

КАЛОИДНАЯ ХИМИЯ
COLLOIDAL CHEMISTRYУДК 547.596
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-115-124>Поступила в редакцию 29.11.2022
Received 29.11.2022**А. Д. Воробьев, С. В. Буча, Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько, Ю. В. Липай, М. А. Астахова***Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ТЕРПЕНОВ С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА УСТОЙЧИВОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Аннотация. Синтезированы сополимеры на основе метакриловой кислоты и природных терпеновых мономеров (α -пинен, β -пинен, $\Delta 3$ -карен) с молекулярной массой $(0,3\text{--}0,5)\cdot 10^4$ и содержанием карбоксильных групп 14,5–16,3 %. Для синтезированных сополимеров определены гидродинамический радиус и сегмент Куна, характеризующий гибкость полимерной цепи, константа Хаггинса в водном и солевом растворах, концентрационные области формирования надмолекулярных структур. В присутствии катионного ПАВ (бензетония хлорид, Hyamine) в зависимости от концентрации сополимеров в системе образуются комплексы «полимер–ПАВ» в растворимом и нерастворимом формах. Показано, что эффективность стабилизирующего действия растворимых комплексов в отношении водной дисперсии карбоната кальция возрастает с увеличением содержания неполярных групп в полимерной цепи. Катионный ПАВ (Hyamine) предложен в качестве осадителя в методе количественного определения карбоксилсодержащих полимеров в водной и солевой средах.

Ключевые слова: синтез, сополимер, метакриловая кислота, терпен, поверхностно-активное вещество, реология, устойчивость дисперсии

Для цитирования. Получение сополимеров терпенов с метакриловой кислотой и их влияние на устойчивость неорганических дисперсий в присутствии катионных поверхностно-активных веществ / А. Д. Воробьев [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 2. – С. 115–124. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-115-124>

A. D. Vorobiev, S. V. Bucha, E. V. Vorobieva, N. P. Krutko, Yu. V. Lipai, M. A. Astakhova*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***SYNTHESIS OF TERPENE–METHACRYLIC ACID COPOLYMERS AND THEIR EFFECT ON THE STABILITY OF INORGANIC DISPERSIONS IN THE PRESENCE OF CATIONIC SURFACTANTS**

Abstract. Copolymers of methacrylic acid and natural terpene monomers (α -pinene; β -pinene; $\Delta 3$ -karene) with the molecular weight of $(0.3\text{--}0.5)\cdot 10^4$ and a content of carboxyl groups of 14.5–16.3 % were synthesized. For the synthesized copolymers, hydrodynamic radius and the Kuhn segment, which characterizes flexibility of a polymer chain, were determined, as well as the Huggins constant in aqueous and saline solutions, and concentration regions for formation of supramolecular structures. In the presence of a cationic surfactant (benzetonium chloride, Hyamine), depending on the concentration of copolymers in the system, polymer-surfactant complexes were formed in soluble and insoluble forms. It has been shown that the effectiveness of the stabilizing action of soluble complexes with respect to an aqueous dispersion of calcium carbonate increases with an increase in the content of nonpolar groups in the polymer chain. A cationic surfactant (Hyamine) has been proposed as a precipitant in the method for the quantitative determination of carboxyl-containing polymers in aqueous and saline media.

Keywords: synthesis, copolymer, methacrylic acid, terpene, surfactant, rheology, stability of dispersion

For citation. Vorobiev A. D., Bucha S. V., Vorobieva E. V., Krutko N. P., Lipai Yu. V., Astakhova M. A. Synthesis of terpene–methacrylic acid copolymers and their effect on the stability of inorganic dispersions in the presence of cationic surfactants. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 115–124 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-115-124>

Введение. В последние годы возрос интерес к использованию карбоксилсодержащих (со)полимеров, в частности поликарбоновых кислот и композиций на их основе, в качестве стабилизаторов дисперсий карбонатов и сульфатов щелочноземельных металлов в системах водоподготовки на предприятиях химической, нефтехимической, металлургической промышленности, жилищно-коммунального хозяйства [1–3].

Одним из методов повышения эффективности стабилизирующего действия карбоксилсодержащих полимеров в отношении неорганических дисперсий является использование дифильных полимеров, полученных путем «встраивания» гидрофобных мономерных фрагментов в карбоксилсодержащую матрицу. Такие полимеры обладают способностью к самопроизвольной ассоциации в водных растворах. Наличие гидрофобных групп в полимерной цепи приводит к агрегации макромолекул в кластеры с образованием межцепных мицеллоподобных ассоциатов. Гидрофильные группы полиэлектролита адсорбируются на межфазных поверхностях в дисперсиях карбонатов кальция и магния и экранируют гидрофобные области от окружающей полярной среды растворителя [4, 5].

Интересной в научном плане и актуальной для повышения экологической безопасности альтернативой синтетическим полимерам являются дифильные полимеры из биодоступных мономеров на основе растительного сырья, в частности терпеновых углеводородов. Представители этого класса природных соединений являются основными компонентами смол хвойных деревьев и эфирных масел растений. Их молекулы содержат функциональные группы различной природы и реакционной способности и включают структурно доступные двойные и сопряженные связи [6].

Вопросам синтеза и исследования свойств дифильных карбоксилсодержащих полимеров на основе природных терпеновых мономеров в последние годы уделяется много внимания [6–8], однако их влияние на устойчивость неорганических дисперсий, в том числе в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ), изучено недостаточно. Такие исследования актуальны и могут быть полезны для понимания коллоидно-химических процессов, протекающих в дисперсных системах при одновременном присутствии полиэлектролитов и низкомолекулярных катионных ПАВ.

Цель данной работы – получение сополимеров на основе терпенов и метакриловой кислоты, исследование их гидродинамических и реологических свойств и влияния на устойчивость неорганических дисперсий в присутствии катионных ПАВ (аминосодержащего соединения).

Экспериментальная часть. Синтез сополимеров на основе терпенов и метакриловой кислоты осуществляли следующим образом. В колбе с мешалкой и обратным холодильником нагревали смесь метакриловой кислоты (70 г) и терпена (α -пинен, β -пинен, Δ^3 -карен, структурные формулы которых представлены на рис. 1) (20 г), серной кислоты (4,9 г) и воды (125 г). Реакционную массу нагревали на водяной бане при перемешивании в течение 1,5–2,0 ч, пока она не загустевала. Полученный сополимер метакриловой кислоты с α -пиненом (СП₁), β -пиненом (СП₂), Δ^3 -кареном (СП₃) осаждали эфиром из спиртового раствора 3–4 раза, дополнительную очистку проводили с помощью диализа. После сушки в вакууме ($p_{\text{ост}} = 1,5\text{--}2,0$ мм рт. ст., $T = 20 \pm 0,5$ °С) получен полимер в виде белой стекловидной массы, растворимой в воде и этаноле. Выход СП₁ и СП₃ составляет 86–88 %, СП₂ 82–84 %, содержание основного вещества по данным элементного анализа 99,2–99,5 %. Молекулярная масса (ММ), определенная методом светорассеяния [9], составила для СП₁ – $0,35 \cdot 10^4$; СП₂ – $0,5 \cdot 10^4$; СП₃ – $0,3 \cdot 10^4$.



Рис. 1. Структурные формулы терпеновых углеводородов

Fig. 1. Chemical structures of terpene hydrocarbons

В работе использовали полиакриловую (ПК) и полиметакриловую (ПМК) кислоты с ММ $0,55 \cdot 10^4$ и бензетония хлорид (Hyamine; ММ = 448,10 г/моль); Sigma-Aldrich (рис. 2).

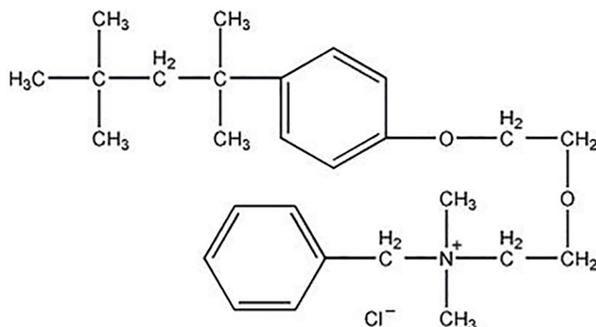


Рис. 2. Структурная формула бензетония хлорида

Fig. 2. Chemical structure of benzethonium chloride

Содержание карбоксильных групп в ПК, ПМК, СП определяли титрованием растворенной навески полимера щелочью [10]. Для этого в мерную колбу объемом 50 мл помещали 0,3 г исследуемого вещества, взвешенного с точностью до 0,0002 г, и доводили до метки бидистиллированной водой. Раствор полимера пропускали через сильнокислотный катионит в Н-форме (марка КУ 2-8), затем титровали 0,1 н. раствором NaOH и измеряли pH на pH-метре Mettler Toledo; проводили контрольный опыт с тем же количеством растворителя. По результатам эксперимента содержание карбоксильных групп для полимеров составило (%): ПК – 61,1, ПМК – 48,8, СП₁ – 14,5, СП₂ – 16,3, СП₃ – 15,7.

Вискозиметрические измерения водных и солевых (NaCl 0,07 моль/л) растворов полимеров проводили, используя капиллярный вискозиметр Уббелоде с диаметром капилляра 0,86 мм. Реологические характеристики систем, содержащих сополимер и ПАВ, определяли на ротационном вискозиметре «Brookfield» марки «LVDV++Pro» со стандартными комплектами S18 и S16. Измерения проводили при $(20 \pm 0,5)$ °С. Реологические и гидродинамические характеристики растворов сополимеров рассчитывали по экспериментальным данным в соответствии с [9, 11]. По концентрационной зависимости приведенной вязкости определяли характеристическую вязкость $[\eta]$, константу Хаггинса (K_X) по следующей формуле:

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + K_X [\eta]^2 C, \quad (1)$$

где K_X – константа Хаггинса; $\eta_{уд}$ – удельная вязкость; C – концентрация полимера, г/дл; $[\eta]$ – характеристическая вязкость, дл/г.

Гидродинамический радиус (R_h) макромолекул и сегмент Куна L_c рассчитывали следующим образом:

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

где R_h – гидродинамический радиус, нм; π – математическая константа, выражающая отношение длины окружности к длине ее диаметра; M – молекулярная масса; N_A – число Авогадро, моль⁻¹.

$$L_c = \frac{0,33\mu_M}{b \Phi \sin(\varphi/2)} \frac{[\eta]}{V^{1/3}}, \quad (3)$$

где L_c – сегмент Куна, нм; μ_M – молярная масса мономерного звена акриламидного полимера, кг/моль; $b = 1,54 \cdot 10^{-10}$ – длина связи С–С в основной цепи макромолекулы, м; $\varphi = 109$ – валентный угол между ковалентными связями основной цепи; V – объем макромолекулярного клубка, м³.

Концентрацию кроссовера (C^*) растворов полимеров находили как величину, обратно пропорциональную приведенной вязкости. Концентрацию образования флуктуационной сетки зацеплений (C_c) определяли графически по излому концентрационной зависимости удельной вязкости.

Седиментационные свойства оценивали через изменение оптической плотности D и коэффициента светопропускания (T , %) водной дисперсии карбоната кальция с добавками полимеров и ПАВ. Измерения проводили с помощью спектрофотометра Varian Cary 50 при длине волны 340 и 450 нм в кюветах толщиной 30 мм при температуре (20 ± 2) °С.

Результаты и их обсуждение. В зависимости от содержания полимера в растворе выделяют три концентрационных режима: разбавленный, в котором среднее расстояние между макромолекулами значительно превышает размеры полимерного клубка и клубки отделены друг от друга молекулами растворителя; полуразбавленный, когда клубки перекрываются и их взаимодействие друг с другом приводит к образованию флуктуационной сетки зацеплений, и концентрированный, в котором полимерные цепи переплетаются и независимое движение макромолекулы становится невозможным [12, 13].

Приведенная вязкость водных растворов синтезированных сополимеров возрастает при разбавлении (рис. 3), что обусловлено увеличением размеров макромолекулярных клубков, связанных с ростом электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи (полиэлектролитным набуханием). Другой причиной нелинейного увеличения вязкости раствора полимера является изменение концентрационного режима раствора, обусловленное взаимодействием макромолекул и образованием межмолекулярных ассоциатов.

Изменение концентрационного режима раствора полимера сопровождается изменением реологических свойств макромолекул. Зависимость удельной вязкости растворов (NaCl, 0,07 моль/л) сополимеров от концентрации имеет два участка, которые соответствуют режиму разбавленного и полуразбавленного растворов (рис. 4).

При низкой концентрации полимеров в области разбавленных растворов макромолекулы движутся трансляционно, независимо друг от друга, вязкость невелика и практически не зависит от концентрации. С повышением концентрации полимера в растворе возрастает количество контактов макромолекул друг с другом и вязкость увеличивается, происходит переход от разбавленного режима к полуразбавленному, который характеризуется концентрацией кроссовера C^* . Для растворов полиэлектролитов существует некоторая «пограничная» область – область неперекрывающихся клубков – между C^* и концентрацией образования флуктуационной сетки зацеплений C_e [13].

Для синтезированных сополимеров протяженность области неперекрывающихся клубков составляет $0,12 < C < 0,17$ г/дл (табл. 1) вне зависимости от вида мономера. В случае сополимера с α -пиненом гидродинамический радиус и сегмент Куна, характеризующий гибкость полимерной цепи, несколько выше, чем для сополимеров с другими терпенами. Уменьшение константы Хаггинса в водном растворе в 1,5–1,6 раза по сравнению с соевым раствором свидетельствует о более интенсивном взаимодействии молекул сополимеров с водным растворителем.

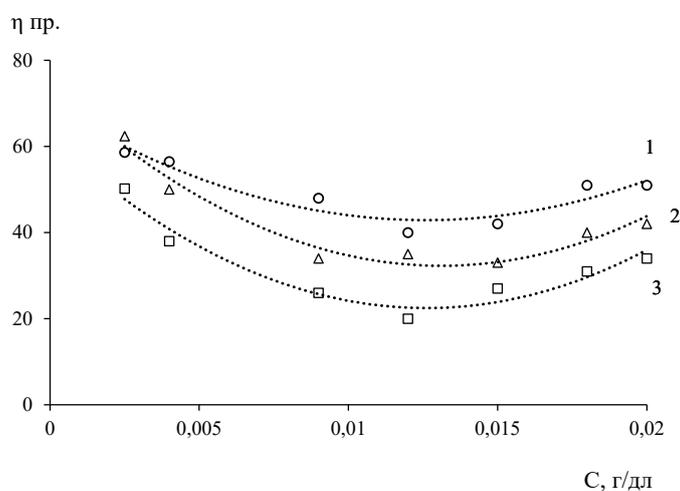


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости растворов СП₁ (1), СП₃ (2) и СП₂ (3) от их концентрации

Fig. 3. The reduced viscosity of solutions CP₁ (1), CP₃ (2) and CP₂ (3) vs their concentration curves

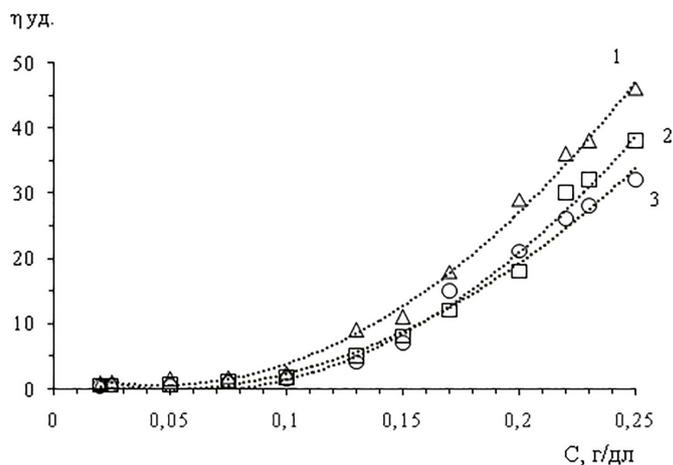


Рис. 4. Концентрационная зависимость удельной вязкости растворов (NaCl) сополимеров СП₁ (1), СП₃ (2), СП₂ (3)
 Fig. 4. Concentration vs specific viscosity of the solutions (NaCl) of copolymers CP₁ (1), CP₃ (2), CP₂ (3) curves

Т а б л и ц а 1. Гидродинамические характеристики водного и солевого (NaCl, 0,07 моль/л) растворов сополимеров

Table 1. Hydrodynamic characteristics of aqueous and saline (NaCl, 0,07 mol/l) solutions of copolymers

Полимер	C*, г/дл	C _c , г/дл	K _х		R _h , нм	L _c , нм
			водный	солевой		
СП ₁	0,12	0,17	0,32	0,61	102,8	3,5
СП ₂	0,12	0,16	0,45	0,70	92,8	3,2
СП ₃	0,13	0,16	0,37	0,52	96,5	3,2

В системе, содержащей противоположно заряженные полиэлектролит и мицеллообразующий ПАВ, электростатическое и гидрофобное взаимодействие компонентов вызывает ассоциацию при очень низких концентрациях ПАВ и полимера, известных как критическая концентрация агрегации, которая обычно ниже критической концентрации мицеллообразования свободного ПАВ [14]. Как видно из реограмм, приведенных на рис. 5, композиции СП₁ (C полимера 0,12 г/дл)

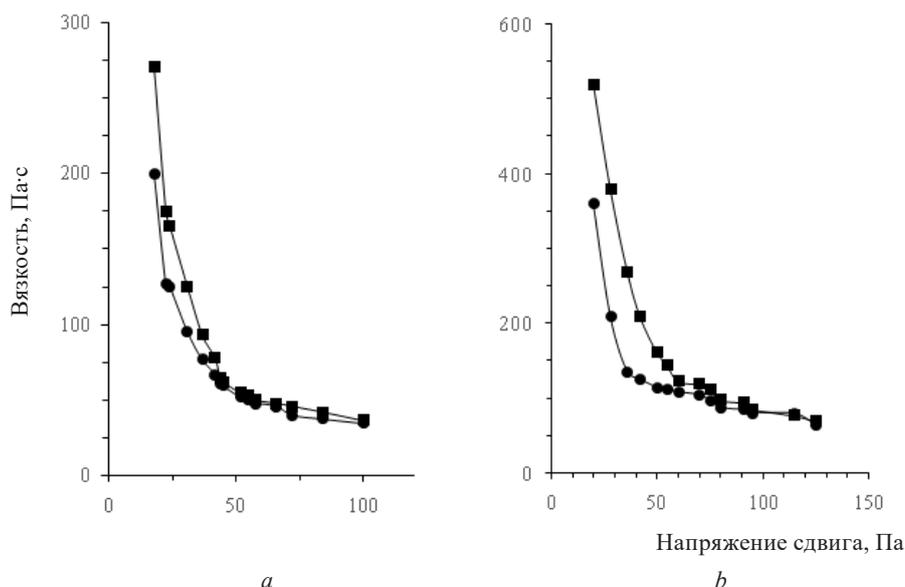


Рис. 5. Реологические кривые водной системы СП₁–ПАВ при концентрации ПАВ, мас. %: 0,5 (a) и 2,0 (b):
 ■ – прямой ход кривой; ● – обратный ход кривой

Fig. 5. Rheological curves of the water system CP₁–surfactant, surfactant concentration, wt. %: 0,5 (a) and 2,0 (b):
 ■ – direct course of the curve; ● – reverse curve

с катионным ПАВ (Hyamine) (0,5 и 2,0 % от массы полимера) проявляют тиксотропные свойства. Вязкостная тиксотропия при высоких напряжениях сдвига свидетельствует о разрушении и последующем восстановлении структуры ассоциатов из молекул полимера и ПАВ.

На реологических кривых, характеризующих поведение композиции СП₁–ПАВ при различных температурах в соответствии с [15], можно выделить несколько участков. В области до статического предела упругости P_{k1} на кривых выделяются упруго-эластические области, в которых деформации полностью обратимы. В области, превышающей P_{k1} , присутствует участок с наибольшей пластической вязкостью по Шведову η_0^* . В этой области происходят незначительные разрушения связей между молекулами полимера и ПАВ, которые при малых скоростях сдвига успевают восстанавливаться. Выше динамического предела текучести (P_{k2}) наблюдается течение с минимальной пластической вязкостью. При больших скоростях сдвига структурная сетка разрушается, вязкость падает, что характеризуется изменением напряжения, соответствующего предельному разрушению структуры (P_m), и наименьшей пластической вязкости по Бингаму (η_m^*). Прочность и число связей тем значительней, чем больше разность между вязкостью практически неразрушенной структуры (η_0^*) и вязкостью предельно разрушенной структуры (η_m^*). О прочности связей в структуре можно также судить по величине динамического предела текучести P_{k2} , соответствующего преодолению упругости системы и началу ее пластического течения: чем выше значение предела текучести, тем прочнее связи и медленнее восстанавливается структура. Как следует из табл. 2, разность между η_0^* и η_m^* возрастает при увеличении концентрации ПАВ в системе с сополимером и с ростом температуры.

Т а б л и ц а 2. Структурно-реологические характеристики композиций СП₁–ПАВ
T a b l e 2. Structural and rheological characteristics of the compositions CP₁–surfactant

Концентрация ПАВ, мас.%	Температура, °С	P_{k1} , Па	η_0^* , Па·с	P_{k2} , Па	η_m^* , Па·с	P_m , Па
0,5	20	21,2	27,6	55,6	18,4	98,4
1,0		30,7	40,4	67,2	27,1	147,8
2,0		64,6	118,2	85,1	93,7	149,9
0,5	40	14,5	28,3	27,3	15,3	65,8
1,0		25,8	38,6	53,1	24,2	132,8
2,0		46,8	85,8	80,6	56,6	137,2
0,5	60	8,0	21,5	19,8	11,3	58,7
1,0		17,7	38,8	51,2	19,6	114,2
2,0		35,5	86,6	78,4	48,4	132,2
0,5	80	6,4	22,8	16,3	10,1	54,8
1,0		14,2	39,1	48,7	17,3	93,1
2,0		26,4	88,6	72,8	37,9	123,1

Увеличение концентрации сополимера СП₁ и ПАВ (соотношение 10 : 1) приводит к увеличению мутности двойной системы. В области низких концентраций сополимера оптическая плотность невелика, не зависит от концентрации полимера и имеет близкие значения с системой без ПАВ. С увеличением концентрации сополимера оптическая плотность двойной системы возрастает в большей степени по сравнению с системой, содержащей сополимер.

По мнению авторов [16], при низком содержании сополимера и ПАВ образуются растворимые комплексы, повышение концентраций компонентов приводит к образованию в системе нерастворимого продукта взаимодействия анионного сополимера и катионного ПАВ. Электростатическое взаимодействие компонентов дополняется ассоциацией неполярных участков молекул, которая с ростом температуры имеет тенденцию к усилению, что подтверждается данными, приведенными в табл. 2.

Показано, что введение в раствор СП₁ катионного ПАВ (Hyamine) (концентрация 12,0 мас. %) приводит к увеличению оптической плотности (рис. 6). Это связано с взаимодействием противоположно заряженных молекул ПАВ и полиэлектролита, компенсацией зарядов молекул, их гидрофобизацией и формированием глобулярных частиц. Обнаружено возрастание солубилизации

рующей способности водных растворов СП₁, СП₂, СП₃ при введении амина. Полученные данные позволяют сделать заключение, что электростатическое взаимодействие полимера с ПАВ дополняется гидрофобными взаимодействиями неполярных участков молекул компонентов.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 6, дополнены линией тренда линейного типа. Величина достоверности аппроксимации R^2 в уравнении аппроксимации составляет 0,9955, что указывает на хорошее совпадение расчетной прямой с исходными данными. Результаты статистической обработки экспериментальных данных подтвердили линейность в диапазоне измерений концентрации синтезированных сополимеров на основе метакриловой кислоты и терпеновых углеводов (СП₁, СП₂, СП₃) и показали возможность их количественного определения спектрофотометрическим методом.

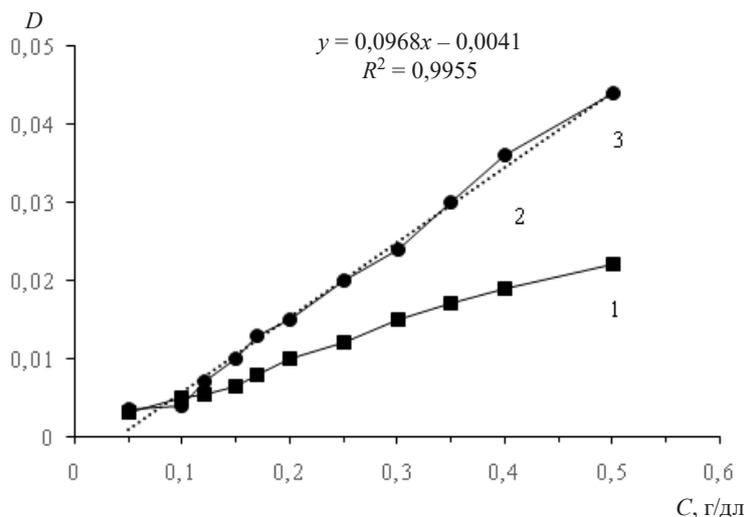


Рис. 6. Оптическая плотность СП₁ (1) и системы СП₁–ПАВ (2) в зависимости от концентрации полимера: 1, 2 – по экспериментальным данным; 3 – линия тренда линейного типа

Fig. 6. Absorbance of (1) CP₁ and (2) CP₁–surfactant system vs polymer concentration: 1, 2 – are built according to experimental data; 3 – linear type trend line

Экспериментально показана возможность использования данного метода для систем с полиакриловой, полиметакриловой кислотами, сополимерами акриламида с акриловой кислотой и другими карбоксилсодержащими полимерами в водной и солевой (растворы хлоридов натрия и калия) средах. В частности, результаты спектрофотометрического определения полиакриловой кислоты в растворе NaCl аппроксимированы, зависимость оптической плотности от концентрации полиэлектролита дополнена линией тренда с линейной функциональной зависимостью $y = ax + b$ и величиной достоверности аппроксимации (R^2) 0,9935. Рассчитанные метрологические параметры метода подтвердили высокую точность измерений, позволили оценить интервалы обнаружения и количественного определения, относительные пределы повторяемости, избирательности и устойчивости и др. Метод количественного определения карбоксилсодержащих полимеров в солевой среде предложен для использования в практике лабораторного контроля применения реагентов в технологиях обогащения минеральных руд и производства выварочной соли.

Седиментационную устойчивость водной дисперсии карбоната кальция оценивали по изменению коэффициента пропускания системы через 60 мин. В системах без добавок или в присутствии амина (0,5 мас.%) коэффициент пропускания дисперсии карбоната кальция за период измерений уменьшается в 2 раза (рис. 7). Если в систему, кроме ПАВ, добавлен полиэлектролит, то коэффициент пропускания уменьшается от 3,6 до 8,0 раза, причем в большей степени при введении в систему синтезированных сополимеров, чем полиакриловой и полиметакриловой кислот.

Дисперсия карбоната кальция стабилизируется и седиментационная устойчивость возрастает при использовании карбоксилсодержащих полиэлектролитов. Основное значение для стабили-

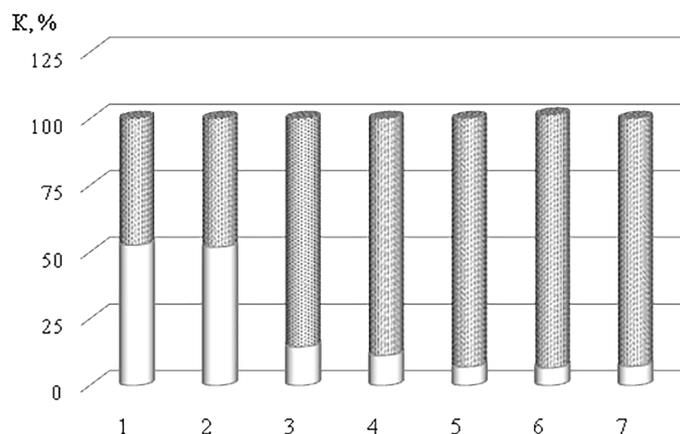


Рис. 7. Коэффициент пропускания водной дисперсии карбоната кальция (1), в присутствии ПАВ (2), ПАВ и ПК (3), ПМК (4), СП₁ (5), СП₂ (6), СП₃ (7)

Fig. 7. Transmission coefficient of an aqueous dispersion of calcium carbonate (1), in the presence of surfactant (2) and the combined presence of surfactant and PA (3), PMA (4), CP₁ (5), CP₂ (6), CP₃ (7)

зации данной дисперсной системы имеет структурно-механический фактор [17]. Ослабление сил взаимного притяжения между частицами твердой фазы, приводящее к стабилизации дисперсии, обусловлено формированием вокруг коллоидных частиц адсорбционных слоев из молекул дисперсионной среды и растворенных в ней веществ. Адсорбционные слои из макромолекул полимеров создают структурно-механический барьер, препятствующий сближению частиц. Эффективность стабилизирующего действия в ряду исследованных карбоксилсодержащих полимеров возрастает с увеличением содержания неполярных групп в полимерной цепи.

Заключение. В лабораторных условиях синтезированы сополимеры на основе метакриловой кислоты и терпеновых углеводов (α -пинен, β -пинен, Δ^3 -карен) с молекулярной массой $(0,3-0,5) \cdot 10^4$ и содержанием карбоксильных групп 14,5–16,3 %. Для синтезированных сополимеров определена область неперекрывающихся клубков: $C^* < C < C_e$, протяженность которой мало зависит от вида мономера и составляет $0,12 < C < 0,17$ г/дл. Гидродинамический радиус и сегмент Куна, характеризующий гибкость полимерной цепи, для сополимера с α -пиненом выше на 6,5–10,8 и 9,4 % соответственно, чем с другими мономерами. Уменьшение константы Хаггинса в водном растворе в 1,5–1,6 раза по сравнению с солевым раствором свидетельствует о более интенсивном взаимодействии молекул сополимеров с водным растворителем.

Результаты реологических исследований бинарной композиции сополимеров и катионного ПАВ (бензетония хлорид, Нуамин) в области низких концентраций свидетельствуют о межмолекулярном взаимодействии компонентов. Повышение концентрации сополимера и ПАВ приводит к увеличению мутности и образованию нерастворимого осадка бинарной композиции анионного полимера и катионного ПАВ. На основании полученных данных разработан метод количественного определения карбоксилсодержащих полимеров в водной и солевой средах, который предложен для использования на практике. Установлено, что эффективность стабилизирующего действия карбоксилсодержащих полимеров в присутствии катионного ПАВ в отношении водной дисперсии карбоната кальция возрастает с увеличением содержания неполярных групп в полимерной цепи.

Список использованных источников

1. Фрог, Б. Н. Водоподготовка / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. – М. : Изд-во ассоциации строит. вузов, 2007. – 655 с.
2. Flynn, D. J. Nalco Water Handbook / D. J. Flynn. – 3rd Edition. – McGraw-Hill, 2009. – 1280 p.
3. Полиакриловая кислота и композиции на ее основе для ингибирования осадкообразования в водооборотных системах / И. В. Шестак [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2009. – Т. 82, № 10. – С. 1742–1745.
4. Structural changes and chain conformation of hydrophobic polyelectrolytes / M. D. Carbajal-Tinoco [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2002. – Vol. 106, N 47. – P. 12165–12169. <https://doi.org/10.1021/jp020323c>

5. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2007. – 528 с.
6. A facile and green route to terpene derived acrylate and methacrylate monomers and simple free radical polymerisation to yield new renewable polymers and coatings / M. F. Sainz [et al.] // *Polym. Chem.* – 2016. – Vol. 7. – P. 2882–2887. <https://doi.org/10.1039/C6PY00357E>
7. Tomsett, M. R. Progress in the synthesis of sustainable polymers from terpenes and terpenoids / M. R. Thomsett, T. E. Storr, O. R. Monaghan // *Green Materials.* – 2016. – Vol. 4, N 3. – P. 115–134. <https://doi.org/10.1680/jgrma.16.00009>
8. Wilbon, P. A. Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, androsin // P. A. Wilbon, F. Chu, Ch. Tang // *Progress in Polymer Science.* – 2013. – Vol. 34, N 1. – P. 8–37. <https://doi.org/10.1002/marc.201200513>
9. Кабанов, В. А. Практикум по высокомолекулярным соединениям / В. А. Кабанов. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
10. Торопцева, А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений: учеб. пособие / А. М. Торопцева, В. М. Бондаренко, К. В. Белгородская. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.
11. Осипова, В. И. Гидродинамические, оптические и конформационные свойства гребнеобразных и разветвленных полимеров : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.06 / В. И. Осипова. – СПб., 2017. – 118 л.
12. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. – М.: Академия, 2005. – 368 с.
13. Литманович, Е. А. Концентрационный режим раствора полиэтиленимина и его влияние на свойства комплексов полиэтиленимин–полиакриловая кислота / Е. А. Литманович, С. О. Захарченко // *Структура и динамика молекулярных систем.* – 2003. – № 10. – С. 107–110.
14. Kogej, K. Association and structure formation in oppositely charged polyelectrolyte–surfactant mixtures / K. Kogej // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2010. – Vol. 158, iss. 1-2. – P. 68–83. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.04.003>
15. Малкин, А. Я. Реология: концепции, методы, приложения / А. Я. Малкин, А. И. Исаев. – СПб.: Профессия, 2007. – 557 с.
16. Thünemann, A. F. Polyelectrolyte–surfactant Complexes (synthesis, structure and material aspects) / A. F. Thünemann // *Progress in Polymer Science* – 2002. – Vol. 27, N 8. – P. 1473–1572. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00017-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00017-5)
17. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика: избр. тр. / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 384 с.

References

1. Frog B. N., Levchenko A. P. *Water treatment.* Moscow, Publishing House of the Association of Construction Universities, 2007. 655 p. (in Russian).
2. Flynn D. J. *Nalco Water Handbook.* 3rd Ed. McGraw-Hill, 2009. 1280 p.
3. Shestak I. V., Vorob'eva E. V., Basalyga I. I., Krut'ko N. P., Vorob'ev A. D. Polyacrylic acid and formulations based on it as inhibitors of deposit formation in water-recycling systems. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, vol. 82, pp. 1894–1897. <https://doi.org/10.1134/S1070427209100280>
4. Carbajal-Tinoco M. D., Ober R., Dolbnya I., Bras W., Williams C. E. Structural changes and chain conformation of hydrophobic polyelectrolytes. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, vol. 106, no. 47, pp. 12165–12169. <https://doi.org/10.1021/jp020323c>
5. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and polymers in aqueous solutions.* John Wiley & Sons, Ltd., 2002. 547. <https://doi.org/10.1002/0470856424>
6. Sainz M. F., Souto J. A., Regentova D., Johansson M. K. G., Timhagen S. T., Irvine D. J., Buijssen P., Koning C. E., Stockman R. A., Howdle S. M. A facile and green route to terpene derived acrylate and methacrylate monomers and simple free radical polymerisation to yield new renewable polymers and coatings. *Polymer Chemistry*, 2016, vol. 7, pp. 2882–2887. <https://doi.org/10.1039/C6PY00357E>
7. Tomsett M. R., Storr T. E., Monaghan O. R. Progress in the synthesis of sustainable polymers from terpenes and terpenoids. *Green Materials*, 2016, vol. 4, no. 3, pp. 115–134. <https://doi.org/10.1680/jgrma.16.00009>
8. Wilbon P. A., Chu F., Tang Ch. Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, androsin. *Progress in Polymer Science*, 2013, vol. 34, no. 1, pp. 8–37. <https://doi.org/10.1002/marc.201200513>
9. Kabanov V. A. *Workshop on macromolecular compounds.* Moscow : Chemistry, 1985. 224 p. (in Russian)
10. Toroptseva A. M., Bondarenko V. M., Belogorodskaya K. V. *Laboratory workshop on chemistry and technology of macromolecular compounds.* Leningrad, Khimiya Publ. Leningrad branch, 1972. 416 p. (in Russian).
11. Osipova V. I. *Hydrodynamic, optical and conformational properties of comb-like and branched polymers.* St. Petersburg, 2017. 118 p. (in Russian).
12. Semchikov Yu. D. *High-molecular compounds.* Moscow, Akademiya Publ., 2005. 368 p. (in Russian).
13. Litmanovich E. A., Zakharchenko S. O. Concentration regime of a polyethyleneimine solution and its effect on the properties of polyethyleneimine-polyacrylic acid complexes. *Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem = Structure and dynamics of molecular systems*, 2003, no. 10, pp. 107–110 (in Russian).
14. Kogej K. Association and structure formation in oppositely charged polyelectrolyte–surfactant mixtures. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010, vol. 158, iss. 1-2, pp. 68–83. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.04.003>
15. Malkin A. Ya., Isaev A. I. *Rheology: concepts, methods, applications.* St. Petersburg: Professiya Publ., 2007. 557 p. (in Russian).
16. Thünemann A. F. Polyelectrolyte–surfactant Complexes (synthesis, structure and material aspects). *Progress in Polymer Science*, 2002, vol. 27, no. 8, pp. 1473–1572. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00017-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00017-5)
17. Rebinde P. A. *Surface phenomena in dispersed systems. Physical and chemical mechanics. Selected works.* Moscow, Nauka Publ., 1979. 384 p. (in Russian).

Информация об авторах

Воробьев Артем Дмитриевич – канд. техн. наук, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: avorobiov@igic.bas-net.by

Буча Светлана Васильевна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bucha1003@gmail.com

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

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

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

Астахова Марина Александровна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: marina88ama@gmail.com

Information about the author

Vorobiev Artem D. – Ph. D. (Engineering), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: avorobiov@igic.bas-net.by

Bucha Sviatlana V. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bucha1003@gmail.com

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

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

Lipai Yuliya V. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Yuliya.M@tut.by

Astakhova Marina A. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marina88ama@gmail.com