀ и ПАВ_А (3) (вязкость водных растворов полимеров принята за единицу)

лируется высокой степенью ионизации RNH_3^+ -ионов амина и индуцированной ионизацией слабоионизированного полииона противоположного знака [164, 165]. Катион ОДА промотирует диссоциацию карбоксильных групп ПАА в кислой среде, что сопровождается выделением протонов. Этим объясняется структура образующихся ассоциатов: в области $3,0 < pH < 9,0$ ассоциаты образуются в виде густой массы, в то время как при $pH > 9,0$ осадок выделяется в виде коацерватов. Повышенную устойчивость ассоциатов в кислой среде, несмотря на слабое электростатическое взаимодействие, авторы объясняют стабилизирующим влиянием водородных связей, возникающих за счет взаимодействия карбоксильных групп ПАА и азота ОДА. В щелочной среде карбоксильные группы ионизируются практически нацело, а аминогруппы ОДА протонированы в небольшой степени. Электростатическое взаимодействие между ионами незначительное, а условия, благоприятствующие возникновению водородных связей между компонентами, отсутствуют. Поэтому образуются слабосвязанные агрегаты, выделяющиеся в виде коацерватов [164, 165].

В присутствии низкомолекулярного электролита образуются растворимые ассоциаты на основе ПАА и ОДА.

Электролит конкурирует за образование контактов с компонентами межмолекулярной реакции, что приводит к уменьшению прочности связей между ионизированными карбоксильными группами ПАА и основными группами ОДА. Вследствие этого становится возможной миграция ионов ПАВ по цепочке полиэлектролита. В этих условиях цепочка ПЭ принимает конформацию, отвечающую максимальному числу контактов гидрофобных групп ионов ПАВ, включенных в частицы ассоциата, вследствие чего цепи остаются связанными [166]. Следовательно, в водно-солевых средах исключаются явления резкого изменения конформационного состояния, компактизации, соответственно, не происходит и фазового разделения. Аналогичное влияние простых солей на образование ассоциатов противоположных ПЭ описано в работе [27].

3.3. Свойства комплексов, образованных в результате матричных полиреакций, в растворах электролитов

Характер влияния низкомолекулярных электролитов на ПК как продукты матричных полиреакций имеет свои особенности. В первой главе данной работы было рассмотрено комплексообразование по принципу матричных полиреакций, когда мономер или олигомер взаимодействует с высокомолекулярным компонентом и рост полимерных цепей происходит на макромолекуле-матрице. Примером таких систем могут служить продукты трехмерной поликонденсации мочевины и формальдегида (или растворимых олигомерных продуктов конденсации, в частности карбамидоформальдегидной смолы – КФС) в присутствии поликарбоновых кислот – матриц [73–75]. ПК, полученный в результате матричной полиреакции КФС и ПАА (молекулярная масса – $MM = 1,4 \cdot 10^7$), более устойчив в отношении низкомолекулярного электролита (хлорида калия), чем КФС в индивидуальном состоянии [167]. В данной системе при относительно низкой концентрации

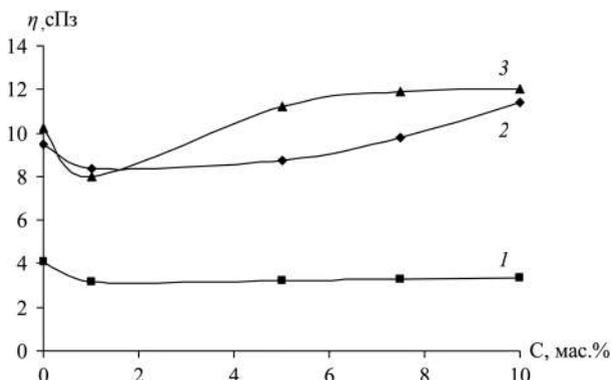


Рис. 3.4. Вязкость растворов полиакриламида, карбамидоформальдегидной смолы и их смеси в зависимости от концентрации хлорида калия: 1 – ПАА; 2 – КФС; 3 – КФС : ПАА = 1 : 1

соли (около 1%) происходит снижение вязкости растворов индивидуальных компонентов и их смеси в связи с глобулизацией макромолекул, вероятно, за счет уменьшения сил отталкивания между полярными звеньями цепи. При увеличении содержания соли вязкость раствора ПАА не меняется, а рост вязкости раствора КФС может быть обусловлен ассоциацией молекул вследствие дегидратации под влиянием низкомолекулярного электролита (рис. 3.4).

Отличие зависимости вязкости растворов от концентрации соли в случае смеси (КФС–ПАА) и индивидуальных компонентов свидетельствует о взаимодействии между КФС и ПАА и об образовании комплекса. Продукты взаимодействия (ПК) имеют более высокую молекулярную массу, чем исходные полимеры, о чем свидетельствует повышение вязкости раствора смеси, и вместе с тем обладают более высокой устойчивостью к воздействию солей, что подтверждают результаты исследования мутности растворов КФС и комплекса на основе ПАА и КФС (рис. 3.5).

Свойства полимерных комплексов матричного типа и устойчивость их в растворах электролитов зависят от ММ компонентов. В первой главе данной работы при описании

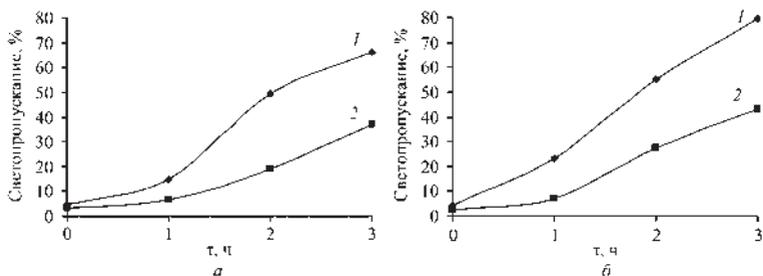


Рис. 3.5. Светопропускание водных (а) и солевых (б) растворов карбамидоформальдегидной смолы и ее смеси с полиакриламидом во времени: 1 – КФС; 2 – КФС : ПАА = 1 : 1

комплексообразования лигносульфонатов (ЛС) и КФС отмечено существенное различие в свойствах ПК, полученных на основе нефракционированного образца (ММ = 30 175), высокомолекулярной (ВФ) (ММ = 55 400) и низкомолекулярной (НФ) (ММ = 4600) фракций ЛС.

Влияние низкомолекулярного электролита на мутность растворов композиций ЛС и КФС проявляется сложным образом и так же зависит от состава комплекса [168]. На кривых титрования растворов смесей с различным мольным соотношением компонентов, как видно из рис. 3.6, можно выделить пять интервалов изменения мутности в зависимости от концентрации соли (хлорида калия).

В области I (при концентрации хлорида калия до 0,1 моль/л) фазового разделения в системе не наблюдается, в области II мутность растворов ПК резко возрастает (0,1–0,25 моль/л) и достигает своего максимального значения в области III (при концентрации хлорида калия 0,25–0,3 моль/л). В последней мутность исследуемых растворов остается примерно на одном уровне, затем уменьшается (область IV), причем наиболее резко для ПК с избытком ЛС (рис. 3.6) и на основе низкомолекулярной фракции ЛС (рис. 3.6, 7). Довольно широкий интервал изменения концентрации соли наблюдается в области V, мутность растворов в которой практически постоянна.

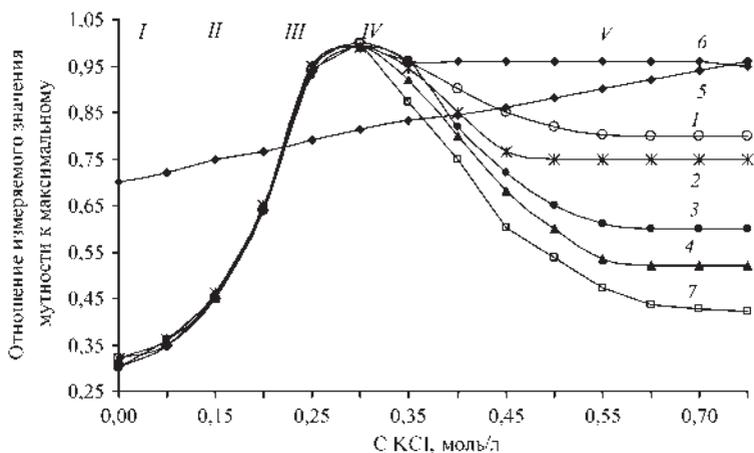


Рис. 3.6. Кривые турбидиметрического титрования полимерного комплекса ЛС–КФС раствором хлорида калия: *I–V* – области изменения концентраций; 1 – ЛС : КФС = 1 : 8; 2 – ЛС : КФС = 1 : 4; 3 – ЛС : КФС = 1 : 1; 4 – ЛС : КФС = 4 : 1; 5 – ЛС : КФС = 1 : 0; 6 – ВФ ЛС : КФС = 1 : 8; 7 – НФ ЛС : КФС = 1 : 8

Разрушение ПК вследствие конкурирующего взаимодействия противоионов с зарядами на частицах комплекса, что выражается в уменьшении мутности раствора ПК при повышении концентрации соли, в рассматриваемом случае происходит не в полной мере, а частично. При сравнении кривых турбидиметрического титрования растворов комплексов на основе нефракционированного ЛС, а также ВФ и НФ, полученных при ЛС : КФС = 1 : 8, видно, что мутность раствора комплекса на основе ВФ ЛС в области IV и V (рис. 3.6, б) остается практически постоянной и значительно превышает мутность раствора ПК на основе КФС и нефракционированного образца ЛС при тех же концентрациях соли. Для комплекса на основе низкомолекулярной фракции ЛС на кривой титрования (рис. 3.6, 7) в области IV наблюдается уменьшение мутности. Спектр этого комплекса по данным ИК спектроскопии идентичен спектру механической смеси индивидуальных полимеров.

Следует отметить, что разрушение ПК на основе низкомолекулярной фракции ЛС можно объяснить, по-видимому, относительно низкой ММ и повышенной растворимостью частиц НФ ЛС. В этом случае происходит поликонденсация только КФС без участия функциональных групп ЛС. Некоторое уменьшение мутности растворов поликомплексов ЛС–КФС в области IV является следствием перехода низкомолекулярной фракции ЛС в индивидуальное состояние при частичном разрушении поликомплекса в солевой среде. Таким образом, введение в раствор ПК (ЛС–КФС) низкомолекулярного электролита (хлорида калия) сопровождается эффектом частичного разрушения комплекса, вызванного наличием в составе ЛС низкомолекулярной фракции, и в то же время приводит к выделению в отдельную фазу поликомплекса ЛС–КФС, обогащенного высокомолекулярной фракцией ЛС.

С помощью ИК спектроскопии и дифференциального термогравиметрического анализа исследованы выделенные после действия хлорида калия (концентрация соли в системе 3 моль/л) осадки ПК на основе нефракционированных ЛС, высоко- и низкомолекулярной фракций, многократно промытые водой для удаления водорастворимых компонентов и высушенные при 25 °С. Установлено, что спектр обработанного осадка ПК, содержащего КФС и низкомолекулярную фракцию ЛС, идентичен спектру КФС в солевом растворе. Спектры осадков на основе ЛС и образца высокомолекулярной фракции аналогичны спектру ПК после термообработки при 110 °С.

Установлено, что дифференциальные кривые термогравиметрического анализа (ДТГ) имеют два минимума в области 240 и 300 °С, отвечающие максимальной скорости потери массы для КФС. ПК, выделенный из раствора хлоридом калия и без нагревания, – ЛС–КФС характеризуется наличием одного пика (250 °С) на кривой ДТГ, соответствующего максимальной скорости разложения. При термодеструкции ПК, полученного после действия соли и термообработки,

на кривой ДТГ также образуется один минимум, который сдвинут в область более высоких температур (265 °С), что связано с увеличением плотности сшивок пространственной сетки ПК, полученного после термообработки.

Влияние электролита на свойства ПК ЛС–КФС проявляется в уменьшении его растворимости и разделении системы на две фазы: осадок и раствор над осадком. Термообработка водных растворов ПК до полного удаления воды приводит к образованию нерастворимого, «сшитого» соединения. Высокую устойчивость к разрушению в солевой среде проявляют ПК, полученные в результате «матричных полиреакций», в частности при поликонденсации КФС с участием высокомолекулярного компонента (полимера, выполняющего функцию матрицы).

В литературе информация о влиянии электролитов, особенно высокой концентрации, на свойства и устойчивость ПК весьма ограничена. Между тем при переходе к решению конкретных практических задач она становится крайне необходимой. Традиционно ПК используют в областях, где применяются полимеры в индивидуальном состоянии. Это связано с возможностью получения синергетического эффекта и с проявлением новых свойств по сравнению с отдельно взятыми полимерами. Одной из наиболее интересных и в то же время сложных областей применения полимеров вообще и ПК в частности является регулирование структурообразования дисперсных систем. В случае, если дисперсной фазой являются водорастворимые соли, неизбежно возникает вопрос взаимного влияния компонентов системы – солевой дисперсной фазы и структурообразователя. В связи с этим рассмотрим возможность использования ПК в процессе структурообразования солевых дисперсных систем, в частности хлорида калия.

3.4. Использование полимерных комплексов в процессах структурообразования солевых дисперсных систем

Множество дисперсных систем, с которыми мы сталкиваемся как в окружающей нас природе, так и при их создании или переработке в разнообразных технологических процессах, являются структурированными дисперсными системами со специфической для них совокупностью свойств. Все разнообразие широко распространенных дисперсных систем, которые с позиций классической коллоидной химии традиционно рассматриваются как грубодисперсные (между тем диапазон размеров частиц $\sim 1\text{--}100$ мкм является преобладающим для множества разнообразных дисперсных систем) и потому обычно выходящие за пределы основных интересов этой области науки, по существу также являются ее объектами, так как роль поверхностных явлений и контактных взаимодействий в формировании их свойств весьма существенна.

Согласно классическим представлениям [176, 177], в основе классификации структурированных дисперсных систем лежит тип контактов, возникающих между дисперсными частицами: непосредственные (атомные) контакты; коагуляционные, образующиеся в результате сцепления частиц через прослойку жидкой среды (сила сцепления $\sim 10^{-8}\text{--}10^{-12}$ Н) и фазовые (прочные, необратимо разрушающиеся). Последние характерны для дисперсных материалов в результате фазовых или химических превращений, в том числе кристаллизации из пересыщенных растворов или расплавов, полимеризации, спекания и т. д. Фазовые контакты образуются при спекании и прессовании порошков, затвердевании цемента и бетонов, полуводного гипса и др. В фазовых контактах сцепление частиц обеспечивается возникновением большого числа межатомных связей на участке с размером, существенно превышающим линейные размеры элементарной кристаллической ячейки ($10^{-6}\text{--}10^{-7}$ м). Прочность фазовых

контактов ($\sim 10^{-7}$ Н) превосходит прочность коагуляционных контактов. Количественно структурообразование характеризуется прочностью структуры, которая определяется силой сцепления частиц в контакте, числом контактов в единице объема, дисперсностью, формой частиц, т. е. топологией и параметрами образующейся структуры.

Концентрация дисперсных частиц в среде, при которой возникает пространственная структура, существенно зависит от размера и формы частиц, степени лиофильности их поверхности. Для большинства реальных систем характерна так называемая мозаичная поверхность частиц, когда отдельные участки обладают свойствами лиофильности или лиофобности. Мозаичная поверхность, в частности, возникает в результате адсорбции на поверхности частицы веществ, в том числе используемых для структурирования. Образующиеся из мозаичных частиц коагуляционные структуры обладают пониженной прочностью, ползучестью при малых напряжениях, тиксотропией, пластичностью при высокой концентрации дисперсных частиц [176–179].

Структурообразование солевой дисперсной системы при определенном уровне влажности от начального этапа с непосредственными (атомными) контактами достаточно быстро переходит к следующей стадии формирования коагуляционных структур за счет контакта частиц через тончайшие водные прослойки. Затем в результате гидратации поверхностных слоев солевой дисперсной фазы в процесс коагуляционного структурообразования включаются выделяющиеся из пересыщенных водных растворов высокодисперсные кристаллические зародыши новой гидратной фазы [180, 181]. Число коагуляционных контактов между частицами дисперсных фаз при этом резко возрастает, и, соответственно, растет пластическая прочность образующейся структуры (рис. 3.7).

Тем не менее в начальной стадии этого процесса структура еще сохраняет способность к тиксотропному восстановлению после прекращения механических воздействий. Прочность коагуляционных контактов между частицами

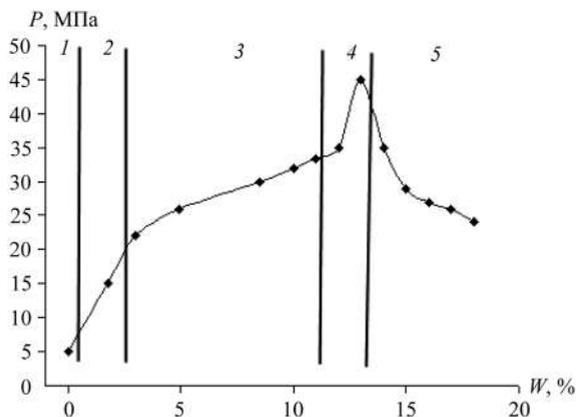


Рис. 3.7. Зависимость пластической прочности хлорида калия (P) от влажности (W): 1–5 – области влажности порошка

дисперсной фазы определяется силами поверхностного натяжения и капиллярного всасывания, обусловленными наличием жидкой фазы между частицами порошка. В действующей силе контактного взаимодействия выделяют две составляющие: силу капиллярного всасывания и силу сцепления, которые действуют по линии раздела фаз твердое тело–жидкость–газ и зависят от вязкости и поверхностного натяжения жидкости.

Контакты между частицами, обусловленные силами поверхностного натяжения жидкости, обеспечивают пластичность материала и позволяют в широких пределах изменять форму агрегата без его разрушения. Для стабилизации структуры необходимо упрочнить связи между отдельными частицами за счет образования прочных фазовых контактов. Наиболее распространенным способом стабилизации структуры является удаление жидкой среды (сушка), при котором происходит уменьшение толщины прослоек между частицами. Прочность контактов непрерывно возрастает с увеличением объемного содержания дисперсной фазы, т. е. количества контактов частиц в единице объема и на единицу площади сечения [182].

Последующая кристаллизация приводит к образованию кристаллизационных структур. Их основным элементом становится кристаллический сросток, т. е. прочный фазовый контакт. Прочность структуры при этом резко возрастает. Вместе с тем процесс разрушения фазовых контактов (в отличие от первоначально возникающих коагуляционных) носит необратимый характер и кристаллизационная структура после разрушения полностью утрачивает способность к тиксотропному восстановлению. Такой непрерывный переход одного типа структур в другой, их сосуществование, а затем – на завершающей стадии процесса – преобладание структур с необратимо разрушающимися фазовыми контактами характерны для солевых дисперсных систем, в том числе и в присутствии структурообразователей [183–185].

К наиболее распространенным структурообразователям относятся полимеры. Поливиниловый спирт, соли карбоновых кислот, поливинилпирролидон, полиакриламид используют для структурообразования (таблетирования, гранулирования, капсулирования и пр.) фармацевтических порошков, причем регулирование степени полимеризации и соотношения мономеров позволяет увеличить эффективность действия полимерных добавок [186–188]. В настоящее время широкое применение в качестве структурообразователей находят природные полимеры, такие, как меласса, крахмал и его производные, лигносульфонаты и др. Результаты использования различных полимеров в качестве структурообразователей (или так называемых связующих добавок) для гранулирования различных порошков, в том числе неорганических удобрений или их смесей (нитрат, фосфат аммония; нитрат, сульфат, хлорид, фосфат калия или их смеси), описаны во многих работах [189–194].

Использование водорастворимых полимеров приводит к образованию структуры, в которой частицы дисперсной фазы скрепляются между собой не только за счет кристаллизационно-конденсационных контактов, но и за счет действия структурообразователя. Интересны в практическом плане

попытки использования реакционноспособных олигомерных структурообразователей, которые после термообработки полимеризуются на поверхности дисперсной фазы, формируя структуру и скрепляя частицы между собой. В работе [195] проведена оценка прочности контактов между частицами хлорида калия в агрегатах, структурированных с использованием олигомерной КФС путем расчета константы скорости процесса растворения. Установлено, что растворение образцов хлорида калия, структурированных в статических условиях под давлением без добавок, протекает в кинетической области, причем скорость растворения определяется величиной удельной поверхности частиц хлорида калия, контактируемых с жидкой фазой. Введение КФС при структурообразовании дисперсии приводит к изменению характера растворения. Диффузионно-кинетический механизм растворения предполагает появление лимитирующей стадии процесса – набухания и растворения пленок КФС и диффузию хлорида калия через них в жидкую фазу. Протяженность диффузионной области растворения хлорида калия возрастает с ростом содержания КФС. Разрушение защитных пленок структурообразователя приводит к ускорению процесса растворения структурированного хлорида калия и к переходу в стадию кинетического растворения. Расширение диффузионно-кинетической области растворения хлорида калия возможно с улучшением покрытия поверхности частиц. Реакционноспособные структурообразователи, в частности олигомерные формальдегидные смолы, применение которых основано на их способности вступать в реакцию друг с другом или с частицами дисперсной фазы с образованием прочных твердофазных мостиков при внешнем воздействии, используются, как правило, не для регулирования формирования структуры агрегатов, а для повышения прочности контактов между частицами на завершающей стадии структурообразования [196, 197]. Однако их применение в индивидуальном состоянии для повышения эффективности структурообразования солевых дисперсных систем ограничивается

низкой устойчивостью в солевой среде и в связи с этим – низкой эффективностью. При введении в солевую дисперсную систему структурообразователя в виде водного раствора на поверхности частиц происходит частичное растворение соли и образующийся солевой раствор контактирует со структурообразователем, приводя к изменению механизма контактного взаимодействия между частицами дисперсной фазы, что оказывает влияние на эффективность структурообразования.

В ряде работ показана возможность повышения прочности конденсационно-кристаллизационных межчастичных контактов за счет повышения смачиваемости поверхности, особенно в случае высокой ее гидрофобности, при использовании небольших добавок ПАВ [198–201], которые служат своего рода «прослойкой» между гидрофобной поверхностью частиц дисперсной фазы и гидрофильным раствором полимера. Результаты исследования влияния ПАВ различных классов (неионогенных, катионных, анионных) на эффективность смачивания поверхности солевой дисперсной системы (хлорида калия), гидрофобизированной амином, при использовании специально разработанного метода оценки смачивания водорастворимых порошкообразных материалов [202] показали, что повышение смачивающей способности увеличивает эффективность процесса структурообразования, особенно хлорида калия, содержащего значительное количество аминов (0,2–0,3 г/кг) [203].

Попытки добиться данного эффекта, используя композиции олигомеров с высокомолекулярными соединениями, в ряде случаев оказались весьма успешными [185, 204]. С одной стороны, реакции полимеризации олигомера протекают с участием макромолекул полимеров, поэтому продукты матричных полиреакций более устойчивы к действию низкомолекулярных электролитов. С другой стороны, присутствие реакционноспособного олигомера способствует образованию прочного нерастворимого каркаса, структурирующего частицы дисперсной фазы. Так, использование в качестве структурообразователя комплекса на основе ПАА и КФС

повышает прочность агрегатов хлорида калия в 2,2 и 1,5 раза по сравнению с индивидуальными компонентами, соответственно, что является следствием образования прочных контактов между частицами хлорида калия.

В случае крупнотоннажного производства, например минеральных удобрений, требующего большого расхода применяемых реагентов, следует учитывать актуальность выбора самых дешевых и недефицитных из них. Несомненный интерес представляют ЛС – побочные продукты целлюлозно-бумажной промышленности, образующиеся в больших количествах при переработке древесины. В связи с их использованием в агрохимии важным является тот факт, что лигнин и продукты его разрушения – материал для образования гумусовых соединений в почве, а также то, что в состав ЛС входят различные органические и минеральные питательные вещества, которые содержат серу, магний, кальций, фосфор и микроэлементы [205–207]. Высокая реакционная способность ЛС, молекулы которых содержат сульфогруппы, гидроксильные, альдегидные, фенольные и спиртовые группы, обуславливает возможность их модификации для увеличения эффективности структурообразующего действия [208–210]. Устойчивость ЛС в присутствии солей оценена путем сравнения кажущейся энергии активации вязкого течения растворов ЛС различной концентрации в присутствии хлоридов калия, кальция, алюминия [211]. Экспериментально установленный факт повышения вязкости пропорционально увеличению дегидратирующей способности ионов солей, по мнению авторов, подтверждает, что укрупнение коллоидных частиц ЛС и образование ассоциатов под действием солей обусловлено уменьшением степени сольватации. Присутствие солей приводит к незначительному увеличению энергии активации, коррелирующей с дегидратирующей способностью солей, что свидетельствует о высокой устойчивости ЛС в солевой среде и обуславливает возможность применения данного полимера в качестве структурообразователя солевых дисперсных систем.

Структурообразование дисперсных систем является основной частью ряда технологических процессов, в том числе гранулирования мелкодисперсных (порошкообразных) минеральных удобрений. Производство минеральных удобрений является одним из приоритетных направлений развития химической промышленности Республики Беларусь. Гранулирование минеральных удобрений необходимо для хранения, транспортировки и использования минеральных удобрений с целью предотвращения или снижения слеживаемости, пылимости и вымывания из почвы. Растворимые в воде соли легко вымываются из почвы дождевыми и грунтовыми водами, что приводит к загрязнению природных водоемов и подземных вод. Необратимые процессы нарушения экологического равновесия создают угрозу исчезновения многих видов животных, рыб и растений. Значительные потери удобрений от вымываемости из почвы кроме отрицательного влияния на окружающую среду приводят к огромным непроизводительным затратам на удобрения, к снижению урожайности сельскохозяйственных культур. В зависимости от почвы и климатических условий коэффициент использования питательных веществ растениями для азотных удобрений составляет 35–60 %, калийных удобрений – 60–80, фосфорных удобрений – 20–50 %. Проблема уменьшения потерь минеральных удобрений из почвы решается путем улучшения их физико-химических свойств, создания удобрений с продленным сроком действия, так называемых медленнодействующих удобрений. Наиболее эффективными являются удобрения, скорость растворения которых примерно равна скорости потребления питательных элементов растениями. Такие удобрения в отличие от применяемых не вызывают загрязнения окружающей среды и отрицательных экологических последствий [205, 212].

Особенно актуален вопрос гранулирования калийных удобрений на предприятиях РУП «ПО «Беларуськалий» в связи с высокой гидрофобностью поверхности хлористого калия, обусловленной применением аминов в технологиче-

ском процессе обогащения калийной руды, и низкой адгезией частиц друг к другу. Гранулирование хлористого калия методом прессования требует высоких температур и давления, а методом динамического структурообразования («окатывания») – практически невозможно в связи с образованием гранул с низкой прочностью и малым выходом фракций оптимального размера.

Структурообразование дисперсных систем принципиально различается при осуществлении в статических и динамических условиях. В процессе статического структурообразования на первой стадии под воздействием внешних сил (давления) происходит переупаковка, частичное разрушение и сближение соединяемых частиц. При этом в частице происходят в основном структурные деформации. С ростом нагрузки доля структурных деформаций уменьшается и начинает преобладать сдвиг частиц, сопровождающийся дальнейшим их разрушением, изменением формы и внутренней пористости. В результате деформации твердых частиц в поверхностном слое увеличивается число контактов и создаются благоприятные условия для межмолекулярного сцепления структурных элементов. На второй стадии стабилизации структуры процесс разрушения частиц практически заканчивается. При дальнейшем повышении нагрузки (давления) происходит упругое и упруго-пластическое сжатие агломератов. Кроме того, резко возрастает число контактов между хаотически расположенными осколками частиц, что вызывает объемное упрочнение материала.

Структурообразование дисперсных систем в динамических условиях происходит за счет последовательного наслаивания частиц на поверхности агрегатов, слипания отдельных агрегатов и частиц и состоит из следующих стадий: взаимодействия исходного порошка с жидкой фазой с образованием коагуляционных структур; формирования пластичных агрегатов; стабилизации структуры агрегатов за счет образования прочных фазовых контактов между частицами дисперсной фазы. На последней стадии возникают конденса-

ционные структуры с фазовыми контактами, образующимися после отверждения прослойки между частицами дисперсной фазы. Формирование твердофазных контактов может осуществляться за счет кристаллизации растворенного вещества увлажненной твердой фазы или, например, при отверждении полимерных связующих добавок на поверхности частиц.

Структурообразование дисперсных систем в динамических условиях имеет ряд преимуществ. В данном случае формирование агрегатов (образование зародышей) и их укрупнение за счет наслоения частиц пыли на центры образования зародышей осуществляется самопроизвольно – посредством действия капиллярных сил, тогда как прессование требует значительного внешнего давления для уплотнения частиц. На практике использование метода структурообразования в динамических условиях позволяет значительно снизить энергопотребление и получить агрегаты шарообразной формы [213, 214].

Следует отметить, что в некоторых системах возможно использование только динамических условий, например при структурообразовании тонкодисперсных (пылевидных) фракций хлорида калия. Прессование пыли, в том числе и с использованием специальных связующих добавок, практически невозможно, что обусловлено сильно развитой межфазной поверхностью, высокой концентрацией дисперсной фазы и плохой смачиваемостью поверхности пыли. Гранулирование пылевидной фракции хлористого калия в динамических условиях эффективно только при использовании структурообразователей. Применение полимеров затруднено в связи с относительно высокой вязкостью водных растворов и плохим распределением на гидрофобной поверхности. Реакционноспособные олигомеры теряют устойчивость при контакте с поверхностью соли и в связи с разделением фаз также плохо распределяются по поверхности частиц. ПАВ улучшают смачивание гидрофобной поверхности, но не обладают структурообразующим действием. Конечно, о применении неводных реагентов речь не идет. Решением проблемы

является комплексное использование реагентов. В работах [163, 167, 185, 203] экспериментально доказана возможность целенаправленного регулирования процесса структурообразования солевых дисперсных систем применением композиций реагентов, функционально дополняющих друг друга за счет изменения коллоидно-химических свойств (поверхностного натяжения, вязкости растворов композиций, устойчивости в присутствии солей) по сравнению с индивидуальными компонентами. Выявлен синергизм структурообразующего действия трехкомпонентной модельной системы, включающей полимер, реакционноспособный олигомер, ПАВ, по сравнению с индивидуальными компонентами и их бинарными композициями и установлена корреляция между составом модельной композиции и эффективностью процесса структурообразования солевой дисперсной системы на основе хлористого калия в динамических условиях. Разработан структурообразователь для практического применения на основе ЛС и КФС, обладающий достоинствами модельной системы и преимуществами при использовании в сельском хозяйстве: природным происхождением ЛС, содержанием биологически-активных гуминовых веществ и полезных для растений макро- и микроэлементов [204, 215].

В работах [171, 189, 191–193] показана перспективность использования ПК на основе ЛС и КФС в качестве структурообразователя при производстве калийных и калийно-медных удобрений пролонгированного действия методом прессования: экспериментально доказано улучшение показателей прочности на сжатие и степени растворения более чем в 2 раза по сравнению с исходным хлористым калием и почти в 1,5 раза – по сравнению с добавлением КФС в индивидуальном состоянии.

В заключение следует отметить, что вопросы влияния низкомолекулярных электролитов на свойства и стабильность полимерных комплексов мало освещены в литературе. Дискуссионный характер имеющейся информации ограничивает возможность выработки научного подхода к практическому

применению ПК в солевых средах. Анализ литературных данных и результаты собственных исследований позволяют сделать вывод о целесообразности применения ПК, образованных в результате матричных полиреакций, поскольку в данном случае присутствие низкомолекулярного электролита способствует образованию комплекса, а не разрушает его.

Таким образом, можно сделать вывод о новых возможностях применения полимерных комплексов для структурообразования солевых дисперсных систем. Сочетание функциональных свойств компонентов, входящих в состав комплексов, обеспечивает синергетический эффект и целенаправленное регулирование физико-механических свойств дисперсных систем. Эффективность технологических процессов гранулирования минеральных удобрений, в частности хлористого калия, методами прессования и окатывания значительно повышается при использовании ПК в качестве структурообразователей.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОАККУМУЛИРУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ (ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ)

Известно большое количество природных и синтетических, органических и неорганических соединений, способных поглощать воду. Данная способность определяет физико-химические, реологические и другие свойства полимеров, желатина, декстрана, торфосодержащих систем и т. д. [216, 217]. Полимерные гидрогели (ПГГ) выделены в отдельную группу в связи со способностью к поглощению и удерживанию очень большого количества воды и растворов, в сотни и тысячи раз превышающего массу сухого вещества. Способность к экстремальному набуханию обусловлена наличием трехмерной сетчатой структуры, образованной макромолекулами полимеров, с относительно малой плотностью поперечных сшивок. Число узлов сшивки не меняется при взаимодействии с водой, однако расстояние между ними в каждой отдельно взятой цепи может значительно увеличиваться за счет набухания [218].

4.1. Получение полимерных гидрогелей

Несмотря на то что в высокомолекулярной химии логичным является переход от водорастворимых полимеров к комплексам полимеров, на практике трехмерные полимерные сетки практически не получают прямым «сшиванием» макромолекул полимеров друг с другом. Чаще всего ПГГ получают способами, аналогичными синтезу полимеров, соблюдая условие образования поперечных сшивок, что приводит к формированию пространственной структуры

конечного продукта. Обычно в исходную мономерную смесь вводят сшивающий агент, обладающий функциональными группами, способными встраиваться в полимерную цепь, благодаря чему макромолекулярные цепи оказываются химически связанными друг с другом [218–220].

Наиболее распространенными являются следующие способы синтеза ПГГ:

полимеризация за счет реакции между мономерами и сшивающим агентом в присутствии инициаторов реакции полимеризации или под воздействием внешнего излучения;

прививка мономеров к полимерам, чаще природным (крахмалу, целлюлозе и ее эфирам, желатину).

В методах, относящихся к первой группе, в качестве мономеров наиболее часто используют акриламид, гидроксилалкилметакрилаты, акриловую и метакриловую кислоты, винилпирролидон, а в качестве сшивающих агентов – бисакриламидные и галоидосодержащие соединения, гликоли, полиглицидиловые эфиры, глутаровый альдегид, дивинилбензол, многоатомные спирты, многоосновные кислоты и их производные [218, 221–224]. Полимеризацию проводят суспензионным методом в водной среде или в органическом растворителе, обычно при повышенных температурах. Полученный продукт отделяют от растворителя, сушат и измельчают. Ввиду того, что в ряде случаев термическая сушка может привести к нарушению структуры гидрогеля, процесс обезвоживания может проводиться криогенными методами [225].

Радикальной сополимеризацией в водной среде ионогенных мономеров – сополимеров N-изопропилакриламида, акриловой кислоты и других синтезированы гидрогели, обладающие высокой степенью и скоростью набухания. В качестве сшивающих агентов реакций полимеризации могут быть использованы металлы, в частности цинк, магний, железо, алюминий, для полимеризации мономеров акриловой кислоты [226–229].

Вторая группа методов синтеза ПГГ включает методы модификации полимеров, обычно природного происхождения –

полисахаридов, крахмала, целлюлозы и т. д., путем прививки мономеров к их макромолекулам. В качестве мономеров чаще всего используют акриловую и метакриловую кислоты, акриламид и др. Способы синтеза данной группы предусматривают переход от отдельных макромолекул к объектам, состоящим из большого числа длинноцепных молекул, химически связанных друг с другом за счет поперечных швов, обеспечивающих пространственную структуру, т. е. к ПГГ [230, 231].

Получение ПГГ на основе шивки непосредственно полимеров с использованием внешнего воздействия (излучения, термообработки, криогенного воздействия) по сравнению с синтезом ПГГ из мономеров в литературе описано менее подробно. Интересен криогенный метод получения ПГГ на основе поливинилового спирта, полиакриловой и полимолочной кислот, основанный на попеременных циклах замораживания и оттаивания полимерной матрицы [232, 233]. Изменением соотношения компонентов можно варьировать физическое состояние суперабсорбентов от каучукоподобных до твердо-хрупких. При увеличении в композитах содержания полимолочной кислоты гели абсорбируют не только водные растворы, но и гидрофобные углеводороды.

Общим условием для существующих в настоящее время методов синтеза ПГГ является то, что функциональные группы сшивающего агента должны быть встроены в макромолекулярную цепь достаточно редко, формируя поперечно сшитую пространственно разветвленную структуру.

Несмотря на большое количество работ, посвященных синтезу ПГГ, в литературе практически не рассматриваются более простые в исполнении способы их получения через химические реакции между полимерами без использования мономеров, сшивающих реагентов, внешнего излучения и т. д.; описано лишь несколько вариантов гидрогелей, полученных таким методом для конкретных практических целей [234–236]. Следует отметить, что способ получения гидрогелей через образование полимерных комплексов (ПК)

имеет ряд преимуществ перед традиционными способами синтеза: отсутствие специального оборудования и добавок; использование в качестве исходных компонентов полимеров, а не мономеров, что уменьшает токсичность процесса; широкое распространение и доступность водорастворимых полимеров.

4.2. Общие принципы набухания полимерных гидрогелей

Рассматривая процесс набухания ПГГ, исследователи часто проводят аналогию с набуханием линейных полимеров, в частности полиэлектролитов (ПЭ). Как известно, активные звенья макромолекул ПЭ при растворении в воде в результате диссоциации групп приобретают заряд. Противоионы, экранируя заряды на полимерной цепи и находясь на достаточно близком расстоянии, тем не менее имеют возможность отдалиться от полимерной цепи настолько, что в действие вступают силы отталкивания между зарядами, зафиксированными на цепи макромолекул. Последние, отталкиваясь друг от друга, стараются максимально развернуться, что приводит к увеличению размеров полимерного клубка. Описанный известный «полиэлектролитный эффект» в общем случае распространяется и на поведение ПГГ с той разницей, что кроме полиэлектролитного разворачивания клубка действуют еще и упругие силы, обусловленные существованием узлов сшивки [237, 238].

ПГГ можно представить как упругую сетку, в которой заряды фиксированы, а противоионы движутся свободно. Тепловое движение подвижных ионов заставляет их покидать объем полиэлектролитной сетки. Этому процессу препятствует электростатическое притяжение зарядов противоположного знака, жестко связанных с сеткой. В результате на границе раздела фаз полимерная сетка–раствор образуется двойной электрический слой, который оказывает влияние на диффузионные процессы проникновения растворителя

внутри сетки. Поле двойного электрического слоя проявляет себя двояким образом. С одной стороны, оно действует на подвижные ионы, не давая проникать далеко в толщу раствора, а с другой – влияет на заряд сетки, который возникает в приповерхностной области геля после того, как последнюю покинула часть подвижных ионов [239, 240].

Таким образом, основными параметрами, способствующими набуханию полимерного клубка, являются силы отталкивания фиксированных одноименно заряженных звеньев в пределах клубка и осмотическое давление, создаваемое движением противоионов. Фактором, препятствующим набуханию, являются силы энтропийной упругости, которые возникают из-за снижения набора возможных конформаций при набухании (растяжении) макромолекулы. В случае ПГГ упругие силы обусловлены существованием узлов сшивки пространственной сетки. Равновесное набухание достигается при условии баланса сил отталкивания и сил упругости. С одной стороны, степень набухания определяется осмотическим давлением и сродством полимера к воде (в общем случае – к растворителю), а с другой – плотностью поперечных связей в полимере [241, 242].

4.3. Полимерные комплексы с гидроаккумулирующими свойствами

Для получения гидроаккумулирующих полимерных комплексов (ГПК), необходимо выполнение нескольких условий, определяющих свойства исходных компонентов и параметры синтеза. Условием синтеза ГПК является образование сшитой, не растворимой в воде полимерной основы с низкой плотностью сшивок. В связи с определяющей ролью «полиэлектrolитного эффекта» при набухании ГПК в качестве их компонентов являются предпочтительнее ПЭ, чем неионогенные полимеры. В связи с тем, что набухание ГПК происходит за счет диссоциации ионогенных групп и отталкивания одноименно заряженных звеньев полимерной сетки

друг от друга, оптимальными являются такие условия набухания (кислотность, состав среды набухания, температура и т. д.), которые обеспечивают максимальную степень диссоциации ионогенных групп ГПК. На примере ГПК, образованных полиакриловой кислотой (ПАК), поливиниловым спиртом, полиэтиленгликолем (ПЭГ), в работе [243] обсуждается влияние свойств исходных компонентов и условий синтеза на степень набухания конечного полимерного продукта. В водных растворах в области низких значений рН карбоксильные группы ПАК, находящиеся в недиссоциированном состоянии, обеспечивают возможность образования водородных связей с участием функциональных групп электронодонорных полимеров, в частности ПЭГ и поливинилового спирта (ПВС). При повышенной температуре при условии удаления воды из зоны реакции в результате химической реакции между карбоксильными группами поликислоты и гидроксильными группами спирта, катализируемой протонами водорода, происходит образование не растворимого в воде продукта, способного к поглощению воды (около 700 г воды на грамм полимерной основы). Предполагается, что структура ГПК формируется в виде совокупности клубков макромолекул поликислоты, сшитых цепочками ПВС в единую пространственную сетку. При набухании сшитого ГПК в воде происходит диссоциация карбоксильных групп ПАК; одноименно заряженные звенья полимерной сетки отталкиваются друг от друга и цепи, изначально свернутые в клубки, вытягиваются и распрямляются. В результате образец синтезированного ПК значительно увеличивается в размерах – набухает, поглощая воду [243, 244]. Взаимодействие функциональных групп ПАК и ПВС и образование ПК подтверждены методом ИК спектроскопии с Фурье-преобразователем [245]. В качестве параметра, характеризующего выход сшитого полимерного продукта, использован коэффициент сшивки, рассчитанный по результатам анализа оптических плотностей полос поглощения в области анализируемых полос и внутреннего стандарта.

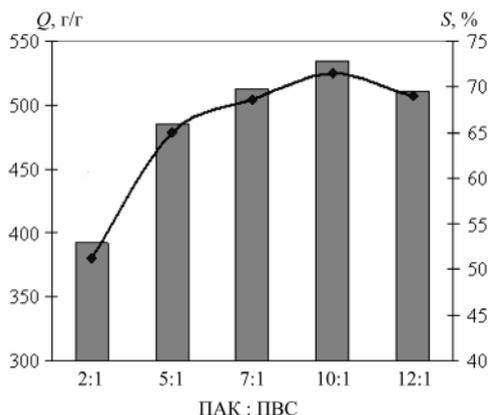


Рис. 4.1. Количество не прореагировавших карбоксильных групп (S , диаграмма) полиакриловой кислоты и равновесная степень набухания (Q , график) гидроаккумулирующих полимерных комплексов при различном соотношении компонентов в исходной смеси

Равновесная степень набухания ГПК зависит от соотношения компонентов в исходной смеси. Результаты потенциометрического титрования, с помощью которого определяли количество «свободных» карбоксильных групп ПАК в синтезированном продукте, не связанных с гидроксильными группами ПВС, свидетельствуют о том, что при эквимольном соотношении полимеров степень набухания имеет минимальное значение за счет высокой «плотности сшивки» полимерной матрицы (рис. 4.1).

Термин «плотность сшивки» полимерной сетки гидрогеля не совсем корректен в отношении ГПК. Данное выражение можно отнести скорее к характеристике регулярно сшитой пространственной структуры продукта, образованного из мономеров и сшивающего реагента. В случае образования ПГГ из полимеров, а не мономеров, взаимодействие осуществляется между макромолекулами полимеров, имеющими конформацию клубков.

Гидроаккумулирующая способность ПК зависит от количества ионогенных групп, не участвующих в образовании

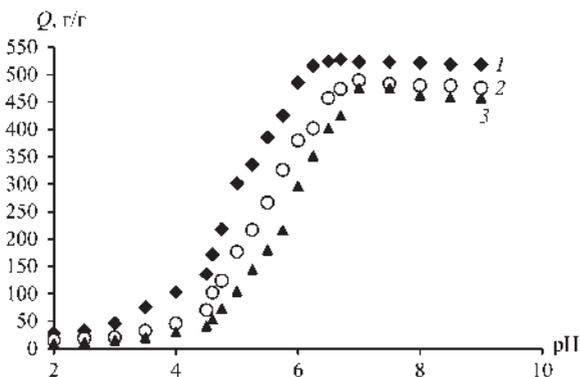


Рис. 4.2. Зависимость равновесной степени набухания (Q) образцов гидроаккумулирующих полимерных комплексов от кислотности (рН) поглощаемого раствора ПАК : ПВС: 1 – 10 : 1; 2 – 7 : 1; 3 – 5 : 1

химических связей со вторым компонентом и ответственных за набухание. Степень набухания минимальна в кислой среде, где ионизация групп подавлена. Как видно из рис. 4.2, гидрогель набухает по мере повышения рН, причем раньше других – комплекс с избытком поликислоты (ПАК : ПВС = 10 : 1).

Равновесная степень набухания ГПК на основе ПАК и ПВС и кинетика процесса набухания определяются молекулярной массой (ММ) исходных компонентов, причем, определяющее значение имеет ММ полиэлектролитного компонента (в данном случае ПАК). Повышение ММ полиэлектролита приводит к росту скорости набухания и равновесной степени набухания, что обусловлено увеличением размера клубков макромолекул и количества ионогенных групп.

Обсуждается возможность использования сополимера акриламида с акриловой кислотой (САА) с различным количеством ионогенных групп в качестве компонента ГПК [246–248]. Экспериментально показано, что через некоторое время происходит изменение физико-химического состояния набухших образцов сополимера: их консистенция становится близкой к вязким растворам полимеров. По-видимому, в данном случае взаимодействие компонентов не обеспечи-

вает прочности пространственной структуры, достаточной для нерастворимого состояния образца.

Выбор исходных компонентов для синтеза ПК, обладающих гидроаккумулирующими свойствами, является достаточно сложной задачей. Степень набухания ГПК возрастает с увеличением количества ионогенных групп в молекулах исходных компонентов. Для создания полимерной пространственной сетки взаимодействующие полимеры должны иметь молекулярную массу, превышающую некоторый уровень, конформационное соответствие макромолекул, чтобы иметь возможность доступа друг к другу, и тип функциональных групп, потенциально способных образовать химическую связь.

В процессе комплексообразования полимеров можно выделить два этапа: образование ПК в водном растворе, когда взаимодействие компонентов носит обратимый характер, и стадию химической реакции, в результате которой образующееся соединение не может быть разделено на исходные компоненты. Выделение данных стадий весьма условно, так как обе являются этапами одного процесса. В том случае, если цель процесса – получение полимерного материала с высокой степенью набухания, то факторы, в большей степени влияющие на результат взаимодействия компонентов на первом этапе, – химическое строение компонентов, кислотность растворов, концентрация и соотношение полимеров в исходной смеси – имеют не менее важное значение, чем параметры второй стадии – температура и продолжительность синтеза.

4.4. Влияние состава среды набухания на устойчивость гидроаккумулирующих полимерных комплексов

Как отмечалось ранее, основное внимание исследователи традиционно уделяют ППГ, обладающим заряженной пространственной сеткой, что обусловлено их более высокой степенью набухания и существенно более простой трактовкой его механизма, основанной на представлениях о пространст-

венном расположении зарядов и их электростатическом взаимодействии. Влияние растворителя, среды набухания в таких случаях ограничивается учетом влияния природы растворителя на степень ионизации полимерной матрицы. Такой подход, предусматривающий сознательное ограничение числа факторов, принимаемых во внимание, допустим в случаях исследования и описания модельных систем, в которых доминируют электростатические взаимодействия и механические перемещения сегментов пространственной сетки [249, 250].

Вместе с тем подобными теоретическими представлениями вряд ли можно пользоваться при исследовании реальных систем, в которых одновременно существуют два (или более) типа конкурирующих взаимодействий. Так, нельзя утверждать, что в полиэлектролитных гидрогелях присутствуют только электростатические взаимодействия, не принимая во внимание взаимодействие полимер–растворитель.

По мнению авторов [251, 252], неоднородное состояние структуры в гидрогелях необходимо учитывать при исследовании вопросов влияния природы растворителя на степень набухания и устойчивость ПГГ. Неоднородность различных областей можно подтвердить, используя способность цветных индикаторов реагировать на изменение рН среды. Введение в систему гидрогель–раствор цветных индикаторов позволяет выявить существование областей с различной концентрацией зарядов. Образцы гидрогеля на основе полиакрилата натрия, полученные в результате сшивки мономеров аллилкарбоксиметилцеллюлозой, помещенные в водный раствор индикатора, меняют окраску только в случае сильно диспергированных (с размером частиц ПГГ менее 1 мкм^3) образцов.

Контрольные эксперименты показали, что растворы соответствующих линейных макромолекул, взятые в том же процентном соотношении, что и для набухшего гидрогеля, проявляют выраженную реакцию на рН индикаторы. Полученные экспериментальные данные подтверждают мнение

ряда исследователей о доминирующей роли поверхностных явлений при набухании ПГГ. Действительно, с повышением степени дисперсности возрастает отношение площади поверхности образца к его объему, что приводит к увеличению доли зарядов, приходящихся на приповерхностные слои [252, 253].

Приведенные выше рассуждения позволяют рассмотреть процесс набухания ПГГ в различных средах с точки зрения влияния состава растворителя на поверхностный слой гидрогеля. Изменение рН раствора, увеличение концентрации ионов низкомолекулярного электролита, присутствие апротонных растворителей в среде набухания влияют на плотность заряда двойного электрического слоя и уменьшают или увеличивают вероятность диффузии растворителя в массу геля.

Чувствительностью к изменениям рН среды набухания обладают ПГГ, содержащие группы кислоты или основания, способные к ионизации при изменении рН. Ионизация функциональных групп вызывает набухание геля из-за осмотического давления подвижных противоионов [253, 254]. Гидрогели, содержащие кислотные группы, набухают в щелочной среде, но коллапсируют (выделяют воду) в кислой, где ионизация подавлена. Напротив, гидрогели с основными группами набухают в кислой среде, но коллапсируют при повышении рН. ПГГ на основе сополимеров метакрилатов характеризуются уменьшением объема в области рН 4,0–6,0. При увеличении рН гидрогель поглощает 50–200 мл раствора на грамм полимерной основы, тогда как при рН < 4,0 продукт коллапсирует и степень набухания уменьшается до 1,5–2,0 мл/г. Установлено, что на характер зависимости степени набухания от рН не влияет длина полимерных цепей, если образующие звенья взяты в стехиометрических количествах [253, 254].

Присутствие низкомолекулярных электролитов в поглощаемом растворе приводит к подавлению диссоциации групп полимерной сетки гидрогеля и увеличивает плотность двой-

ного электрического слоя, вследствие чего диффузия растворителя в массу геля уменьшается. Перераспределение противоионов в поглощенной жидкости и их фиксация около противоположно заряженных функциональных групп полимерной сетки приводит к снижению осмотического давления, создаваемого внутри сетки геля противоионами. Когда силы упругости, обусловленные фиксированным состоянием ячеек сетки, начинают преобладать над расширяющим ее давлением, последняя сжимается, и происходит коллапс – выделение жидкости [255, 256].

Поведение ПГГ в растворах низкомолекулярных электролитов обсуждается в литературе в основном с точки зрения взаимодействия ионов металлов и полимерной основы сетки. Основным результатом этого взаимодействия связан с изменением электрического заряда сетки. Например, реакция комплексообразования при протонировании сетки, содержащей полиэтиленимин, ионами меди переводит незаряженную форму геля в заряженную, что увеличивает степень ее набухания. В этом случае протекает реакция с образованием координационного иона (в состав которого входят функциональные группы сетки), имеющего положительный заряд.

Степень набухания вследствие приобретения сеткой заряда возрастает до тех пор, пока ионы меди продолжают связываться функциональными группами гидрогеля. В точке, соответствующей насыщению ПГГ ионами меди, изменение степени набухания прекращается. При дальнейшем возрастании концентрации ионов меди ПГГ ведет себя аналогично анионному в растворе щелочного металла: увеличение концентрации соли приводит к снижению степени набухания, что трактуется с точки зрения электростатических эффектов [257].

В результате исследования динамики набухания сильно заряженной полимерной сетки в растворах солей поливалентных металлов сделано заключение о снижении скорости набухания за счет изменения во времени локальной плотности сеточного заряда в поверхностном слое гидрогеля.

Данные, характеризующие кинетику набухания полиакрилатного гидрогеля в растворах солей хлористого натрия, азотнокислого серебра и сульфата меди в сочетании с результатами, полученными методом светорассеяния, свидетельствуют о взаимодействии функциональных групп полимерной сетки с металлами [258, 259].

Для ПГГ, содержащих карбоксильные, гидроксильные, азотсодержащие функциональные группы, характерны реакции комплексообразования с металлами, равновесие которых определяется концентрацией ионов водорода в системе. Об образовании комплексов с ионами железа (Fe^{3+}) и меди (Cu^{2+}) сообщается в [260]: металлы образуют металлогидроксидные кластеры при содержании ионов металлов ≤ 120 на цепь полимера, что показано методом электронной микроскопии. Степень набухания ПГГ на основе полиакрилатов в деионизированной воде и в растворах хлорида натрия, солей меди, кобальта и никеля уменьшается с ростом концентрации солей, при этом влияние анионов изменяется в ряду одновалентные < двухвалентные < трехвалентные [260, 261]. Увеличение концентрации электролита в поглощаемом растворе и переход от однозарядного (K^+) к двух- (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}) и трехзарядному (Fe^{3+}) катионам приводит к уменьшению степени набухания ГПК на основе ПАК и ПВС (рис. 4.3). Степень набухания снижается в 1,5–2 раза при увеличении концентрации соли от 0,001 до 0,1 % и в среднем в 1,8 раза с ростом заряда катиона в ряду $\text{K}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, Zn^{2+} , $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Скорость набухания в течение первых трех часов в указанном ряду снижается в среднем в 1,7 раза и возрастает в 3 раза с уменьшением концентрации соли на порядок.

Регулирование влияния низкомолекулярных электролитов на степень набухания ПГГ является достаточно сложной задачей, так как предполагает одновременный учет нескольких факторов: природы катиона, концентрации низкомолекулярной соли, дисперсности гидрогеля. В общем случае присутствие низкомолекулярных электролитов снижает на-

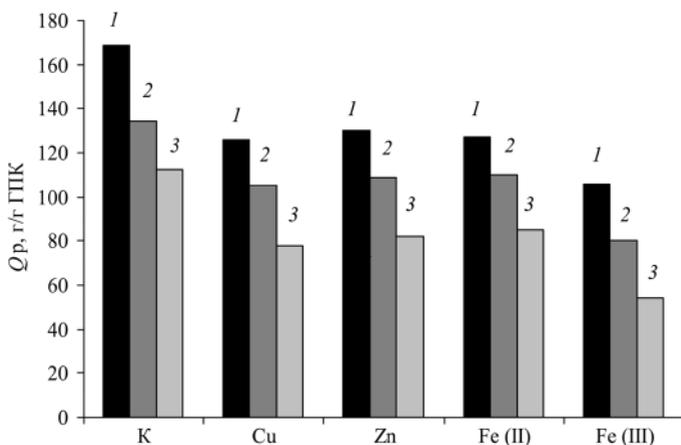


Рис. 4.3. Степень набухания (Q_p) образцов ГПК в растворах сульфатов калия, меди, цинка и железа (II и III) различной концентрации (%): 1 – 0,001; 2 – 0,01; 3 – 0,1

бухание ГПК аналогично действию солей на влагопоглощение ПГГ в общем случае, что обусловлено препятствием со стороны двойного электрического слоя как «электростатической мембраны» для проникновения любых ионов внутрь полимерной сетки [262–265].

Вопросы исследования набухания и стабильности ГПК в растворах низкомолекулярных солей интересны с практической точки зрения в связи с возможностью применения гидроаккумулирующих полимерных материалов, насыщенных водным раствором солей микроэлементов (калия, меди, цинка, молибдена, железа и т. д.), в агрохимии для регулирования водного баланса и питания растений, ускорения прорастания семян, снижения расхода микроэлементов при общем улучшении характеристик растений и увеличении урожайности [266], что подробнее будет описано ниже.

ГПК, представляющие собой ансамбль макромолекул полимеров, обладают гораздо более разветвленной структурой по сравнению с линейными полимерами. В отличие от полимеров гидрогели не растворяются со временем, так как их основой является сшитая полимерная сетка. Пространствен-

ная сетка ГПК характеризуется низкими значениями коэффициентов диффузии, поэтому смешение полимерной основы и поглощаемой жидкости осуществляется медленно. При этом вследствие способности пространственной сетки деформироваться жидкая фаза на промежуточных стадиях растворения не только заполняет пустоты между отдельными звеньями, но и увеличивает расстояния между узлами сшивки, не нарушая узлы полимерной сетки гидрогеля. Именно последнее приводит к значительному увеличению объема гидрогеля по сравнению с исходным. Набухший ГПК фактически представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в ячейках пространственной сетки гидрогеля.

Максимальная или равновесная степень набухания ГПК определяется природой полимерной основы и жидкой фазы, точнее сродством между ними, а также плотностью пространственной сетки сшитого ГПК.

Авторы [263, 267, 268] провели теоретическое рассмотрение процесса набухания полимерной сетки, который происходит до тех пор, пока осмотическая сила жидкости, проникающей в фазу полимера, не уравновесится упругой силой полимерной сетки. Поглощение жидкости набухающим ГПК сопровождается увеличением энтропии растворителя за счет его смешения с полимерной матрицей и уменьшением энтропии полимера из-за распрямления его цепей.

В общем случае уравнение состояния системы связывает давление, объем, температуру и другие параметры системы, находящиеся в равновесии: $F(P, T, V, \dots)$ и с учетом уравнений (1.3) и (1.4) (приведенных в главе 1) имеет следующий вид:

$$\frac{\pi}{C_{\text{п}}} = RT \left[\frac{1}{M_2} + \frac{\rho_2}{M_1} \rho_1^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) C_{\text{п}} \right], \quad (4.1)$$

где $C_{\text{п}}$ – концентрация полимера; ρ_1 и ρ_2 – плотность растворителя и полимера; M_1 – молекулярная масса растворителя; M_2 – молекулярная масса полимера; χ – параметр взаимодействия полимер–растворитель.

$$\frac{\pi}{C_n} = RT(A_1 + A_2 C_2 + \dots), \quad (4.2)$$

в котором A_1 и A_2 – вириальные коэффициенты.

A_2 учитывает отклонение раствора полимера от идеального поведения и определяется по тангенсу угла наклона зависимости приведенного осмотического давления от концентрации раствора. A_2 зависит от параметра взаимодействия полимер-растворитель χ , в связи с чем определяется природой растворителя и является характеристикой его термодинамического качества, т. е. термодинамического сродства компонентов полимерной системы. В «хороших» растворителях $A_2 > 0$; в «плохих» $A_2 < 0$ [267, 269].

Параметр χ характеризует энергию взаимодействия полимера и растворителя и учитывает как тепловые, так и ориентационные эффекты растворения (набухания как начальной стадии растворения). В связи с этим χ можно представить в виде двух составляющих: энтальпийной (κ) и энтропийной (ψ):

$$\frac{1}{2} - \chi = \psi - \kappa = \psi \left(1 - \frac{\theta}{T}\right). \quad (4.3)$$

Параметр $\theta = \frac{\psi T}{\psi}$ имеет размерность температуры.

$$A_2 = \frac{\rho_1}{M_1 \rho_2^2 \psi \left(1 - \frac{\theta}{T}\right)}. \quad (4.4)$$

Из последнего уравнения видно, что $A_2 = 0$ при $T = \theta$, т. е. раствор полимера ведет себя как идеальный. Состояние, в котором $A_2 = 0$ называется θ -состоянием, а растворители, в которых оно может быть реализовано, – θ -растворителями.

При набухании как полимера, так и полимерного гидрогеля, осмотическая сила, приводящая к диффузии жидкости внутри полимерного клубка, существенно зависит от энергии взаимодействия полимер-растворитель. В «хороших»

растворителях чем сильнее взаимодействие полимер–растворитель, тем больше последнего оказывается внутри полимерного клубка при достижении равновесия. Иными словами, отталкивание между сегментами макромолекул как бы оказывается выше. Следовательно, улучшение качества растворителя приводит к увеличению размеров макромолекулярного клубка или растяжению пространственной сетки гидрогеля, т. е. к дополнительному набуханию.

Результаты анализа равновесного набухания гидрогелей позволили определить параметры растворимости поли-2-гидрокси-этилметакрилата (I) и его сополимера с итаконной кислотой (II) в 20 растворителях. Исследовано влияние состава бинарной смеси растворителей (вода–этанол, вода–ДМФА, вода–ДМСО, вода–ацетон, и вода–диоксан и др.) на влагоабсорбционные характеристики гидрогелей на основе сополимеров β -винилоксиэтиламида акриловой кислоты. Установлено, что чем выше значения параметров, определяющих полярность растворителей, тем лучше в них набухают полимеры. Диэлектрическая проницаемость растворителей уменьшается в ряду вода–ДМФА–этанол–ацетон. В этом же направлении изменяется в сторону снижения набухающая способность исследованных гидрогелей. Увеличение избирательности набухания не может быть однозначно связано с энергией кулоновского взаимодействия между функциональными группами полимерной матрицы и молекулами растворителя, т. е. с диэлектрической проницаемостью органического компонента. Существенное значение имеет наличие специфического взаимодействия – донорно-акцепторные и гидрофобные связи между макромолекулами полимера и молекулами растворителя [270].

Авторами [271] исследован процесс набухания гидрогеля на основе изопропилакриламида в воде и водных растворах этанола и ацетона. Показано, что количество поглощенного гелем раствора зависит от состава последнего и значительно уменьшается при содержании органического компонента более 20 масс.%. По мнению авторов [271], это связано с явле-

нием «многократных фазовых переходов» из набухшего состояния в коллапсированное и обратно, что определяется кинетикой этих процессов. Равновесие в системе описано комбинацией уравнений для свободной энергии Гиббса и Гельмгольца для жидкости и эластичной структуры соответственно. Определены составы сосуществующих фаз (в геле и в растворе). По мере набухания геля различия в этих составах уменьшаются.

Степень набухания гидрогелей, полученных на основе системы полиэтиленоксида и бутилметакрилата в этиловом спирте выше, чем в воде. Повышение степени набухания достигается при использовании в качестве растворителя водно-этанольной смеси, что, очевидно, связано с набуханием в смешанном растворе как межузловых цепей полиэтиленоксида, так и гидрофобных полиметакрилатных узлов сетки, которые в водной среде могут принимать компактную (глобулярную) конформацию [272].

Степень набухания ПГГ, полученного на основе ПАК и ПВС, в бинарной смеси этанол–вода возрастает с увеличением доли этанола и при 60%-ном содержании спирта достигает максимального значения (рис. 4.4).

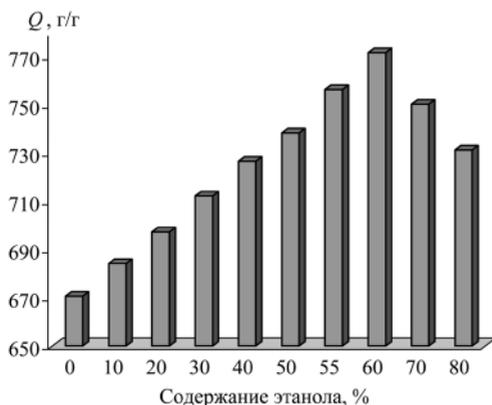


Рис. 4.4. Степень набухания (Q) гидроаккумулирующих полимерных комплексов (ПАК–ПВС) в зависимости от содержания этанола в поглощающем растворе

Учитывая то, что макромолекулы, из которых сформирована пространственная сетка гидрогеля, в процессе набухания окружены слоем более или менее прочно связанных молекул растворителя, взаимодействие макромолекул полимера и молекул растворителя (сольватацию) можно оценить сравнением параметров растворимости (ПР) гидрогеля (ПАК–ПВС) и растворителей. Рассчитанное значение ПР гидрогеля ($11,1 \text{ кал/см}^3$) ближе к показателю этанола ($12,7 \text{ кал/см}^3$), чем воды (23 кал/см^3), в связи с чем при увеличении содержания этанола в поглощаемом растворе наблюдается повышение степени набухания [273].

В соответствии с полученными экспериментальными данными можно говорить о наличии эквисольватационной точки, под которой подразумевается тот состав бинарной смеси, когда оба компонента находятся в сольватной оболочке набухающих структурных элементов гидрогеля в равных количествах (в данном случае при 60 %-ном содержании этанола в бинарной смеси). При увеличении содержания этанола в бинарной смеси выше какого-то предела фактор взаимодействия молекул воды и этанола, по-видимому, становится преобладающим над сольватацией (взаимодействием полимера с растворителем) в связи с повышением прочности структуры, стабилизированной сильными водородными связями между молекулами воды и этанола (протонного растворителя). Каждая молекула растворителя, которая присоединяется к макромолекуле полимера в процессе сольватации, должна быть выведена из области притяжения остальных молекул растворителя [274]. Иными словами, для взаимодействия макромолекул полимера с растворителем при набухании (или растворении) необходимо разрушить структуру растворителя. Увеличение содержания этанола в поглощаемой жидкости и взаимодействие молекул растворителей друг с другом вызывает снижение степени набухания гидрогеля. Если растворимость исходных полимеров в обоих компонентах растворителя является хорошей, то кривая зависимости степени набухания от состава смеси носит моно-

тонный характер. В том случае, если один из растворителей является θ -растворителем по отношению к одному из полимеров, то на кривой зависимости степени набухания от состава смеси наблюдается максимум [274, 275].

4.5. Особенности поведения полимерного гидрогеля на основе полиакриловой кислоты в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы

В последние годы значительное распространение получило компаундирование ПГГ друг с другом, с полимерами, с поверхностно-активными веществами (ПАВ), с веществами минеральной и органической природы и т. д. Получение композиций является более простым в осуществлении способом целенаправленного регулирования коллоидно-химических и физико-химических свойств ПГГ, чем поиск новых вариантов состава мономеров и условий их полимеризации. Получение композиций ПГГ с ПАВ является одним из наиболее интересных направлений исследования взаимного влияния разных по химической структуре и природе соединений.

Изучение взаимодействия полимеров и ПАВ традиционно осуществляют сравнением свойств (вязкости, поверхностного натяжения, кислотности и т. д.) растворов исходных компонентов и их смесей [276–278]. К сожалению, известные методы исследования не могут быть применены к ПГГ – материалам с пространственной трехмерной сеткой, построенной из химически сшитых макромолекул полимеров. Принципиальное различие в размерности линейных полимеров и ПГГ как объектов исследования является причиной их различного фазового состояния: гидрогель представляет собой нерастворимый (сильно набухающий) в воде продукт и взаимодействие с ПАВ в этом случае происходит не в растворе, а на границе раздела фаз гель–жидкость.

Анализ литературных данных по вопросам поведения ПГГ в присутствии ПАВ позволяет выделить два основных научных подхода. В основе одного из них лежит изучение

процесса набухания гидрогеля в водных растворах ПАВ различного типа. В ряде работ экспериментально установлено образование мицелл из молекул ПАВ в толще гидрогеля и возникновение неоднородных по плотности областей. Такие системы характеризуются появлением неоднородных областей. Молекулы ПАВ, обладающие как гидрофильными, так и гидрофобными группами формируют мицеллярные области в толще геля, что подтверждается экспериментальными данными [279]. Гидрогель, частично «заселенный» молекулами ПАВ, имеет выраженную границу между наружным слоем и внутренними областями набухшего геля. Экспериментально также показано, что элементный состав наружных областей соответствует гелю, насыщенному ПАВ, а внутренний – содержит их следовые количества. Выдерживание полученной неоднородной структуры в воде в течение длительного времени не приводит к равномерному распределению молекул ПАВ по объему образца.

В литературе использован также научный подход, основанный на изучении композиций ПАВ с полимерными гидрогелями, которые после достижения равновесного набухания диспергированы до частиц определенного размера [280]. В этом случае исследования проводились с дисперсией, в которой гидрогелевые частицы являются дисперсной фазой, а в качестве дисперсионной среды использована вода, растворы солей, апротонные растворители. В результате объединения указанных подходов высказано предположение, что в случае диспергированных гидрогелей ПАВ взаимодействуют с поверхностью раздела фаз гель–жидкость и, проникая внутрь частиц гидрогеля или оставаясь вне частиц ПГГ, образуют мицеллярные области в толще геля или в межчастичном пространстве.

В работах [280, 281] приведены результаты исследования взаимодействия ПГГ с ПАВ, имеющим противоположный заряд функциональных групп. Показано, что в результате взаимодействия ПГГ на основе ПАК с цетилпиридиний бромидом, растворенным в хлороформе, взаимодействие моле-

кул и мицелл ПАВ с полимерной сеткой происходит в основном на поверхности слабосшитой полимерной сетки. Реакция комплексообразования сопровождается коллапсом и выделением сорбционной воды из фазы геля.

Методами рентгеновского рассеяния в больших и малых углах изучена структура коллоидных комплексов, полученных при набухании ПГГ в растворах ПАВ. Показано, что диффузия молекул ПАВ в объем геля и самоорганизация молекул ПАВ внутри сетки ПГГ приводит к образованию ламелярно-упорядоченных структур, где период ламелей линейно растет с ростом длины алифатического радикала в ряду гомологов ПАВ [218].

Исследованы особенности комплексообразования ПГГ с низко- и высокомолекулярными ПАВ в водных и органических растворителях. В случае низкомолекулярных ПАВ начало их ассоциации с гидрогелями наблюдается до достижения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) детергентов. Процесс сопровождается формированием мицелл в объеме гидрогелей различной структурной иерархии, что отражается на их механических свойствах и подтверждается данными малоуглового рассеяния нейтронов. В случае высокомолекулярных ПАВ, таких, как ПЭГ, ПЭГ-монолаурат, ПЭГ-моностеарат, проникновение их в объем гидрогелей носит критический характер. Активный транспорт в объем гидрогелей в случае ПЭГ-монолаурат и ПЭГ-моностеарат наблюдается только по достижении ККМ, когда их ММ становится соизмеримой с критическими молекулярными массами линейных ПЭГ, при которых они связываются с гидрогелями благодаря водородным связям.

Выявлены закономерности ассоциации ПЭГ и их производных с гелями ПАК в метаноле. Показано, что в зависимости от структурной организации и концентрации низко- и высокомолекулярных ПАВ, можно получать модифицированные ПГГ с заданными свойствами [282]. Сополимерные гидрогели эффективно сорбируют ПАВ из нейтральных

бессолевых водных растворов при достижении определенной концентрации (критической концентрации агрегации) с образованием полимер-коллоидного комплекса. Установлено снижение критической концентрации агрегации с увеличением содержания заряженных звеньев в сополимерных сетках и отсутствие зависимости от содержания сшивающего реагента [283, 284].

В случае диспергированных гидрогелей ПАВ взаимодействуют с поверхностью раздела фаз гель–жидкость и, проникая внутрь частиц гидрогеля, образуют мицеллярные области в толще геля. В обоих случаях – при набухании ПГГ в растворах ПАВ различного типа и при взаимодействии диспергированных частиц гидрогеля с ПАВ – возможно получение композиций, которые сочетают свойства гидрогеля и поверхностно-активные свойства. В целом вопросам влияния ПАВ на структуру и свойства ПГГ в литературе уделено мало внимания, особенно взаимодействию диспергированных ПГГ с растворами ПАВ различного типа, хотя с практической точки зрения это интересно для получения композиций ПГГ с ПАВ.

Диспергирование ПГГ приводит к получению дисперсной системы, в которой дисперсной фазой являются нерастворимые, набухшие частицы гидрогеля, а дисперсионной средой – вода. Каждая отдельно взятая набухшая частица ГПК, помещенная в воду, может быть представлена как гомогенная упругая среда, в которой положение зарядов сетки фиксировано, а противоионы движутся свободно. При введении в дисперсию ГПК на основе ПК и ПВС катионоактивного ПАВ (цетилпиридиния хлорида) электростатическое взаимодействие противоположно заряженных групп сетки гидрогеля и ПАВ приводит к расслоению гидрогеля и выделению поглощенной воды [285]. В этом случае нейтрализация противоположных ионных зарядов ГПК и ПАВ гидрофобизирует поверхность гидрогеля и способствует ее взаимодействию с неполярными частями молекул ПАВ. В результате на гидрофобизированных участках полимерной сет-

ки гидрогеля происходит мицеллообразование ПАВ, гидрофильность ее резко снижается, и гидрогель выделяет поглощенную воду.

Введение в дисперсию частиц гидрогеля ПАВ неионогенного типа сопровождается увеличением вязкости системы. В исследуемом случае выделения поглощенной воды из частиц ГПК не наблюдается. Стабильность системы обусловлена дополнительной гидрофилизацией поверхности дисперсных частиц за счет образования полимолекулярных гидратных слоев из молекул неионогенных ПАВ, которые не диссоциируют в водных растворах, но проявляют тенденцию к сольватации. Сольватированные молекулы неионогенного ПАВ легко проникают внутрь частиц ГПК и равномерно распределяются в воде за счет образования водородных связей между атомами кислорода этоксиэтильных групп ПАВ с карбоксильными группами ГПК, как в межчастичном пространстве, так и внутри набухших частиц [286].

Установлено, что существенный рост вязкости системы ГПК–неионогенный ПАВ (в 2,3–4,5 раза) по сравнению с дисперсией гидрогеля без добавок наблюдается при концентрации ПАВ в системе, превышающей ККМ ($2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Мицеллярные области, связанные с полимерной основой гидрогеля как водородными связями, так и гидрофобными взаимодействиями, способствуют увеличению прочности системы. Как свидетельствуют литературные данные [218], аналогичным образом происходит взаимодействие между мицеллами ПЭГ и макромолекулами ПАК за счет взаимодействия этоксиэтильных групп ПАВ с карбоксильными группами поликислоты.

Вязкость композиции на основе ГПК и ПАВ анионного типа (додecilсульфата (ДДС) натрия) выше по сравнению с ГПК в индивидуальном состоянии, что можно объяснить следующим образом. На границе раздела фаз гель–раствор молекулы анионного ПАВ отталкиваются от поверхности частиц гидрогеля вследствие одноименного заряда. С одной стороны, это приводит к уплотнению двойного электриче-

ского слоя на границе раздела фаз и препятствует проникновению молекул ПАВ внутрь набухших частиц и их равномерному распределению. С другой стороны, известно, что в присутствии ПАВ в воде вокруг неполярных участков молекул ПАВ происходит перестройка граничных слоев воды, направленная на минимизацию контакта неполярных групп с последней, что способствует ассоциации неполярных групп за счет гидрофобных связей, причем наиболее стабильными являются ассоциаты с максимально плотной упаковкой. Гидрофобные взаимодействия возникают между неполярными участками как молекул ПАВ, так и макромолекул полимеров в сетке гидрогеля. При введении анионных ПАВ в дисперсию гидрогеля электростатическое отталкивание одноименно заряженных групп сетки геля и молекул ПАВ и «выталкивание» со стороны молекул воды неполярных фрагментов ПАВ и макромолекул полимеров приводит к структурированию системы. Об этом свидетельствует увеличение вязкости композиции гидрогеля с ДДС по сравнению с индивидуальным ПАВ [286, 287].

Ниже приведены результаты исследования набухания и реологических свойств системы на основе ГПК (ПАК–ПВС) и олеата натрия – анионного ПАВ, относящегося к классу солей карбоновых кислот (мыла́м). Следует отметить, что поведение данной системы принципиально отличается от рассмотренных выше. В литературе практически нет сведений о коллоидно-химических свойствах композиций, содержащих ПГГ и мыла́.

Известно, что молекулы солей карбоновых кислот (мыла) в растворе при комнатной температуре склонны к формированию слоистых гелеобразных структур. Молекулярный раствор олеата натрия обладает невысокой вязкостью; с переходом в гелеобразное состояние вязкость системы увеличивается и мицеллярная слоистая структура достигает определенной прочности, уровень которой зависит от концентрации ПАВ в растворе и от внешних факторов, в первую очередь температуры. С ростом последней в результате

теплого движения ориентированные слои молекул ПАВ разрушаются на частицы коллоидных размеров – мицеллы, а при температуре выше некоторого критического значения (точки Крафта) мицеллы переходят в ассоциаты сольватированных молекул; результатом является уменьшение вязкости раствора олеата натрия [288]. В дисперсии частиц ГПК на поверхности каждой из них молекулы воды формируют гидратный слой. Реологические свойства дисперсии частиц геля без ПАВ характеризуют структуру, полученную за счет взаимодействия частиц геля через гидратные внешние слои (рис. 4.5).

Вязкость композиции ГПК с ПАВ выше по сравнению с индивидуальными компонентами в десятки и сотни раз (рис. 4.6), что свидетельствует о формировании структуры при смешивании диспергированного гидрогеля и ПАВ. Одноименно заряженные диссоциированные карбоксильные группы, зафиксированные в сетке ГПК, и полярные группы молекул олеата натрия отталкиваются друг от друга. Кроме того, в системе при используемой концентрации ПАВ, превышающей ККМ ($26 \cdot 10^{-3}$ моль/л) [289], проявляется фактор структурно-механической устойчивости, обусловленный гидрофобными взаимодействиями неполярных групп компонентов.

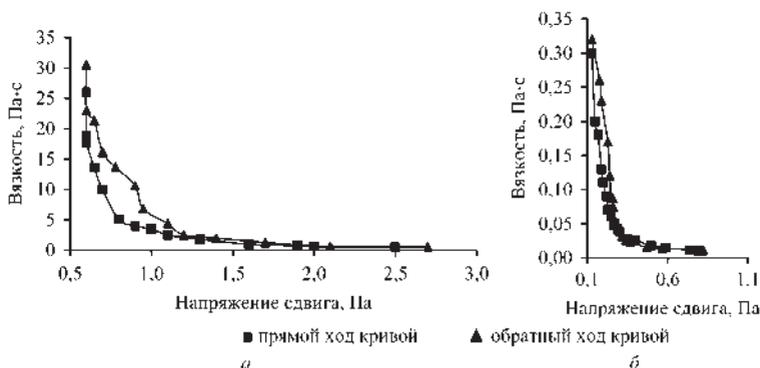


Рис. 4.5. Зависимость вязкости ($t = 20$ °С) от напряжения сдвига: *а* – полимерного гидрогеля; *б* – 1 %-ного раствора олеата натрия

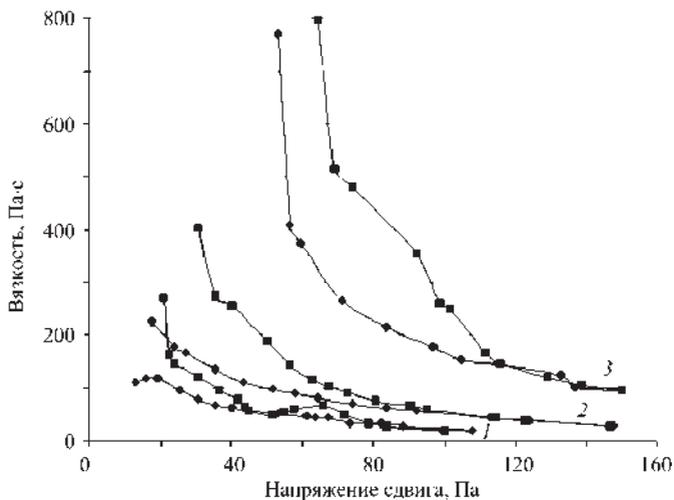


Рис. 4.6. Зависимость вязкости от напряжения сдвига композиций ГПК–ПАВ при содержании поверхностно-активных веществ: 1 – 1 %; 2 – 3 %; 3 – 5 %

Взаимодействие молекул воды с молекулами неполярной природы не выгодно с термодинамической точки зрения, вследствие чего молекулы ПАВ ассоциируют друг с другом, стремясь уменьшить суммарную площадь контакта неполярных фрагментов с водой. Мицеллярные области анионных ПАВ, которые формируются под действием гидрофобного взаимодействия неполярных частей молекул ПАВ, уплотняются за счет «вытеснения» со стороны воды и отталкивания от одноименно заряженных анионных групп гидрогеля. Контактная с гидрофобными участками полимерной сетки ГПК, мицеллы ПАВ способствуют образованию «мостиковых» связей, соединяющих частицы гидрогелевой дисперсии между собой.

Таким образом, экспериментально установлено, что в случае ПАВ анионного типа – олеата натрия – вязкость композиции ГПК–ПАВ почти на порядок выше по сравнению с ГПК и более чем в сто раз превышает вязкость раствора ПАВ с аналогичной концентрацией. Гораздо более высокая вяз-

кость системы, содержащей ГПК и олеат натрия, по сравнению с композицией, включающей анионный ПАВ – ДДС натрия, свидетельствует о формировании структуры за счет одновременного действия нескольких факторов. Соотношение гидрофильных и гидрофобных участков молекул ПАВ (гидрофильно-липофильный баланс) можно отнести к одному из основных факторов, влияющих на прочность формирующейся структуры (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Реологические параметры композиций ГПК–ПАВ

ПАВ в составе композиции	Гидрофильно-липофильный баланс	Предел текучести, Па		Вязкость, Па·с	
		R_{K_1}	R_{K_2}	η_o^*	η_m^*
ПАВ анионного типа (додецилсульфат натрия)	40	3,3	8,6	1,7	1,2
Неионогенный ПАВ	18	7,3	15,0	2,85	1,44
ПАВ анионного типа (олеат натрия)	12–14	64,6	85,1	118,2	93,7

Примечание. Концентрация ПАВ – 5 %.

Более высокая гидрофильность ПАВ способствует равномерному распределению молекул в межчастичном пространстве и проникновению внутрь частиц ГПК. Количество и плотность мицелл ПАВ в таком случае уменьшается, что приводит к снижению прочности структуры композиции ГПК с ДДС и неионогенным ПАВ.

На основании представленных данных можно заключить, что взаимодействие гидрогеля с олеатом натрия приводит к получению продукта с новыми свойствами, отличающимися от аналогичных у исходных компонентов. Научные результаты, полученные в этом направлении, важны для оценки возможного практического использования композиций на основе ПГГ и ПАВ в качестве моющих и чистящих композиций, более эффективных по сравнению с ПАВ в индивидуальном состоянии.

4.6. Стабильность полимерных гидрогелей при изменении параметров набухания

Кроме высокой степени набухания гидроаккумулирующие полимерные материалы характеризуются еще одним уникальным свойством, а именно: способностью обратимо изменять свои параметры под воздействием незначительных изменений состава поглощаемого раствора. Благодаря способности реагировать на небольшие изменения среды заранее запрограммированным образом они получили название «восприимчивые гели», «умные» материалы (англ. *intelligent materials*) [290, 291].

Чувствительность гелей к тому или иному внешнему воздействию определяется их химическим составом. В зависимости от воздействия, которое вызывает фазовый переход, восприимчивые гели разделяются на несколько групп: pH-восприимчивые, чувствительные к составу растворителя, к действию электричества, термочувствительные, и др. Фазовый переход ПТГ обусловлен коллапсом – выделением жидкости. Следует подчеркнуть, что коллапс не сопровождается разрушением полимерной основы (сетчатой структуры) гидрогеля, и это обеспечивает обратимость фазового перехода, т. е. выделение жидкости может смениться ее поглощением при изменении свойств поглощаемого раствора или условий набухания.

Вытеснение жидкости из гидрогеля обусловлено в первую очередь подавлением электролитической диссоциации ионогенных групп. Действительно, ионизация функциональных групп полимерной сетки осуществляется посредством их сольватации, т. е. при взаимодействии с растворителем и при удалении последнего электростатические взаимодействия отсутствуют. В этом случае сегменты макромолекул сетки не отталкиваются друг от друга, а, наоборот, сближаются. Сближение приводит к высвобождению растворителя. Причиной подавления диссоциации могут быть кислотные или основные группы (в зависимости от знака ионогенных

групп в сетке ПГГ) – в этом случае речь идет о рН-чувствительных гидрогелях, а также низкомолекулярные электролиты, что отмечалось выше. С увеличением концентрации электролита возрастает степень экранирования зарядов, расположенных в сетке гидрогеля. Соответственно, с повышением концентрации низкомолекулярного электролита ослабевает взаимодействие зарядов друг с другом (отталкивание в случае одноименных зарядов) и структура переходит в компактное состояние с выделением поглощенного раствора. С одной стороны, чувствительность гелей к тому или иному внешнему воздействию позволяет использовать их в различных областях жизнедеятельности человека. С другой стороны, эти же качества придают нестабильность ПГГ и могут вызвать их разрушение при колебаниях рН, температуры, совмещении с солями, органическими растворителями, кислотами, щелочами и т. д. В некоторых случаях представляется трудным достижение высокой влагоабсорбционной способности и сохранение устойчивости ПГГ без коллапса системы.

Учитывая вышесказанное, актуальной задачей является разработка новых ПГГ с регулируемыми коллоидно-химическими свойствами и высокой устойчивостью к изменению внешних факторов, перспективных для создания разнообразных композиций на их основе.

ПГГ, синтезированные на основе мономеров, характеризуются более упорядоченным и регулярным строением пространственной структуры по сравнению с ГПК. В частности, ГПК на основе ПАК и ПВС, синтезированный в кислой среде при повышенной температуре и образованный за счет взаимодействия карбоксильных групп поликислоты и гидроксильных групп ПВС по реакции этерификации [243, 244], как было показано выше, обладает пространственной структурой, включающей клубки макромолекул ПАК (в кислой среде макромолекулы ПАК глобулизованы вследствие отсутствия диссоциации карбоксильных групп), «сшитые» химической реакцией с макромолекулами ПВС. Взаимодействие

ПАК с ПВС не затрагивает внутренней области глобулированных макромолекул. В клубках ПАК гидрофобные группы полимерных цепей формируют мицеллоподобные области. В процессе набухания синтезированного полимерного комплекса ПАК–ПВС с увеличением рН среды набухания карбоксильные группы ПАК, не вступившие в реакцию этерификации с ПВС и оставшиеся в свободном состоянии, диссоциируют и отталкиваются друг от друга. В таком случае клубки разворачиваются, а полимерные цепи распрямляются, что способствует набуханию комплекса. Однако частично мицеллоподобные области в клубках ПАК сохраняются и играют роль буфера при изменении условий внешней среды, влияющих на электростатические взаимодействия заряженных групп в набухающем ПК.

Принимая в качестве критериев стабильности ПГГ объем выделяющейся жидкости из равновесно набухшего ПГГ и времени ее выделения, т. е. параметров процесса, обратного набуханию, можно сравнивать устойчивость ПГГ к влиянию внешних факторов. Сравнение указанных параметров для ПГГ, полученных путем сополимеризации акриловой кислоты и винилацетата и методом образования полимерных комплексов ПАК и ПВС, показало, что процесс выделения поглощенной жидкости при добавлении низкомолекулярного электролита в случае ПК продолжался приблизительно в 2 раза дольше, чем сополимера, т. е. скачкообразного выделения влаги не наблюдалось; объем выделенной жидкости составил почти на 40 % меньше, чем в случае ПГГ на основе сополимера.

Более высокая устойчивость ГПК делает их перспективными для использования в качестве основы для композиций фармакологического и косметического назначения (дезинфицирующих гелей, мазей, кремов, препаратов для очистки и защиты кожи рук и пр.), например присутствие добавок (этанола, ПАВ, глицерина, каолина) и колебания температуры при хранении не должны провоцировать расслоение готовых композиций.

4.7. Применение гидроаккумулирующих полимерных комплексов

При обсуждении вопросов применения гидроаккумулирующих полимерных материалов можно выделить два основных направления: использование ПГГ в индивидуальном состоянии и в составе композиций.

В индивидуальном состоянии ПГГ как источник или поглотитель влаги традиционно используют в медицине (линзы, имплантаты, дренирующие материалы, покрытия для лечения ран и ожогов и т. д.), при производстве средств санитарно-гигиенического назначения (салфетки, памперсы и т. д.), в сельском хозяйстве в качестве влагоудерживающих добавок в почву, в строительстве – гидроизолирующих герметиков и т. д. [221, 292–298].

В указанных областях использования большое значение имеют два основных свойства ПГГ: способность к поглощению и удерживанию в течение длительного времени экстремально больших количеств воды и водных растворов, а также способность к изменению свойств при небольшом изменении внешних параметров (кислотности, температуры, растворителя и т. д.).

Уникальные свойства ПГГ, а именно: способность реагировать на изменение внешних параметров, позволяют использовать ПГГ в процессах обезвоживания суспензий и концентрирования белковых растворов, для выделения и очистки белков, для создания обратимо-растворимых биокатализаторов с регулируемой активностью, в качестве сенсорных систем. Интересное и перспективное применение ПГГ в медицине в качестве инертной влагосодержащей основы для лекарственных средств основано на пролонгировании действия лекарств, которые медленно выделяются в организм из полимерного носителя, однако при этом не вступают во взаимодействие с лекарством. Полимерная матрица может не только контролировать скорость выделения лекарства, но и обеспечить его доставку непосредственно к тому участку организма, который в нем нуждается [218, 294–299].

В последние годы намечается тенденция к использованию ПГГ в составе композиций. Если проводить аналогию с композиционными материалами на основе полимеров, когда продукт взаимодействия имеет свойства, принципиально отличные от аналогичных у исходных компонентов, возможно получение новых материалов с регулируемыми свойствами и на основе ПГГ. Так, например, для агрохимии актуальна задача разработки новых препаратов для капсулирования семян с целью ускорения их прорастания и улучшения качества растений. Эффективность действия и биологическая активность таких препаратов могут быть значительно улучшены при использовании композиций, включающих влагосодержащую основу (гидрогель), микроэлементы и комплексообразователь, позволяющий «подавать» питательные вещества растениям в комплексном виде.

При разработке такого рода композиций необходимо учитывать несколько факторов: устойчивость гидрогеля-основы в присутствии солей, совместимость с комплексообразователем, регулируемое влагопоглощение, механические (пленкообразующие) свойства и т. д. Такие композиции в литературе практически не описаны; известны препараты на основе растворов полимеров (ПВС, КМЦ, крахмала и т. д.) Основным преимуществом капсулирующих препаратов на основе гидрогелей является обратимость процесса накопления и отдачи влаги семенам, что обеспечивает баланс увлажнения и одновременно питания. Применение гидрогелей для проращивания семян обеспечивает высокую скорость прорастания и увеличивает всхожесть посаженных семян [297].

Возможность регулирования степени набухания, высокий ее уровень, гелеобразная консистенция, совместимость с различными по составу дисперсными системами обуславливают перспективность использования гидроаккумулирующих материалов в качестве коллоидной основы для моющих и защитных препаратов [221, 298]. Однако в связи с недостатком информации о поведении ПГГ в присутствии ПАВ различного типа предприятия практически не выпускают

препараты моющего и защитного назначения на основе ПГГ, а используют в качестве основы традиционные – вазелин, полимеры, воск и т. д.

Применение суперабсорбентов основано на физических факторах, определяющих их основные свойства: способность к сильному набуханию и способность изменять свой объем в ответ на небольшие изменения внешних условий, а также устойчивость к изменению кислотности, температуры, условий. В связи с этим в перспективе следует ожидать не только дальнейшего роста объемов производства гидроаккумулирующих веществ, но и появления возможностей для применения этих уникальных материалов в новом для них качестве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продукты взаимодействия водорастворимых полимеров – полимерные комплексы (ПК), описанные к настоящему времени в литературе, образованные неионогенными полимерами, полиэлектролитами (ПЭ), полимерами с поверхностно-активными веществами (ПАВ) и олигомерами за счет кооперативных электростатических и гидрофобных взаимодействий, водородных связей, представляют собой новые соединения, обладающие отличными от исходных компонентов свойствами и определенным составом. Зависимость характеристик конечного продукта от природы, структуры исходных компонентов и условий проведения реакции комплексообразования позволяет получать соединения с заранее заданными свойствами и синергетическим эффектом действия по сравнению с известными полимерами в индивидуальном состоянии, в том числе с теми, которые являются компонентами комплексов, и существенно расширить области применения полимеров.

В целях развития имеющихся в литературе представлений, ограниченных рамками исследований комплексообразования полимеров, главным образом, в водных растворах, авторами данной монографии большое внимание уделено вопросам влияния низкомолекулярных электролитов на свойства и поведение сформированных ПК и, что особенно важно ввиду дискуссионного отношения к данной проблеме в литературе, – оценке возможности образования ПК в солевых средах. Следует отметить практически полное отсутствие научного интереса к изучению поведения полимеров и их

взаимодействиям в высококонцентрированных солевых (вплоть до насыщенных по соли) средах, в том числе на границе раздела фаз в коллоидных системах. Вероятно, это обусловлено методическими трудностями (число методов и приборов, позволяющих проводить исследования в таких средах, весьма ограничено) и сложностью адекватной трактовки экспериментальных результатов. Авторами ранее в отдельных публикациях, а после систематизации в данной монографии предложен механизм межмакромолекулярного взаимодействия ПЭ и матричных полиреакций в солевой среде и на границе раздела фаз в дисперсиях каолина в насыщенных солевых растворах хлорида калия.

Выделены и экспериментально подтверждены основные принципы теории «стерической стабилизации» солевых дисперсий в присутствии полимеров: флокулирующая способность последних увеличивается при снижении количества ионных связей между макромолекулами и поверхностью (т. е. при снижении степени адсорбции и уменьшении плотности заряда макромолекул), с ростом молекулярной массы полимера, с увеличением ионной силы раствора. В качестве экспериментального подтверждения показана возможность регулирования устойчивости глинисто-солевых дисперсий ПК на основе противоположно заряженных ПЭ определенного состава.

Установленные закономерности и корреляции реализованы в технологических процессах производства калийных удобрений (РУП «ПО «Беларуськалий») при обезвоживании глинисто-солевых шламов, т. е. разделении дисперсии глины в насыщенном солевом растворе на твердую и жидкую фазы. Решение данной проблемы имеет большое значение не только для предприятия, принципиально совершенствующего процесс переработки калийной руды, но и, что гораздо глобальнее, для экологии региона и всей страны в связи с сокращением, а в перспективе – с ликвидацией шламохранилищ – искусственных соляных озер, занимающих огромные площади.

Обозначено новое направление научных исследований – влияние полимеров и их комплексов на процессы структурообразования солевых дисперсий с высокой концентрацией дисперсной фазы. Классические и современные представления физико-химической механики, мало затрагивающие солевые дисперсные системы, усилиями авторов данной монографии дополнены экспериментально и научно обоснованными выводами о преимуществах использования в качестве структурообразователей солевых дисперсных систем ПК «матричного типа» как наиболее стабильных в присутствии электролитов, а также ассоциативных ПК, включающих ПАВ, для гидрофилизации поверхности дисперсной фазы и улучшения ее смачивания.

Впервые установлены закономерности модификации ПК, полученных в водных растворах, заключающейся в трансформации связей обратимого характера (водородных, электростатических, гидрофобных) в необратимые (ковалентные). Полученные зависимости степени сшивки полимеров от условий модификации, химического строения компонентов и их соотношения в комплексе позволяют синтезировать продукты с прогнозируемыми свойствами, что экспериментально подтверждено на модельных системах с карбоксилсодержащими полимерами.

Гидроаккумулирующие полимерные комплексы (ГПК), способные поглощать и удерживать (аккумулировать) в течение длительного времени значительные количества воды и водных растворов, относятся к полимерным гидрогелям. Полученные принципиально отличным от известных способом – через взаимодействие полимеров, а не синтезом мономеров, гидрогели обладают другим строением пространственной сетки и преимуществами высокой устойчивости при совмещении с различными средами. Изучение коллоидно-химических свойств и стабильности ГПК в присутствии ПАВ, низкомолекулярных электролитов, этанола позволило оценить роль электростатических, гидрофобных взаимодействий, а также изменение термодинамического качества среды набухания

в межфазных взаимодействиях на границе гидрогель–жидкость, что послужило основой для рационального выбора состава композиций на основе ГПК.

В данной монографии при изложении и обсуждении материалов, по замыслу авторов, прослеживается логическая связь от идеи – к фундаментальным исследованиям, от научных закономерностей – к реальным практическим предложениям. Так, идеи получения ПК как материалов с прогнозируемыми и регулируемыми свойствами и закономерности комплексообразования полимеров, поведения комплексов в присутствии низкомолекулярных электролитов, на границах раздела фаз в солевых дисперсных системах, воплощаются в процессах флокуляции, стабилизации, структурообразования коллоидных дисперсий, при создании новых полимерных материалов (гидрогелей) и композиций на их основе, в технологиях сгущения и обезвоживания глинисто-солевых шламмов (РУП «ПО «Беларуськалий»), очистки сточных вод и рассолов (УП «Минскводоканал», ОАО «Мозырьсоль»), капсулирования семян растений (САП «Минскзеленстрой», Центральный ботанический сад НАН Беларуси), структурообразования солевых дисперсий, в том числе минеральных удобрений, при создании новых форм лекарственных средств пролонгированного или дезинфицирующего действия, защитных и чистящих препаратов (РУП «Белмедпрепараты», ОАО «ГродноАзот») и др.

Надеемся, что представленные в данной монографии экспериментальные результаты и теоретические объяснения вызовут интерес к вопросам комплексообразования полимеров и возможностям целенаправленного использования полимерных комплексов для регулирования свойств коллоидных дисперсий и создания новых полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Платэ, Н. А.* Макромолекулярные реакции / Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа. – М. : Химия, 1977. – 256 с.
2. *Khokhlov, A. R.* Responsive Polymer Gels : Double-Stranded versus Single-Stranded DNA / A. R. Khokhlov, S. G. Starodubtsev, V. V. Vasilevskaya // *Adv. Polym. Sci.* – 1993. – Vol. 109. – P. 123–128.
3. *Flory, P. J.* **Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks** / P. J. Flory, R. Rehner // *J. Chem. Phys.* – 1943. – Vol. 11. – P. 521–533.
4. *Tanaka, T.* Phase Transitions in gels and in single polymers / T. Tanaka // *Polymer.* – 1979. – Vol. 20. – P. 1404–1412.
5. *Ben-Neim, A.* Hydrophobic Interaction / A. Ben-Neim. – N. Y. : Plenum, 1980. – 185 с.
6. *Алиновская, В. А.* Исследование влияния рН на набухание монокарбоксиметилцеллюлозы в воде / В. А. Алиновская, Ф. Н. Капуцкий, Л. А. Юркштович // *Вестн. БГУ. Сер. 2.* – 1985. – № 1. – С. 8–11.
7. *Особенности сорбционного поведения модифицированной целлюлозы при термообработке* / Г. М. Павлюченко, В. М. Сидерко, Ф. Н. Капуцкий, Л. Н. Гурина // *Журнал прикладной химии.* – 1984. – Т. 57, № 1. – С. 186–187.
8. *Старобинец, Г. Л.* Иониты и ионный обмен / Г. Л. Старобинец, Л. В. Новицкая. – М. : Химия, 1965. – 140 с.
9. *Ермолинская, Т. М.* Влияние состава и условий приготовления растворов поливинилиденфторида на структуру и проницаемость мембран / Т. М. Ермолинская, Л. А. Фенько, А. В. Бильдюкевич // *Пластические массы.* – 2008. – № 5. – С. 38–41.
10. *Бильдюкевич, А. В.* Структура и проницаемость фторопластовых мембран, полученных из трехкомпонентных систем полимер–

растворитель–осадитель / А. В. Бильдюкевич, Т. М. Ермолинская, Л. А. Фенько // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2007. – Т. 49, № 11. – С. 1979–1987.

11. *Касперчик, В. П.* К механизму транспорта гибкоцепных полимеров при ультрафильтрации / В. П. Касперчик, А. В. Бильдюкевич, Ф. Н. Капуцкий // Коллоидный журнал. – 1990. – Т. 52, № 4. – С. 690–695.

12. *Фенько, Л. А.* Вязкостные свойства растворов поли-ε-капроамида в диметилацетамиде, содержащем хлорид лития / Л. А. Фенько, А. В. Бильдюкевич // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2005. – № 4. – С. 21–24.

13. *Фенько, Л. А.* Конформационные характеристики поликапроамида в диметилацетамиде, содержащем хлорид лития / Л. А. Фенько, А. В. Бильдюкевич, В. С. Солдатов // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2006. – Т. 48, № 6. – С. 990–995.

14. *Юркштович, Т. Л.* Исследование набухания целлюлозного амфолита в бинарных водно-органических средах / Т. Л. Юркштович, Н. В. Голуб, Ф. Н. Капуцкий // Коллоидный журнал. – 1987. – Т. 49, № 6. – С. 1166–1170.

15. *Исследование* набухания карбоксилсодержащих целлюлоз в водно-спиртовых средах / В. А. Ермольчик, А. В. Белая, Ф. Н. Капуцкий, Т. Л. Юркштович // Вес. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1980. – № 5. – С. 72–76.

16. *Павлюченко, Г. М.* Влияние обработки органическими растворителями на сорбционную способность производной целлюлозы / Г. М. Павлюченко, Ф. Н. Капуцкий, А. В. Белая // Вес. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1981. – № 6. – С. 54–57.

17. *Влияние* низкомолекулярных солей на коллоидно-химические свойства и флокулирующую способность полиакриламида и его сополимеров / П. Д. Воробьев, Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева, И. В. Шестак // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2007. – № 3. – С. 10–14.

18. *Крутько, Н. П.* Влияние степени гидролиза на свойства полиакриламида в водной и солевой средах / Н. П. Крутько, З. Т. Бутко, Ф. Ф. Можейко // Вес. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1990. – № 3. – С. 95–97.

19. *Бектуров, Е. А.* Синтетические водорастворимые полимеры в растворах / Е. А. Бектуров, З. Х. Бакалова. – Алма-Ата : Наука, 1981. – 248 с.

20. *Бектуров, Е. А.* Ассоциация полимеров с малыми молекулами / Е. А. Бектуров, Р. Е. Легкунец. – Алма-Ата : Наука, 1983. – 208 с.

21. *Мусабеков, К. Б.* Поверхностное натяжение разбавленных водных растворов смесей полиметакриловой кислоты и полиэтиленгликолей / К. Б. Мусабеков, К. Ж. Абдиев, С. Б. Айдарова // Коллоидный журнал. – 1984. – № 2. – С. 376–379.

22. *Способ* получения сополимера метакриловой кислоты с терпенами : а. с. 1435580 СССР, МКИ4 С 08 F 220/06 / Л. М. Старкова, Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева ; Ин-т общ. и неорган. химии АН БССР и Белорус. политехнический ин-т. № 4154500/23–05 ; заявл. 01.12.86 ; опубл. 07.11.88 // Открытия. Изобрет. – 1988. – № 41. – С. 83.

23. *Воробьева, Е. В.* Поверхностно-активные свойства сополимера метакриловой кислоты с пиненом / Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько, Л. М. Старкова // Коллоидный журнал. – 1993. – Т. 55, № 3. – С. 16–20.

24. *Коллоидно-химические* свойства сополимера метакриловой кислоты с пиненом / Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева, И. И. Басалыга, Ф. Ф. Можейко // Докл. АН БССР. – 1990. – Т. 34, № 3. – С. 243–245.

25. *Межфазные* слои полиэлектролитов (синтетические полимеры) / под ред. К. Б. Мусабекова, Б. А. Жубанова, В. Н. Измайловой, Б. Д. Сумм. – Алма-Ата : Наука, 1987. – 112 с.

26. *Айдарова, С. Б.* Свойства синтетических полиэлектролитов на границе раздела фаз и влияние на них ПАВ : автореф. ... дис. канд. хим. наук. – Алма-Ата, 1982. – 19 с.

27. *Зезин, А. Б.* Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов / А. Б. Зезин, В. А. Кабанов // Успехи химии. – 1982. – Т. 51, № 9. – С. 1447–1483.

28. *Кабанов, В. А.* Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе / В. А. Кабанов // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 3. – С. 5–23.

29. *Воробьева, Е. В.* Коллоидно-химические свойства поликомплексов на основе поликислот и полиакриламида / Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько, А. А. Литманович // Коллоидный журнал. – 1992. – Т. 54, № 2. – С. 60–63.

30. *Барановский, В. Ю.* Комплекс полиметакриловой кислоты с полиакриламидом / В. Ю. Барановский, Л. А. Казарин, А. А. Лит-

манович // Высокомолекулярные соединения. – 1982. – Т. 24 А, № 7. – С. 1480–1483.

31. Бектуров, Е. А. Интерполимерные комплексы / Е. А. Бектуров, Л. А. Бимендина. – Алма-Ата : Наука, 1977. – 264 с.

32. Особенности равновесий при образовании комплексов поликислот и полиэтиленгликолей / А. Д. Антипина, В. Ю. Барановский, И. М. Паписов, В. А. Кабанов // Высокомолекулярные соединения. – 1972. – Т. 14 А, № 4. – С. 941–948.

33. Макромолекулярные реакции замещения и полимеризация в присутствии двух макромолекулярных матриц / И. М. Паписов, Ц. И. Недялкова, Н. К. Аврамчук, В. А. Кабанов // Высокомолекулярные соединения. – 1973. – Т. 15 А, № 9. – С. 2003–2009.

34. Vorobieva, E. Colloid-chemical properties of polymeric complexes based on polycarboxylic acids and polyacrylamide / E. Vorobieva, I. Basalyga, N. Krutko // Mat. Res. Innovat. – 2003. – N 7. – P. 322–325.

35. Можейко, Ф. Ф. Влияние совместного действия ультразвука и карбамида на коллоидно-химические свойства карбоксиметилцеллюлозы / Ф. Ф. Можейко, Т. Г. Домовская, Н. П. Крутько // Вес. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1990. – № 4. – С. 27–32.

36. Полимерный комплекс на основе полиакриламида и карбоксиметилцеллюлозы / Е. В. Воробьева, Т. Г. Домовская, Н. П. Крутько, Ф. Ф. Можейко // Высокомолекулярные соединения. – 1988. – № 8. – С. 625–627.

37. Урьев, Н. Б. Успехи коллоидной химии / Н. Б. Урьев, А. А. Потанин. – Ташкент : ФАН, 1987. – 161 с.

38. Крутько, Н. П. Поверхностная активность и мицеллообразование поверхностно-активных полимеров на основе полиакриламида / Н. П. Крутько, З. Т. Бутько // Вес. АН Беларуси. Сер. хим. наук. – 1995. – № 4. – С. 39–43.

39. Лиштван, И. И. Основные направления развития коллоидной химии в Беларуси / И. И. Лиштван, Ф. Ф. Можейко, Н. П. Крутько // Коллоидный журнал. – 1995. – Т. 57, № 4. – С. 516–520.

40. Скребнева, И. В. Синтез и исследование свойств полиарил-аминоформальдегидных полимеров / И. В. Скребнева, У. К. Ахмедов // Журнал прикладной химии. – 1980. – Т. 53, № 3. – С. 630–632.

41. Фельдштейн, М. М. Природа взаимодействия детергентов с полипептидами и синтетическими полиэлектролитами /

М. М. Фельдштейн, А. Б. Зезин // Молекулярная биология. – 1974. – Т. 8, № 1. – С. 142–153.

42. *Алексина, О. А.* Конформационные превращения в комплексах поли-L-глутаминовой кислоты с полиоснованиями / О. А. Алексина, А. Б. Зезин, И. М. Паписов // Биофизика. – 1973. – Т. 18. – С. 788–796.

43. *Мусабеков, К. Б.* Взаимодействие синтетических полиэлектролитов с ПАВ / К. Б. Мусабеков, Ж. А. Абилов, Г. В. Самонов // Коллоидный журнал. – 1978. – Т. 40, № 4. – С. 694–699.

44. *Взаимодействие* полиэлектролитов с ПАВ / К. Б. Мусабеков, Р. Е. Легкунец, Б. А. Жубанов, Ж. А. Абилов // Химия мономеров и полимеров. – 1980. – С. 104–121.

45. *Кучер, Р. В.* Взаимодействие ионных ПАВ с полиэтиленоксидом в водных растворах / Р. В. Кучер, В. Г. Львов, Л. И. Сердюк // Коллоидный журнал. – 1984. – Т. 46, № 2. – С. 262–267.

46. *Пальмер, В. Г.* О коллоидно-химических свойствах системы слабоосновный полиэлектролит–неионное поверхностно-активное вещество / В. Г. Пальмер, Т. И. Юй Цун-син // Синтетические полиэлектролиты и ПАВ. – 1986. – С. 47–51.

47. *Комплексообразование* между поликарбонowymi кислотами и мицеллами полиэтиленгликольмонолаурата в водных растворах / В. Ю. Барановский, Н. Н. Жданова, И. М. Паписов, В. А. Кабанов // Высокомолекулярные соединения. – 1980. – Т. 22 Б, № 2. – С. 854–857.

48. *Бутько, З. Т.* Взаимодействие полиакриламида различной степени гидролиза с додецилсульфатом натрия / З. Т. Бутько, Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько // Докл. АН БССР. – 1991. – Т. 35, № 12. – С. 1093–1096.

49. *Барань, Ш.* Взаимодействие высокомолекулярных флокулянтов с ионогенными поверхностно-активными веществами / Ш. Барань // Коллоидный журнал. – 2002. – Т. 64, № 5. – С. 591–595.

50. *Исследование* взаимодействия в системах на основе полимеров и поверхностно-активных веществ в водно-солевых растворах / Д. В. Чередниченко, Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева, П. Д. Воробьев // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2006. – № 2. – С. 73–79.

51. *Wang, C.* New Insights on the Interaction Mechanism within Oppositely Charged Polymer/Surfactant Systems / C. Wang, K. Tam // Langmuir. – 2002. – Vol. 18. – P. 6484–6490.

52. *Соболева, О. А.* Смешанные мицеллы и адсорбционные слои неионогенного поверхностно-активного вещества с катионным (мономерным и димерным) / О. А. Соболева, М. В. Кривобокова // Вестн. Моск. ун-та. – 2004. – Т. 45, № 45. – С. 344–349.

53. *Полиэлектролитные* комплексы на основе лигносульфонатов и их поведение в водно-солевых средах / Г. М. Шульга [и др.] // Химия древесины. – 1981. – № 2. – С. 63–67.

54. *Dragan, S.* Influence of low-molecular-weight salts on the formation of polyelectrolyte complexes based on polycations with quaternary ammonium salt groups in the main chain and poly(sodium acrylate) / S. Dragan, M. Cristea // Eur. Polymer J. – 2001. – Vol. 37, N 8. – P. 1571–1575.

55. *Опарин, А. И.* Современное состояние проблемы происхождения жизни / А. И. Опарин, К. Л. Гладилин // Успехи биол. химии. – 1980. – Т. 21. – С. 3–53.

56. *Кабанов, В. А.* Физико-химические основы и перспективы применения растворимых интерполиэлектролитных комплексов / В. А. Кабанов // Высокомолекулярные соединения. – 1994. – Т. 36 А. – С. 183–197.

57. *Moller, M.* Polyelectrolyte complexes formed by poly(dyallyl-N, N-dimethylammoniumchloride) and oligo(dextranulphate) / M. Moller, E. Nordmeier // European Polymer J. – 2002. – Vol. 38. – P. 445–450.

58. *Нестехиометрические* полиэлектролитные комплексы полиакриловой кислоты и катионных поверхностно-активных веществ / З. Х. Ибрагимова, В. А. Касаикин, А. Б. Зезин, В. А. Кабанов // Высокомолекулярные соединения. – 1986. – Т. 28, № 8. – С. 1640–1645.

59. *Краюхина, М. А.* Полиэлектролитные комплексы хитозана: формирование, свойства, применение / М. А. Краюхина, Н. А. Самойлова, И. А. Ямсков // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 9. – С. 854–869.

60. *Исследование* структур тройного полимер-металлического комплекса ПАК-ПЭИ-медь / Н. М. Кабанов, А. И. Кокорин, В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин // Высокомолекулярные соединения. – 1979. – Т. 21 А, № 1. – С. 209–217.

61. *Тройные* полимер-металлические комплексы на основе ПАК, линейного ПЭИ и меди / А. Б. Зезин, Н. М. Кабанов, А. И. Кокорин, В. Б. Рогачева // Высокомолекулярные соединения. – 1979. – Т. 19 А, № 1. – С. 118–125.

62. *Кабанов, Н. М.* Реакции образования полимер-металлического комплекса на основе ПАК, поли-4-винилпиридина и ионов переходных металлов / Н. М. Кабанов, А. М. Хван, В. Б. Рогачева // *Высокомолекулярные соединения.* – 1979. – Т. 21 Б, № 7. – С. 535–540.

63. *Крутько, Н. П.* Влияние поликомплекса ПМАК–МФС–медь на свойства хлористого калия / Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева, Н. А. Акулич // *Химия и химическая технология.* – 1987. – № 1. – С. 13–16.

64. *Использование* полимер-металлических комплексов на основе лигносульфонатов для модификации минеральных удобрений и предпосевной обработки семян / Л. А. Гомолко, Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько, С. Г. Цветков // *Вес. акад. аграрных наук Беларусі.* – 1994. – № 1. – С. 77–80.

65. *Способ* получения несслеживающегося калийно-медного удобрения : а. с. 1494480 СССР, МКИ5 С 05 D 9/02 / Н. П. Крутько, Ф. Ф. Можейко, В. Н. Авилов, О. Н. Опанасенко, Е. В. Воробьева, В. Т. Борода, А. В. Барановский, Г. В. Жевжик, П. А. Калугин, Л. И. Томчин, М. Г. Шемякина ; Ин-т общ. и неорганической химии АН БССР, Беларус. ф-л Всесоюзного науч.-исслед. Ин-та галургии. – № 4325108/26 ; заявл. 06.11.87 ; опубл. 15.10.93 // *Открытия. Изобрет.* – 1993. – № 37–38. – С. 12.

66. *Взаимодействие* смесей полиакриловой кислоты и поливинилового спирта с ионами двухвалентной меди в водных средах / Л. А. Гомолко, В. В. Громак, А. Г. Опутина, Н. П. Крутько // *Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 1999. – № 4. – С. 68–72.

67. *Маршелл, Э.* Биофизическая химия : в 2 т. / Э. Маршелл. – М. : Мир, 1981. – Т. 1. – 360 с.

68. *Дятлова, Н. М.* Комплексоны и комплексоны металлов / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов. – М. : Химия, 1988. – 544 с.

69. *Гомолко, Л. А.* Состав и физико-химические свойства лигносульфоната кобальта / Л. А. Гомолко, Н. В. Шульга, Н. П. Крутько // *Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2008. – № 2. – С. 9–15.

70. *Воробьева, Е. В.* Комплексообразование полиакриловой кислоты с ионами алюминия, лантана и циркония / Е. В. Воро-

бьева, Н. П. Крутько, И. И. Басалыга // Журнал общей химии. – 1995. – Т. 65, № 4. – С. 559–561.

71. *Способ* предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур : а. с. 1821071 СССР, МКИ5 А 01 С 1/08 / Л. А. Гомолко, Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько, С. Г. Цветков, Н. С. Гутковская; Ин-т общ. и неорган. химии АН БССР. – № 4951576/15 ; заявл. 27.06.91 ; опубл. 15.06.93 // Открытия. Изобрет. – 1993. – № 22. – С. 5.

72. *Комплексное* микроэлементсодержащее удобрение : пат. 5040 Респ. Беларусь, МПК7 С 05G 3/04, С 05D 9/02, С 05F 7/02 / Е. В. Воробьева, И. И. Басалыга, Н. П. Крутько ; заявитель Ин-т общ. и неорган. химии Нац. акад. наук Беларуси. – № а 19980599 ; заявл. 25.06.98 ; опубл. 30.03.03 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2003. – № 1. – С. 124.

73. *Кузовлева, О. Е.* Матричная конденсация мочевины и формальдегида и полимер-полимерные комплексы на основе этих конденсатов / О. Е. Кузовлева, В. С. Этлис, Ф. Н. Шомина // Высокомолекулярные соединения. – 1980. – Т. 22 А, № 10. – С. 2316–2321.

74. *Литманович, А. А.* О факторах, влияющих на структуру и свойства продуктов матричных полиреакций синтеза макромолекул / А. А. Литманович, С. В. Марков, И. М. Паписов // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 278, № 3. – С. 676–679.

75. *Кабанов, В. А.* Матричная полимеризация : в 3 т. / В. А. Кабанов // Энциклопедия полимеров. – 1972. – Т. 2. – С. 150–155.

76. *Рогачева, В. Б.* Взаимодействие полимерных кислот и солей полимерных оснований / В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, В. А. Каргин // Высокомолекулярные соединения. – 1970. – Т. 12 Б, № 11. – С. 826–830.

77. *Крутько, Н. П.* Исследование поликомплексов на основе ЛС и МФС методом ИК-спектроскопии / Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева, Ф. Ф. Можейко // Журнал прикладной спектроскопии. – 1988. – Т. 48, № 1. – С. 95–98.

78. *Крутько, Н. П.* Применение методов гель-фильтрации и вискозиметрии для определения молекулярных масс лигносульфонатов / Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева, Ф. Ф. Можейко // Вес. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1988. – № 5. – С. 14–18.

79. *Инн, У.* Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз / У. Инн, А. Резанович, Д. Горинг. – М. : Лесная пром-сть, 1969. – 386 с.

80. Шульга, Н. В. Зависимость состава и свойств лигносульфонатов от способа их выделения и очистки / Н. В. Шульга, Л. А. Гомолко, Н. П. Крутько // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 7. – С. 1164–1170.

81. Шульга, Н. В. Потенциометрическое титрование лигносульфоновых кислот / Н. В. Шульга, Л. А. Гомолко, Н. П. Крутько // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 7. – С. 1198–1202.

82. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М. : Изд-во иностр. лит-ры, 1963. – 590 с.

83. Бенуэлл, К. Основы молекулярной спектроскопии / К. Бенуэлл. – М. : Мир, 1985. – 356 с.

84. Шульга, Г. М. Особенности реакций между ЛС и полимерными основаниями в водных средах / Г. М. Шульга, Р. И. Калюжная, А. Б. Зезин // Высокомолекулярные соединения. – 1984. – Т. 26 А, № 2. – С. 291–295.

85. Шульга, Г. М. Влияние природы лигносульфонатов на их способность к комплексообразованию с полимерными аминами / Г. М. Шульга, Л. Н. Можейко, В. Н. Сергеева // Химия древесины. – 1986. – № 1. – С. 58–62.

86. Слипенок, Т. С. Исследование флокуляции в суспензиях каолинита / Т. С. Слипенок, В. В. Нечипорук, И. И. Наконечный // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24, № 2. – С. 143–153.

87. Гандурина, Л. В. Флокулирующие свойства водных растворов органических флокулянтов / Л. В. Гандурина // Вода : экологические проблемы и решения. – 2001. – № 2. – С. 60–75.

88. Меркушева, Л. Н. Исследование физико-химических параметров технологий углеобогащения в Кузбассе / Л. Н. Меркушева // Энергетика, экология, экономика средних и малых городов : материалы Всерос. науч.-практ. конф. – М., 2003. – С. 48–49.

89. Чеботарев, А. С. Применение флокулянтов на основе интерполиэлектrolитных комплексов для улучшения процессов дезактивации почв / А. С. Чеботарев, С. В. Михейкин // Вопр. атом. науки и техн. Сер. материаловед. и нов. материалы. – 2002. – № 2. – С. 162–167.

90. Screen printable hydrogel for medical applications : пат. 7105588, США, С 08 L 29/04, С 08 L 1/10. / Y. Naixin, L. M. Runge. – № 10/683530 ; заявл. 10.10.03 ; опубл. 12.09.06. – 2006. – № 1. – Р. 36.

91. Капуцкий, Ф. Н. Гидрогели медицинского назначения, полученные путем окислительно-гидролитической модификации

целлюлозы / Ф. Н. Капуцкий, Е. В. Герт, В. И. Торгашов, О. В. Зубец // Полимеры и полимерные материалы : синтез, строение, структура, свойства : сб. науч. тр. МГТУ. – М., 2005. – С. 117–126.

92. *Скрябин, К. Г.* Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / К. Г. Скрябин, Г. А. Вихорева, В. П. Варламов. – М. : Наука, 2002. – 294 с.

93. *Способ* обезвоживания глинисто-солевых суспензий, полученных при переработке калийных руд : а. с. 1088750 СССР, МКИЗ В 01 D 21/01 / Н. П. Крутько, Ф. Ф. Можейко З. Т. Бутько, М. А. Гамилов ; Ин-т общ. и неорганич. химии АН БССР. – № 3472088/23–26 ; заявл. 04.07.82 ; опубл. 30.04.84 // Открытия. Изобрет. – 1984. – № 16. – С. 16.

94. *Способ* обезвоживания твердых продуктов, полученных при переработке сильвинитовых руд : а. с. 1178465 СССР, МКИ4 В 01 D 21/02 / Н. П. Крутько, Ф. Ф. Можейко, З. Т. Бутько, Г. В. Жевжик ; Ин-т общ. и неорганич. химии АН БССР. – № 3711623/23–26 ; заявл. 19.03.84 ; опубл. 15.09.85 // Открытия. Изобрет. – 1985. – № 34. – С. 25.

95. *Способ* получения гранулированного хлористого калия : а. с. 1468890 СССР, МКИ4 С 05 D 1/02 / Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева, Ф. Ф. Можейко, И. М. Паписов, И. И. Юшкевич ; Ин-т общ. и неорганич. химии АН БССР и Белорус. науч.-исслед. институт почвоведения и агрохимии. – № 4088750/31–26 ; заявл. 11.07.86 ; опубл. 30.03.89 // Открытия. Изобрет. – 1989. – № 12. – С. 97.

96. *Способ* кондиционирования гранул хлористого калия : пат. 7861 Респ. Беларусь, МПК7 С 01 D 3/26, С 09 К 3/22, С 05 D 1/02 / Н. П. Крутько, Ф. Ф. Можейко, В. В. Шевчук, А. Д. Маркин ; заявитель Ин-т общ. и неорганич. химии Нац. акад. наук Беларуси. – № а 20030452 ; заявл. 30.12.04 ; опубл. 15.06.06 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2006. – № 3. – С. 81.

97. *Эрдей-Груз, Т.* Явления переноса в водных растворах / Т. Эрдей-Груз. – М. : Мир, 1976. – 595 с.

98. *Парфенюк, В. И.* Поверхностный потенциал на границе водный раствор/газовая фаза / В. И. Парфенюк // Коллоидный журнал. – 2002. – Т. 64, № 5. – С. 651–659.

99. *Wilson, M. A.* Comment on «Study on the liquid-vapor interface of water. I. Simulation results of thermodynamic properties and orientational structure» / M. A. Wilson, A. Pohorille, L. R. Pratt // J. Chem. Phys. – 1989. – Vol. 90. – P. 5211–5213.

100. *Eggerbrecht, J.* A functional perturbation theory for nonuniform molecular fluids/Effect of a weak dipole in a liquid-vapor interphase / J. Eggerbrecht, K. E. Gibbins, S. M. Thompson // J. Chem. Phys. – 1983. – Vol. 79. – P. 4426–4430.

101. *Hydration* properties of disaccharide aqueous solutions / C. Branca, S. Magazu, G. Maisano, F. Migliardo, P. Migliardo, G. Romeo, E. Vorobieva // Mol. Cryst. And Liq. Cryst. – 2001. – Vol. 372. – P. 25–35.

102. *QENS* study of trehalose/water/acrylamide-acrylic acid / S. Magazu, C. Branca, F. Migliardo, P. Migliardo, E. Vorobieva, U. Wandersingh // Physica B. – 2001. – Vol. 301. – P. 134–137.

103. *Старобинец, Г. Л.* Влияние природы и концентрации электролита на мицеллообразование ионных ПАВ в водных растворах / Г. Л. Старобинец, Г. А. Лаевская, Х. М. Александрович // Докл. АН БССР. – 1976. – Т. 20, № 8. – С. 710–713.

104. *Steigman, J.* The interaction of antagonistic and cooperative electrolytes in water / J. Steigman, J. Dobrov // J. Chem. Phys. – 1968. – Vol. 72, N 10. – P. 3424–3436.

105. *Влияние* низкомолекулярных солей на коллоидно-химические свойства и флокулирующую способность полиакриламида и его сополимеров / П. Д. Воробьев, Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько, И. В. Шестак // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2007. – № 3. – С. 10–14.

106. *Гроссберг А. Ю.* Теория перехода клубок-глобула : дис. ... канд. физ.-мат. наук. – М., 1974. – 178 с.

107. *Практикум* по высокомолекулярным соединениям / под ред. В. А. Кабанова. – М. : Химия, 1985. – 223 с.

108. *Воробьев, П. Д.* Образование полиэлектролитных комплексов на основе сополимеров акриламида в процессе флокуляции глинисто-солевых дисперсий / П. Д. Воробьев, Н. П. Крутько, Н. Стрнадова // Материалы XVIII Менделеевского съезда по общ. и приклад. химии. – 2007. – Т. 3. – С. 47.

109. *Воробьев, П. Д.* Исследование взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов в концентрированных солевых растворах методом ИК-спектроскопии / П. Д. Воробьев // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2005. – № 5. – С. 29–32.

110. *McGuire, M. J.* Spectroscopic investigation of the adsorption mechanisms of polyacrylamide polymers onto iron oxide particles /

M. J. McGuire, J. Addai-Mensah, E. Kristen // *J. Colloid and Interface Science*. – 2006. – N 299. – P. 547–555.

111. *Borukhov, I.* Effect of Polyelectrolyte Adsorption on Intercolloidal Forces / I. Borukhov, D. Andelman, H. Orland // *J. Phys. Chem.* – 1999. – Vol. 103, N 24. – P. 5042–5057.

112. *Okubo, T.* Adsorption of polyelectrolits on a surface colloidal the particles, studied by methods electrophoretic and dynamic light scattering / T. Okubo, M. Suda // *J. Colloid and Interface Science*. – 1999. – Vol. 213, N 2. – P. 565–571.

113. *Osterberg, M.* Influence of cationic polyelectrolits on forces between two surfaces of cellulose and between surfaces of a mineral and cellulose / M. Osterberg // *J. Colloid and Interface Science*. – 2000. – N 2. – P. 620–627.

114. *Selective* adsorption of polyacrylates depending on molecular weight during adsorption on calcite / C. Geffroy, J. Persello, A. Foissy, P. Lixon, F. Tournilhac, B. Cabane // *Colloids and Surfaces*. – 2000. – N 162. – P. 107–121.

115. *Radeva, T.* Adsorption hydrolized polyacrylamides (HPAA) on particles oxide iron (III), mobility counterions in the stabilized suspensions / T. Radeva, J. Widmaier, I. Petkanchin // *J. Colloid and Interface Science*. – 1997. – Vol. 189, N 1. – P. 23–26.

116. *Баран, А. А.* Полимерсодержащие дисперсные системы / А. А. Баран. – Киев : Наук. думка, 1986. – 204 с.

117. *Ермакова, Т. Б.* Исследование кинетики адсорбции водорастворимых полимеров методом капиллярной электрокинетики / Т. Б. Ермакова // *Некоторые проблемы физической химии : сб. статей*. – М., 2001. – С. 84–88.

118. *Касакин, В. А.* Полимер-коллоидные полиэлектролитные комплексы : получение, строение, свойства : дис. ... д-ра хим. наук. – М., 1988. – 135 с.

119. *Wagberg, L.* Adsorption of bilayers and multilayers of cationic and anionic co-polymers of acrylamide on silicon oxide / L. Wagberg, G. Pettersson, S. Notley // *J. Colloid and Interface Science*. – 2004. – Vol. 274. – P. 480–488.

120. *Dobrynin, A. V.* Adsorption of polyelectrolits on surfaces with opposite charges / A. V. Dobrynin, A. Deshkovski, M. Rubinstein // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34, N 10. – P. 3421–3436.

121. *Последовательная* адсорбция полиакриламидных соединений на поверхности каолина в солевой среде / П. Д. Воробьев,

Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева, Н. Стрнадова // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70, № 2. – С. 171–174.

122. *Воробьев, П. Д.* Особенности поведения полиакриламидных флокулянтов в насыщенных растворах солей / П. Д. Воробьев, Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева, И. И. Басалыга // Новые технологии в химической промышленности : материалы междунар. науч.-техн. конф. – Минск, 2002. – С. 6–8.

123. *Липатов, Ю. С.* Адсорбция полимеров / Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева. – Киев : Наук. думка, 1972. – 195 с.

124. *Khan, M.* Adsorption of polyampholytes on the charged surfaces / M. Khan, T. Akesson, B. Jonsson // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34, N 12. – P. 4216–4221.

125. *McGuire, M. J.* Spectroscopic investigation of the adsorption mechanisms of polyacrylamide polymers onto iron oxide particles / M. J. McGuire, J. Addai-Mensah, E. Kristen // *J. Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 299. – P. 547–555.

126. *Конформация* ионогенных макромолекул, адсорбированных на поверхности золь поликремневой кислоты / Л. Н. Ермакова, Т. А. Александрова, В. А. Касаикин, П. В. Нусс // *Высокомолекулярные соединения*. – 1985. – Т. 27 А, № 9. – С. 1845–1851.

127. *Dobrynin, A. V.* Adsorption of polyelectrolytes on positively charged surfaces / A. V. Dobrynin, A. Deshovski, M. Rubinstein // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol. 84, N 14. – P. 3101–3104.

128. *Gregory, J.* Polymer adsorption and flocculation in sheared suspensions / J. Gregory // *Colloids Surf.* – 1988. – Vol. 31, N 2/3. – P. 231–253.

129. *Kislenko, V. N.* Kinetics of adsorptions diethylenetriaminomethylated polyacrylamide on dispersed kaolin, accompanied it flocculation / V. N. Kislenko, R. M. Verlinskaya // *J. Colloid and Interface Science*. – 1999. – Vol. 216, N 1. – P. 24.

130. *Сергеева, И. П.* Модификация поверхности кварца адсорбцией катионного полиэлектролита / И. П. Сергеева, Т. Б. Ермакова, Н. В. Чураев // *Коллоидный журнал*. – 2002. – Т. 64, № 4. – С. 531–534.

131. *Дерягин Б. В.* Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер. – М. : Наука, 1987. – 400 с.

132. *Муллер, В. М.* Адсорбция ионогенных ПАВ на заряженной поверхности: две модели / В. М. Муллер, И. П. Сергеева, Н. В. Чураев // *Коллоидный журнал*. – 1995. – Т. 57, № 3. – С. 368–371.

133. *Флокуляция* глинисто-солевых дисперсий полиэлектролитами и комплексами на их основе / Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько, П. Д. Воробьев, Д. В. Чередниченко, И. И. Басальга // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 4. – С. 77–80.

134. *Особенности* формирования полиэлектролитных комплексов на основе полиакриламидных соединений в процессе флокуляции глинисто-солевых дисперсий / П. Д. Воробьев, Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева, И. И. Басальга, Д. В. Чередниченко // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69, № 5. – С. 552–556.

135. *Kekkonen, J.* Kinetics of adsorptions of the complexes formed by opposite charged polyelectrolits / J. Kekkonen, H. Lattu, P. Stenius // J. Colloid and Interface Science. – 2001. – Vol. 234, N 2. – P. 384–392.

136. *Hwang, J. Y.* Flocculation and properties of sodic montmorillonite, processed by four kinds of organics / J. Y. Hwang, J. B. Dixon, H. J. Yeon // Clay Sci. – 2000. – Vol. 11, N 2. – P. 137–146.

137. *Небера, В. П.* Флокуляция минеральных суспензий / В. П. Небера. – М. : Недра, 1983. – 288 с.

138. *Особенности* флокуляции глины в насыщенных солевых растворах / П. Д. Воробьев, Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева, И. И. Басальга // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2004. – № 1. – С. 12–16.

139. *Малышева, Ж. Н.* Изучение устойчивости водных суспензий каолина в присутствии флокулянтов и коагулянтов / Ж. Н. Малышева // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов : сб. научн. тр. – Волгоград, 1999. – С. 126–133.

140. *Gregory, J.* Turbidity fluctuations in flowing suspensions / J. Gregory // J. Colloid Interface Sci. – 1985. – Vol. 105, N 2. – P. 357–371.

141. *Мафтуляк, А.* Адсорбция флокулянта-полиэлектролита на поверхности частиц монтмориллонита / А. Мафтуляк, Т. Лупашку, И. Дранка // Тез. докл. IX Междунар. конф. по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии. – М., 2001. – С. 110.

142. *Проскурина, В. Е.* Флокуляция охры (со)полимерами акриламида в режимах свободного и стесненного оседания : автореф. ... дис. канд. хим. наук. – Казань, 2001. – 23 с.

143. *Hesselink, F. T.* On the theory of stabilization of dispersions with adsorbed polymer / F. T. Hesselink // J. Polymer Science. – 1977. – Vol. 61. – P. 439–449.

144. *Oscond, D.* Vincent B. Steric stabilization / D. Oscond // Colloid Polymer Science. – 1975. – Vol. 253, N 8. – P. 676–682.

145. *Воробьев, П. Д.* Флокуляция глинистых шламов в солевых растворах / П. Д. Воробьев, Н. П. Крутько, В. М. Кириенко // Обогащение руд. – 2004. – № 5. – С. 16–20.

146. *Навроцкий, А. В.* Формирование флокул и осадков в присутствии катионных полиэлектролитов / А. В. Навроцкий // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65, № 3. – С. 368–373.

147. *Крутько, Н. П.* Влияние полиакриламида и эмульсии жирового гудрона на обезвоживание глинисто-солевых шламов / Н. П. Крутько, З. Т. Бутько, Ф. Ф. Можейко // Вес. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1989. – № 6. – С. 3–6.

148. *Walld, C.* Studying of flocculation an electro-acoustic method / C. Walld // J. Colloid and Interface Science. – 1999. – Vol. 217, N 1. – P. 49–59.

149. *Kane, J. C.* The Filtration of Amorphous and Sized Crystalline Silica / J. C. Kane, V. K. La Mer, H. B. Linford // J. Phys. Chem. – 1964. – Vol. 68, N 8. – P. 2273–2277.

150. *Влияние* солевой среды на реологические свойства глинисто-солевых дисперсий, обработанных полиакриламидными флокулянтами / П. Д. Воробьев, Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева, И. И. Басалыга // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2007. – № 4. – С. 16–20.

151. *Воробьев, П. Д.* Повышение эффективности флокуляции глинистых шламов путем комбинированного введения флокулянтов / П. Д. Воробьев, Н. П. Крутько, Х. Г. Хартан // Обогащение руд. – 2005. – № 2. – С. 11–15.

152. *Моравец, Г. М.* Макромолекулы в растворе / Г. М. Моравец. – М. : Мир, 1967. – 398 с.

153. *Оудиан, Д.* Основы химии полимеров / Д. Оудиан. – М. : Мир, 1974. – 614 с.

154. *Измайлова, В. Н.* Поверхностные явления в белковых системах / В. Н. Измайлова, Г. П. Ямпольская, Б. Д. Сумм. – М. : Химия, 1988. – 117 с.

155. *Физико-химическая* механика и лиофильность дисперсных систем / В. Н. Измайлова, Г. П. Ямпольская, Г. М. Письменная, З. Д. Туловская. – Киев : Наук. думка, 1980. – Т. 12. – 56 с.

156. *Харенко, О. А.* Структура нестехиометричных водорастворимых полиэлектролитных комплексов / О. А. Харенко, А. В. Харенко, В. А. Касаикин // *Высокомолекулярные соединения.* – 1979. – Т. 21 А, № 12. – С. 2726–2732.

157. *Харенко, О. А.* Процессы ассоциации-диссоциации в растворах нестехиометричных полиэлектролитных комплексов / О. А. Харенко, В. А. Изумрудов, А. В. Харенко // *Высокомолекулярные соединения.* – 1980. – Т. 22 А, № 1. – С. 218–223.

158. *Изумрудов, В. А.* Поведение полиэлектролитных комплексов в водных растворах солей / В. А. Изумрудов, О. А. Харенко, А. В. Харенко // *Высокомолекулярные соединения.* – 1980. – Т. 22 А, № 3. – С. 692–699.

159. *Яминский, В. В.* Гидрофобные взаимодействия и влияние электролитов на структуру воды / В. В. Яминский, В. А. Пчелин // *Докл. АН СССР.* – 1973. – Т. 210, № 1. – С. 157–160.

160. *Миргород, Ю. А.* Ассоциация в водных растворах органических и неорганических электролитов в связи с проблемой гидрофобного взаимодействия / Ю. А. Миргород // *Журнал физической химии.* – 1982. – Т. 56, № 4. – С. 863–866.

161. *Свойства межфазных слоев в многокомпонентных системах, содержащих желатину* / В. Н. Измайлова, С. Р. Деркач, С. М. Левачев, Г. П. Ямпольская // *Коллоидный журнал.* – 2000. – Т. 62, № 6. – С. 725–748.

162. *Пчелин, В. А.* О моделировании гидрофобных взаимодействий / В. А. Пчелин // *Докл. АН СССР.* – 1970. – Т. 194, № 3. – С. 621–624.

163. *Чередниченко, Д. В.* Регулирование процессов смачивания хлористого калия водорастворимыми полимерами / Д. В. Чередниченко, Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева // *Журнал прикладной химии.* – 2006. – Т. 79, № 11. – С. 1772–1776.

164. *Крутько, Н. П.* Исследование взаимодействия полиакриламида и октадециламина в водной и водно-солевой средах / Н. П. Крутько, З. Т. Бутько // *Вес. АН БССР. Сер. хим. наук.* – 1991. – № 3. – С. 76–80.

165. *Касперчик, В. П.* Влияние pH на состав и структурную форму комплекса поли-N-(2-аминоэтил)акриламида с полиакриловой кислотой / В. П. Касперчик, В. С. Солдатов // *Докл. АН БССР.* – 1989. – Т. 33, № 7. – С. 636–639.

166. Крутько, Н. П. Поверхностная активность и мицеллообразование поверхностно-активных полимеров на основе полиакриламида / Н. П. Крутько, З. Т. Бутько // Вес. АН Беларуси. Сер. хим. наук. – 1995. – № 4. – С. 39–43.

167. Чередниченко, Д. В. Влияние связующих реагентов различной природы на прочность гранул хлористого калия / Д. В. Чередниченко, Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева // Журнал прикладной химии. – 2007. – № 8. – С. 25–29.

168. Крутько, Н. П. Комплексообразование между лигносульфонатами и мочевиноформальдегидной смолой в водно-солевой среде / Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева, Ф. Ф. Можейко // Журнал прикладной химии. – 1988. – № 3. – С. 592–595.

169. Воробьева, Е. В. Влияние солевой среды на поликомплекс на основе лигносульфонатов и карбамидоформальдегидной смолы / Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько, Ф. Ф. Можейко // Вес. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1989. – № 4. – С. 95–100.

170. Потемкин, И. И. Статическая физика растворов ассоциирующих полиэлектролитов / И. И. Потемкин, К. Б. Зельдович, А. Р. Хохлов // Высокомолекулярные соединения. – 2000. – Т. 42 А, № 12. – С. 2265–2285.

171. Воробьева, Е. В. Коллоидно-химические свойства полимерных комплексов на основе поликарбоновых кислот и полиакриламида / Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько // Синтез, структура и свойства неорг. веществ и коллоидных систем : сб. докл. к 100-летию Н. Ф. Ермоленко. – Минск, 2000. – С. 73–81.

172. Райхардт, Х. Растворители в органической химии / Х. Райхардт. – Л. : Химия, 1973. – 150 с.

173. Воробьева, Е. В. Физико-химические свойства полимерных комплексов на основе лигносульфонатов и мочевиноформальдегидной смолы / Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько, И. И. Басалыга // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66, №. 5. – С. 1127–1130.

174. Влияние азотсодержащих соединений на функциональный состав и ММР лигносульфонатов / Н. П. Крутько, О. В. Шуляковская, Ф. Ф. Можейко, Г. Г. Кочергина // Докл. АН БССР. – 1989. – № 2. – С. 140–143.

175. Воробьева, Е. В. Коллоидно-химические свойства полимерных комплексов на основе поликарбоновых кислот и лигносульфонатов : дис. ... канд. хим. наук. – Минск, 1989. – С. 129–130.

176. *Ребиндер, П. А.* Физико-химическая механика дисперсных структур в химической технологии / П. А. Ребиндер, Е. Д. Щукин, Н. Б. Урьев // Теорет. основы хим. тех. – 1972. – № 6. – С. 842–879.

177. *Ребиндер, П. А.* Физико-химическая механика / П. А. Ребиндер. – М. : Наука, 1979. – 382 с.

178. *Лиштван, И. И.* Основные направления развития коллоидной химии / И. И. Лиштван, Н. П. Крутько, Ф. Ф. Можейко // Коллоидный журнал. – 1995. – Т. 57, № 4. – С. 516–520.

179. *Лиштван, И. И.* Физико-химическая механика гуминовых веществ / И. И. Лиштван, Н. Н. Круглицкий, В. Ю. Третинник. – Минск : Наука и техника, 1976. – 264 с.

180. *Урьев, Н. Б.* Структурообразование и реология неорганических дисперсных систем и материалов / Н. Б. Урьев, Я. П. Иванов. – София : Изд-во БАН, 1991. – 210 с.

181. *Shchukin, E. D.* Surface modification and contact interaction of particles / E. D. Shchukin, E. A. Amelina // J. Dispersion Sci. Technology. – 2003. – Vol. 24. – P. 377–395.

182. *Урьев, Н. Б.* Закономерности структурообразования высококонцентрированных дисперсных систем в динамических условиях / Н. Б. Урьев // Коллоидный журнал. – 1978. – Т. 60, № 5. – С. 915–922.

183. *Воробьева, Е. В.* Влияние связующих добавок на гранулирование фосфогипса / Е. В. Воробьева, Л. А. Гомолко, Ф. Ф. Можейко // Химическая пром-сть. – 1988. – № 9. – С. 543–545.

184. *Урьев, Н. Б.* Физико-химическая динамика дисперсных систем / Н. Б. Урьев // Успехи химии. – 2004. – № 73. – С. 39–62.

185. *Чередниченко, Д. В.* Комплексные связующие для регранирования процесса гранулирования хлористого калия / Д. В. Чередниченко, Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2007. – № 4. – С. 25–29.

186. *Iveson, S. M.* Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review / S. M. Iveson // Powder Technol. – 2001. – Vol. 117. – P. 3–39.

187. *Aulton, M.* Granulation: Review on pharmaceutical wet granulation / M. Aulton, E. M. Banks // Drug Dev. Ind. Pharm. – 1987. – N 13. – P. 803–872.

188. *Wan, L.* Mode of action of polyvinylpyrrolidone as a binder of granulation of lactose and starch granules / L. Wan, K. Lim // S. T. P. Pharma. – 1989. – N 5. – P. 244–250.

189. *Влияние* смеси лигносульфонатов и мочевиноформальдегидной смолы на свойства гранулированного хлористого калия / Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько, Ф. Ф. Можейко, Л. М. Старкова // Журнал прикладной химии. – 1987. – № 4. – С. 71–72.

190. *Влияние* лигносульфонатов, модифицированных мочевиной, на свойства гранулированных калийных удобрений / Н. П. Крутько, О. В. Шуляковская, Ф. Ф. Можейко, В. Н. Авиллов // Журнал прикладной химии. – 1988. – № 2. – С. 394–397.

191. *Способ* получения гранулированного калийного удобрения с продленным сроком действия : а. с. 1255615 СССР, МКИ4 С 05 D 9/00 / Н. П. Крутько, Ф. Ф. Можейко, Е. В. Воробьева, Л. М. Старкова ; Ин-т общ. и неорган. химии АН БССР. – № 3812978/31-26 ; заявл. 19.11.84 ; опубл. 07.09.86 // Открытия. Изобрет. – 1986. – № 33. – С. 111.

192. *Крутько, Н. П.* Влияние смеси лигносульфонатов и мочевиноформальдегидной смолы на свойства гранулированного хлористого калия / Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева, Ф. Ф. Можейко // Журнал прикладной химии. – 1997. – № 4. – С. 718–721.

193. *Способ* получения непылящего калийного удобрения : а. с. 1151532 СССР, МКИ4 С 05 D 1/02, С 05 С 9/02 / Ф. Ф. Можейко, Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева, В. Н. Авиллов ; Ин-т общ. и неорган. химии АН БССР. – № 3706618/23–26 ; заявл. 05.03.84 ; опубл. 23.04.85 // Открытия. Изобрет. – 1985. – № 15. – С. 68.

194. *Воробьева, Е. В.* Структурно-реологические свойства глинисто-солевых дисперсий, обработанных модифицированными лигносульфонатами / Е. В. Воробьева, И. И. Басальга, Н. П. Крутько // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66, № 5. – С. 1127–1130.

195. *Крутько, Н. П.* Влияние мочевиноформальдегидных смол на скорость растворения гранулированных калийных удобрений / Н. П. Крутько, Т. А. Зуськова, Ф. Ф. Можейко // Вес. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1985. – № 5. – С. 88–93.

196. *Крутько, Н. П.* Использование композиции на основе лигносульфонатов, карбамидоформальдегидной смолы и альбумина в качестве связующего для ДСП / Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева, М. А. Хмызов // Вес. АН Беларуси. Сер. хим. наук. – 1994. – № 2. – С. 98–101.

197. *Классен, П. В.* Основные процессы технологии минеральных удобрений / П. В. Классен, И. Г. Гришаев. – М. : Химия, 1990. – 295 с.

198. *Крутько, Н. П.* Влияние ПАВ и углеводов на структурообразование дисперсии хлорида калия / Н. П. Крутько // Докл. АН Беларуси. – 1993. – № 6. – С. 56–58.

199. *Лиштван, И. И.* Особенности действия ПАВ в торфяных системах при их обезвоживании / И. И. Лиштван // Коллоидный журнал. – 1981. – Т. 43, № 5. – С. 985–987.

200. *Лиштван, И. И.* Управление структурообразованием в торфяных системах с помощью вибрации и ПАВ / И. И. Лиштван, Н. Н. Битюков, А. А. Терентьев // Вес. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1979. – № 5. – С. 95–100.

201. *Крутько, Н. П.* Влияние полиакриламида и эмульсии жирового гудрона на обезвоживание глинисто-солевых дисперсий / Н. П. Крутько, З. Т. Бутько, Ф. Ф. Можейко // Вес. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1989. – № 6. – С. 3–6.

202. *Чередниченко, Д. В.* Методика оценки смачивания водорастворимых порошкообразных материалов / Д. В. Чередниченко, Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2006. – № 5. – С. 100–102.

203. *Чередниченко, Д. В.* Взаимодействие частиц хлористого калия в процессе гранулирования / Д. В. Чередниченко, Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2006. – № 4. – С. 99–104.

204. *Чередниченко, Д. В.* Структурообразование дисперсных систем на основе хлористого калия в динамических условиях : дис. ... канд. хим. наук. – Минск, 2008. – 115 с.

205. *Крутько, Н. П.* Пути уменьшения загрязнения окружающей среды минеральными удобрениями / Н. П. Крутько // Вес. АН Беларуси. Сер. хим. наук. – 1993. – № 4. – С. 98–102.

206. *Demeyer, A.* Use of lignosulfonates as Fe-chelates for growth of butterhead lettuce in nutrient film / A. Demeyer, M. Verloo, F. Benoit // Acta Horticulturae. – 2001. – N 548. – P. 125–131.

207. *Kevers, C.* Lignosulphonates: novel promoting additives for plant tissue cultures / C. Kevers, G. Soteras, C. Kevers, T. Gaspar // Vitro Cellular & Developmental Biology. – 1999. – Vol. 35, N 5. – P. 413–416.

208. Крутько, Н. П. Влияние алюмината натрия на свойства лигносульфонатов / Н. П. Крутько, М. Л. Шакун, Ф. Ф. Можейко // Вес. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1988. – № 3. – С. 94–97.

209. Крутько, Н. П. Взаимодействие лигносульфонатов, модифицированных аминокислотосодержащими продуктами с глинисто-солевыми минералами / Н. П. Крутько, О. В. Шуляковская, Ф. Ф. Можейко // Вес. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1988. – № 4. – С. 98–101.

210. Крутько, Н. П. Коллоидно-химические свойства лигносульфонатов, модифицированных азотосодержащими соединениями / Н. П. Крутько, О. В. Шуляковская, Ф. Ф. Можейко // Химия древесины. – 1988. – № 6. – С. 79–82.

211. Коллоидно-химические свойства лигносульфонатов различного катионного состава / Н. П. Крутько, И. И. Басалыга, Ф. Ф. Можейко, И. В. Соколовская // Вес. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1991. – № 1. – С. 418–424.

212. Кувшинников, И. М. Минеральные удобрения и соли / И. М. Кувшинников. – М. : Химия, 1987. – 256 с.

213. Bruno, L. Characterisation of wet-mass granulation / L. Bruno // European pharmaceutical review. – 2003. – Vol. 39, N 5. – P. 95–99.

214. Урьев, Н. В. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н. В. Урьев. – М. : Мир, 1980. – 256 с.

215. Способ получения гранулированного калийного удобрения : пат. 11291 Респ. Беларусь, МПК (2006) С 05D 1/00, В 01 J 2/28 / Н. П. Крутько, В. В. Шевчук, И. Б. Жданович, Т. Г. Рудаковская, Е. В. Воробьева, Д. В. Чередниченко, В. М. Кириенко, А. Д. Любущенко, М. М. Варавва ; заявитель Ин-т общ. и неорган. химии Нац. акад. наук Беларуси. – № а 20070172 ; заявл. 21.02.2007 ; опубл. 30.10.08 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 5. – С. 86.

216. Хосода, Е. Polymers with high water-absorbing ability / E. Hoscoda // Polym. Jap. – 1982. – Vol. 31, N 4. – P. 308–309.

217. Лиштван, И. И. Физико-химическая механика гуминовых веществ / И. И. Лиштван, Н. Н. Круглицкий, В. Ю. Третинник. – Минск : Наука и техника, 1976. – 264 с.

218. Бектуров, Е. А. Полимерные гидрогели / Е. А. Бектуров, И. Э. Сулейменов. – Алматы : Гылым, 1998. – 240 с.

219. Круль, Л. П. Успехи в синтезе привитых материалов методами радиационной прививочной полимеризации / Л. П. Круль, А. П. Поликарпов // Успехи химии. – 1990. – Т. 59, № 5. – С. 807–826.

220. Полиэлектrolитные гидрогели на основе гидролизата полиакрилонитрильного волокна / Л. П. Круль, А. С. Рыбак, Е. И. Нареико, А. П. Поликарпов, Т. Г. Климец // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 7. – С. 1172–1175.

221. Полиэлектrolитные гидрогели на основе радиационно-модифицированного полиакриламида и продуктов его щелочного гидролиза / Т. А. Иванова, Л. Б. Якимцова, А. П. Поликарпов, Л. П. Круль // Химия высок. энергий. – 2004. – Т. 38, № 6. – С. 405–410.

222. Араkelов, Г. Г. Водопоглощающие полимеры и их использование / Г. Г. Араkelов, И. М. Гапоненко, Ю. Е. Набалдян // Обзорная информация. – М. : НИИТЭХИМ, 1988. – 42 с.

223. Radiation synthesis and characterization of polyacrylic acid hydrogels / Y. Mingcheng, S. Hongyan, Z. Chengshen, H. Suqin // Nucl. Sci. and Techn. – 2007. – Vol. 18, N 2. – P. 82–85.

224. Sen, M. Radiation synthesis and characterization of poly(N, N-dimethylaminoethylmethacrylate with N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogels / M. Sen, M. Sari // Eur. Polym. J. – 2005. – Vol. 41, N 6. – P. 1304–1314.

225. Криогели ионогенных мономеров / М. И. Штильман, А. А. Артюхов, А. Е. Чалых, О. В. Семенчук, А. М. Тсатсакис // Пластические массы. – 2006. – № 3. – С. 28–31.

226. Reception of hydrogels of copolymers N-isopropylacrylamide/acrylic acid, sensitive to pH with fast reaction and kinetics of their swelling / C. Zhao-Wei, C. Ming-Qing, L. Xiao-Ya, Y. Cheng // J. Appl. Chem. – 2004. – Vol. 21, N 9. – P. 884–889.

227. El-Neser, E. M. Effect of chemical structure on the properties of some hydrogels prepared by using gamma radiation polymerization / E. M. El-Neser // Polym. Adv. Technol. – 2005. – Vol. 16, N 6. – P. 489–494.

228. Effects of repeated water exchange on the swelling behavior of poly(sodium acrylate)gels crosslinked by aluminum ions / H. Sato, Y. Hirashima, A. Suzuki, M. Goto, M. Tokita // J. Polym. Sci. – 2005. – Vol. 43, N 7. – P. 753–763.

229. Kiatkamjornwong, S. Radiation modification of water absorption of cassava starch by acrylic acid/acrylamide / S. Kiatkamjorn-

wong, W. Chomsaksakul, M. Sonsuk // Radiation Physics and Chemistry. – 2000. – Vol. 59, N 4. – P. 413–427.

230. *Получение и свойства гелей на основе высокозамещенных фосфатов целлюлозы* / С. А. Беляев, Н. К. Юркштович, Ф. Н. Капуцкий, Л. Леклерк // Полимеры – 2004 : материалы 3 Всерос. Каргинской конф. к 250-летию МГУ. – М., 2004. – С. 39.

231. *Yongkang, G.* Preparation and characterization of starch-g-PVA/nano-hydroxyapatite complex hydrogel / G. Yongkang, X. Congming // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. – 2005. – Vol. 20. – P. 58–59.

232. *Nugent, M. J. D.* Investigation of the influence of freeze-thaw processing on the properties of polyvinyl alcohol/polyacrylic acid complexes / M. J. D. Nugent, C. L. Higginbotham // J. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 41, N 8. – P. 2393–2404.

233. *Reception* and the characteristic of hydrogels of composites on the basis of a polydairy acid and polyvinyl spirit / O. Yasushi, F. Norio, K. Masaki, Y. Shoji // Jap. J. Polym. Sci. and Technol. – 2005. – Vol. 62, N 1. – P. 17–22.

234. *Guo-jie, W.* Swelling of hydrogels on the basis of complexes polyvinyl spirit-chitozan / W. Guo-jie, C. Ying-de // Fine Chem. – 2006. – Vol. 23, N 6. – P. 532–535.

235. *Preparation* and characteristics of poly(propylene glycol) and poly(acrylic acid) interpenetrating polymer network hydrogels / K. Seon Jeong, L. Ki Jung, K. In Young, A. Kay Hyeok, I. Kim Sun // J. Appl. Polym. Sci. – 2003. – Vol. 90, N 5. – P. 1384–1388.

236. *Synthesis* and swelling characteristics of semi-interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(acrylamide) and poly(γ -glutamic acid) / D. E. Rodriguez, J. Romero-Garcia, E. Ramirez-Vargas, A. S. Ledezma-Perez, E. Arias-Marin // Mater. Lett. – 2006. – Vol. 60, N 11. – С. 1390–1393.

237. *Барабанов, В. П.* Водорастворимые полимеры и их применение / В. П. Барабанов, С. В. Крупин. – Казань : НПО «Союз-нефте-промхим», 1984. – С. 37–38.

238. *Netz Paulo, A.* Computer modelling of interaction with water of polyacrylamide hydrogels and its changes, caused by polymers / A. Netz Paulo, T. Dorfmueller // J. Phys. Chem. – 1998. – Vol. 102, N 25. – P. 4875–4886.

239. *Потемкин, И. И.* Статическая физика растворов ассоциирующих полиэлектролитов / И. И. Потемкин, К. Б. Зельдович,

А. Р. Хохлов // Высокомолекулярные соединения. – 2000. – Т. 42 А, № 12. – С. 2265–2285.

240. *Круль, Л. П.* Исследования в области макромолекулярной химии на кафедре высокомолекулярных соединений / Л. П. Круль, Ф. Н. Капуцкий // Вестн. БГУ. Сер. 2. – 2006. – № 3. – С. 20–24.

241. *Гроссберг, А. Ю.* Статическая физика макромолекул / А. Ю. Гроссберг, А. Р. Хохлов. – М. : Наука, 1989. – 346 с.

242. *Сулейменов, И. Э.* Кинетика набухания сильнонабухающих гидрогелей в условиях сосуществования двух фаз / И. Э. Сулейменов, Т. В. Будтова, Е. А. Бектуров // Высокомолекулярные соединения. – 2002. – Т. 44 А, № 9. – С. 1571–1577.

243. *Полимерные* комплексы на основе полиакриловой кислоты, полиэтиленгликоля и поливинилового спирта / Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько, И. И. Басалыга, Ю. В. Матрунчик // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 1. – С. 28–32.

244. *Гидроаккумулирующий* полимерный комплекс на основе полиакриловой кислоты и поливинилового спирта / Ю. В. Матрунчик, Е. В. Воробьева, И. И. Басалыга, Н. П. Крутько // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 4. – С. 81–84.

245. *Amdt, K. F.* Research of reactions cross-link and works in points of transitions in hydrogels polyvinyl spirit-polyacrylic acid a method of infrared spectroscopy with the Fourier transform / K. F. Amdt, A. Richtez, S. Ludwig // Acta polym. – 1999. – Vol. 50, N 11–12. – P. 383–390.

246. *Water-absorbing* properties of hydrogels based on polymeric complexes / E. Vashuk, E. Vorobieva, I. Basalyga, N. Krutko // Mat Res Innovat. – 2001. – Vol. 4, N 5–6. – P. 350–352.

247. *Гидроаккумулирующие* комплексы на основе гидролизованного полиакриламида с поливиниловым спиртом / Е. В. Вашук, Е. В. Воробьева, И. И. Басалыга, И. А. Суринова, Н. П. Крутько // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2000. – № 2. – С. 26–29.

248. *Матрунчик, Ю. В.* Влагопоглощение гидрогелей на основе сополимеров акриламида с различным содержанием ионогенных групп / Ю. В. Матрунчик // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2007. – № 5. – С. 284–286.

249. *Belma, I.* Swelling behavior and determination of diffusion characteristics of acrylamide-acrylic acid hydrogels / I. Belma // J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 91, N 2. – P. 1289–1293.

250. *Buchholz, F. L.* Superabsorbent Polymers: Science and Technology / F. L. Buchholz, N. A. Peppas. – Washington, 1994. – 148 p.

251. *Мун, Г. А.* Влияние структурированных неоднородностей полиэлектролитных гидрогелей на их термочувствительность / Г. А. Мун, И. Э. Сулейменов, З. С. Нуркеева // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1998. – Т. 40, № 3. – С. 433–440.

252. *Булавин, Л. А.* Самодиффузия воды в полиакриламидных гелях. Динамика «свободной» и «связанной» воды / Л. А. Булавин, В. В. Клепко, М. Б. Стрельченко // Докл. НАН Украины. – 1997. – № 10. – С. 94–98.

253. *Dependence of microstructure jellous copolymers N-isopropylacrylamide and acrylic acid from pH and concentration of salts / S. Mitsuhiro, I. Fumiyoshi, I. Satoshi, N. Shunji, C. Han Charles // J. Chem. Phys. –1996. – Vol. 105, N 10. – P. 4538–4366.*

254. *Матрунчик, Ю. В.* Влияние pH на водопоглощение гидроаккумулирующих полимерных комплексов на основе полиакриловой кислоты / Ю. В. Матрунчик, Е. В. Воробьева, И. И. Басалыга // III Междунар. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые дан. (199 Мб). – М., 2008. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

255. *Qingyu, G.* Synthesis and the characteristic thermo- and pH-sensitive hydrogel from interpenetrating mesh a copolymer of poly-N-vinylpyrrolidone/hydroxypropylacrylate/polyacrylic acid / G. Qingyu, Z. Yujuan, Y. Xianda // Acta polym. sin. – 2001. – N 3. – P. 329–332.

256. *English Anthony, E.* Instability of polyelectrolytic hydrogel in ionic solutions / E. English Anthony, T. Tanaka, R. Edelman Elazer // J. Chem. Phys. – 1996. – Vol. 105, N 23. – P. 1606–1613.

257. *Bekturov, E.* Synthesis and properties of films from polymer gels based on polymer-metal complexes / E. Bekturov, G. Mamutbekov // Macromol. Chem. Phys. – 1997. – Vol. 198. – P. 81–87.

258. *Rosa, F.* Kinetics of water absorbency in AA/AMPS copolymers: applications of a diffusion-relaxation model / F. Rosa, J. Borda-do, M. Casquillo // Polymer. – 2002. – Vol. 43, N 1. – P. 63–70.

259. *Elliott Jeannine, E.* Effects of solvent quality during polymerization on network structure of cross-linked methacrylate copolymers / E. Elliott Jeannine, N. Bowman Christopher // J. Phys. Chem. – 2002. – Vol. 106, N 11. – P. 2843–2847.

260. *Hiroshi, Y.* Studying of complexing between iron (Fe⁺³) or copper (Cu⁺²) and polyvinyl spirit in the form of metalhydroxide com-

plexes included in polymer / Y. Hiroshi., M. Jasnoyoshi, F. Yutaka // Bull. Chem. Soc, Jap. – 1995. – Vol. 68, N 7. – С. 2061–2065.

261. *Shoichi, M.* Adsorption of ion metals on gel of polyacrylamide sodium / M. Shoichi // J. Chem. Eng. Jap. – 1998. – Vol. 31, N 4. – P. 551–557.

262. *Филиппова, О. Е.* «Восприимчивые» полимерные гели / О. Е. Филиппова // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 2000. – Т. 42, № 12. – С. 2328–2352.

263. *Properties of radiation synthesized PVP-kappa carrageenan hydrogel blends / V. Abad Lucille, S. Relleve Lorna, T. Aranilla Charito, M. A. Dela Rosa // Radiat. Phys. and Chem. – 2003. – Vol. 68, N 5. – P. 901–908.*

264. *Матрунчик, Ю. В.* Гидроаккумулирующие материалы на основе полимерных комплексов / Ю. В. Матрунчик, Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – М., 2007. – Т. 3. – С. 328.

265. *Дубровский, С. А.* Термодинамические основы применения сильнонабухающих гидрогелей в качестве влагоабсорберов / С. А. Дубровский, К. С. Казанский // Высокомолекулярные соединения. – 1993. – Т. 35 А, № 10. – С. 1712–1721.

266. *Воробьева, Е. В.* Новые формы экологически безопасных удобрений на основе гидроаккумулирующих полимерных комплексов / Е. В. Воробьева, И. И. Басалыга, Н. П. Крутько // Европа – наш общий дом : Экологические аспекты : сб. пленарных докл. Междунар. конф. – Минск, 2000. – С. 281–291.

267. *Тагер, А. А.* Физикохимия полимеров : в 3 т. / А. А. Тагер. – 3-е изд. – М. : Химия, 1978. – 544 с.

268. *Tsuchida, E.* Interactions between macromolecules in solution and intermolecular complexes / E. Tsuchida, K. Abe // Springer-Verlag. – 1999. – N 2. – P. 3.

269. *Бильдюкевич, А. В.* θ -температура растворов поликапроамида в диметилацетамиде, содержащем хлорид лития / А. В. Бильдюкевич, Л. А. Фенько, В. С. Солдатов // Докл. Нац. акад. наук Беларусі. – 2005. – Т. 49, № 2. – С. 47–49.

270. *Influence of gel composition on the solubility parameter of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-itaconic acid)hydrogels / C. Tuncer, O. Cengiz, K. Omer, G. Olgun // J. Polym. Sci. – 2002. – Vol. 40, N 18. – P. 1995–2003.*

271. *Andreas, H.* Swelling of n-isopropyl acrylamide hydrogels in water and aqueous solutions of ethanol and acetone / H. Andreas, X. Xiaoping, M. Gerd // *Fluid Phase Equil.* – 2004. – Vol. 219, N 2. – P. 231–244.

272. *Ракова, Г. В.* Гидрогели, полученные сополимеризацией макромономеров полиэтиленоксида с гидрофильным и гидрофобным метакрилатами / Г. В. Ракова, М. А. Лагутина, С. А. Дубровский // *Высокомолекулярные соединения.* – 2002. – Т. 44 Б, № 5. – С. 872–876.

273. *Особенности* набухания полимерного гидрогеля на основе полиакриловой кислоты в присутствии этанола / Ю. В. Матрунчик, Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько, И. И. Басалыга // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси.* – 2009. – Т. 53, № 3. – С. 68–72.

274. *Ван Кревелен, Д. В.* Свойства и химическое строение полимеров / Д. В. Ван Кревелен. – М. : Химия, 1976. – 346 с.

275. *Самченко, Ю. М.* Набухание гидрогелей в неводных средах / Ю. М. Самченко // *Коллоидный журнал.* – 2000. – Т. 62, № 2. – С. 228–231.

276. *Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах* / К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. – М. : Изд-во БИНОМ, 2007. – 211 с.

277. *Адильбекова, А. О.* Комплексообразование синтетических полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами на границе раздела вода–хлороформ / А. О. Адильбекова, Ж. А. Абилов, К. Б. Мусабеков // *Коллоид* 2003. – 2003. – С. 151.

278. *Билалов, А. В.* Взаимодействие додецилсульфата натрия с ионогенными производными полиакриламида в водных растворах / А. В. Билалов, А. А. Бабаев, А. Я. Третьякова // *Высокомолекулярные соединения.* – 2005. – Т. 47 А, № 11. – С. 1942–1955.

279. *Modifying and hydrophobization by acrylate of hydrogels and ability of hydrogels to swelling in solutions of surface-active substances* / L. Qiang, Z. Xi, L. Bing, L. Qin // *Polym Mater. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 20, N 1. – P. 79–82.

280. *Per, H.* Phase separation in polyelectrolyte gels interacting with surfactants of opposite charge / H. Per, S. Stefanie, L. Vjorn // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – Vol. 106, N 38. – P. 9777–9793.

281. *Самченко, Ю. М.* Физико-химические свойства сополимерных гидрогелей на основе акриламида и акрилонитрила /

Ю. М. Самченко, А. И. Баранова, З. Р. Ульберг // Коллоидный журнал. – 1992. – Т. 54. – С. 134–138.

282. Мун, Г. А. Макромолекулярный дизайн новых термочувствительных полимеров и их взаимодействие с ПАВ и поликарбонатными кислотами / Г. А. Мун, З. С. Нуркеева // Полимеры – 2004 : 3 Всерос. Каргинская конф. – М., – 2004. – Т. 2. – С. 178.

283. Джекиева, Л. А. Взаимодействие гидрогелей сетчатых сополимеров акрилата натрия и акриламида с додецилпиридиний хлоридом. Структура и динамика молекулярных систем / Л. А. Джекиева, В. Б. Скобелева, А. Б. Зезин // 10 Всерос. конф. «Яльчик-2003» : сб. тез. докл. и сообщений. – 2003. – С. 97.

284. Структурообразование в объеме полимерных гидрогелей в процессе ассоциации с ПАВ / Г. К. Мамытбеков, Е. А. Бектуров, Т. К. Джумадилов, Г. Н. Саулебекова // 17 Менделеевский съезд по общ. и прикладной химии. – Казань, 2003. – С. 55.

285. Реологические свойства композиций полимерного гидрогеля на основе полиакриловой кислоты и анионоактивного ПАВ / Ю. В. Матрунчик, Е. В. Воробьева, И. И. Басальга, Н. П. Крутько // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2009. – № 3. – С. 23–27.

286. Влияние ПАВ различной природы на свойства полимерного гидрогеля на основе полиакриловой кислоты / Ю. В. Матрунчик, Е. В. Воробьева, И. И. Басальга, Н. П. Крутько // Докл. Нац. акад. наук Беларусі. – 2009. – Т. 53, № 4. – С. 68–72.

287. Матрунчик, Ю. В. Реологические свойства и стабильность дисперсии полимерного гидрогеля на основе полиакриловой кислоты в водных растворах поверхностно-активных веществ / Ю. В. Матрунчик, Е. В. Воробьева, И. И. Басальга // Химия, физика и технология модифицирования поверхности : междунар. конф. – Киев, 2009. – С. 139–140.

288. Овчинников П. Ф. Реология тиксотропных систем / П. Ф. Овчинников, Н. Н. Круглицкий, Н. В. Михайлов. – Киев : Наук. думка, 1972. – 347 с.

289. Технология жиров и жирозаменителей / В. Х. Паронян, Ф. И. Мазняк, Н. М. Кафиев, И. Б. Чекмарева. – М. : Легкая промышленность, 1982. – 352 с.

290. Галаев, И. Ю. «Умные» полимеры в биотехнологии и медицине / И. Ю. Галаев // Успехи химии. – 1995. – Т. 64, № 5. – С. 505–520.

291. *Zhijun, L.* Progress in researches of «reasonable» hydrogels / L. Zhijun, W. Zhenwu, S. Hongli // J. Chem Ind. and Eng. – 2006. – Vol. 27, N 1. – P. 6–9.

292. *Wen, Z.* Hydrogel for processing fabrics and manufacturing of an implants / Z. Wen, D. Shi-feng, D. Jian-dong // J. Funct. Polym. – 2004. – Vol. 17, N 4. – P. 689–697.

293. *Бильдюкевич, А. В.* Радиационный синтез гидрогелей на основе N-винил-2-пирролидона / А. В. Бильдюкевич, И. Г. Гулис, В. М. Евдокименко // Химическая технология. – 2004. – № 11. – С. 22–26.

294. *Гидрогели* медицинского назначения, полученные путем окислительно-гидролитической модификации целлюлозы / Ф. Н. Капуцкий, Е. В. Герт, В. И. Торгашов, О. В. Зубец // Химические волокна. – 2005. – № 6. – С. 59–62.

295. *Screen* printable hydrogel for medical applications : пат. 7105588 США, С 08 L 29/04, С 08 L 1/10 / Yang, H. Runge, L. Marie; заявитель E. I. du Pont de Ne mours and Company. – № 10/683 530 ; заявл. 10.10.03 ; опубл. 12.09.06. – 2006. – N 3. – P. 12.

296. *Rosiakj, J. M.* Hydrogels and their medical applications / J. M. Rosiakj, F. Yoshii // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (Section B). – 1999. – Vol. 151, N 1–4. – P. 56–64.

297. *Использование* полимерных гидрогелей на основе лигно-сульфонатов для предпосевной обработки семян моркови / Е. В. Воробьева, И. И. Басальга, Н. П. Крутько, А. А. Аутко // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. біял. навук. – № 1. – 2001. – С. 85–87.

298. *Хонина, Т. Г.* Кремнийорганические глицерогидрогели – новая мазевая основа фармацевтических композиций с широким спектром применения в медицине / Т. Г. Хонина, Л. П. Ларионов, Т. Д. Мирсаев // Новые лекарственные средства : успехи и перспективы : 5 Всерос. научн. семинар «Химия и медицина». – 2005. – С. 90–91.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АПЭ	– анионный полиэлектролит
ВФ	– высокомолекулярная фракция
ГПК	– гидроаккумулирующий полимерный комплекс
ДДС	– додецилсульфат
ККМ	– критическая концентрация мицеллообразования
КМЦ	– карбоксиметилцеллюлоза
КПЭ	– катионный полиэлектролит
КФС	– карбамидоформальдегидная смола
ЛС	– лигносульфонаты
МАК-П	– сополимер метакриловой кислоты с терпеном скипидара (пиненом)
ММ	– молекулярная масса
НФ	– низкомолекулярная фракция
ОДА	– октадециламин
ПАА	– полиакриламид
ПАВ	– поверхностно-активное вещество
ПАВ _А	– анионное поверхностно-активное вещество
ПАВ _к	– катионное поверхностно-активное вещество
ПАВ _н	– неионогенное поверхностно-активное вещество
ПАК	– полиакриловая кислота
ПВС	– поливиниловый спирт
ПГГ	– полимерный гидрогель
ПК	– полимерный комплекс
ПМАК	– полиметакриловая кислота
ПР	– параметр растворимости
ТПМК	– тройной полимер-металлический комплекс
ПЭ	– полиэлектролит
ПЭГ	– полиэтиленгликоль
ПЭК	– полиэлектролитный комплекс

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Формирование полимерных комплексов в водных растворах	6
1.1. Физико-химические свойства растворов полимеров	6
1.2. Комплексообразование неионогенных полимеров в водных растворах	18
1.3. Комплексы полимеров и поверхностно-активных веществ	24
1.4. Полиэлектролитные комплексы.	31
1.5. Координационные (полимер-металлические) комплексы	35
1.6. Полимерные комплексы «матричного» типа.	38
Глава 2. Комплексообразование полимеров в присутствии электролитов	45
2.1. Вода и водные растворы электролитов	46
2.2. Особенности формирования полиэлектролитных комплексов в растворах низкомолекулярных солей.	49
2.3. Образование и свойства полимер-коллоидных комплексов в водной и солевой средах.	53
2.4. Флокуляция глинисто-солевых дисперсий полиакриламидными соединениями и полимерными комплексами на их основе	66
Глава 3. Влияние электролитов на свойства полимерных комплексов	81
3.1. Ионизационное равновесие в растворах полиэлектролитных комплексов в присутствии электролитов	81
3.2. Влияние электролитов на гидрофобные взаимодействия компонентов в полимерных комплексах	84
3.3. Свойства комплексов, образованных в результате матричных полиреакций, в растворах электролитов.	88

3.4. Использование полимерных комплексов в процессах структурообразования солевых дисперсных систем	94
Глава 4. Синтез, свойства и применение гидроаккумулирующих полимерных комплексов (полимерных гидрогелей)	106
4.1. Получение полимерных гидрогелей	106
4.2. Общие принципы набухания полимерных гидрогелей ..	109
4.3. Полимерные комплексы с гидроаккумулирующими свойствами	110
4.4. Влияние состава среды набухания на устойчивость гидроаккумулирующих полимерных комплексов	114
4.5. Особенности поведения полимерного гидрогеля на основе полиакриловой кислоты в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы	125
4.6. Стабильность полимерных гидрогелей при изменении параметров набухания	134
4.7. Применение гидроаккумулирующих полимерных комплексов	137
Заключение	140
Литература	144
Список сокращений	173

Научное издание

Воробьева Елена Викторовна
Крутько Николай Павлович

**ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
В ВОДНЫХ И СОЛЕВЫХ СРЕДАХ**

Редактор *Н. Т. Гавриленко*
Художественный редактор *И. Т. Мохнач*
Технический редактор *М. В. Савицкая*
Компьютерная верстка *С. Н. Костюк*

Подписано в печать 28.07.2010. Формат 84×108¹/₃₂.
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 9,24. Уч.-изд. л. 8,0. Тираж 150 экз.
Заказ 360.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом
«Беларуская навука». ЛИ № 02330/0494405 от 27.03.2009.
Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск.