

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
“ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ”

УДК 541.64+547.992.3

Шибeka Людмила Анатольевна

**ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИ-N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙХЛОРИДА
И ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НАТРИЯ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 2004

Работа выполнена на кафедре промышленной экологии учреждения образования “Белорусский государственный технологический университет”

Научный руководитель кандидат технических наук,
доцент Марцуль В.Н., БГТУ,
заведующий кафедрой
промышленной экологии

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Круль Л.П., БГУ,
заведующий кафедрой
высокомолекулярных соединений;

кандидат химических наук
Касперчик В.П.,
ИФОХ НАН Беларуси,
лаборатория мембранных процессов,
старший научный сотрудник

Оппонирующая организация Государственное научное учреждение
“Институт общей и неорганической
химии НАН Беларуси”

Защита состоится 18 июня 2004 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 01 24 01 при Институте физико-органической химии НАН Беларуси.

Адрес: 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13.
Тел./факс: (017) 284-16-79.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физико-органической химии НАН Беларуси.

Автореферат разослан 14 мая 2004 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
кандидат химических наук



Л.В. Гладких

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Интерполимерные реакции (ИПР) с участием природных и синтетических полимеров, протекающие в водных растворах комплементарных полиэлектролитов с образованием полиэлектролитных комплексов (ПЭК), являются объектом пристального внимания исследователей, работающих не только в области химии полимеров, но и в биохимии, иммунологии, коллоидной химии и др. В силу специфических свойств и простоты получения полиэлектролитные комплексы находят применение в качестве структурообразователей почв, стабилизаторов коллоидных систем, в медицине, в процессах очистки сточных вод и др. Однако широкое использование ИПР и ПЭК в охране окружающей среды и других областях в значительной степени сдерживается высокой стоимостью и токсичностью полиэлектролитов.

В этой связи перспективным направлением исследований в области интерполимерных реакций является использование в качестве реагентов полимеров, содержащихся в отходах переработки природных и синтетических материалов. Многоатомным продуктом, содержащим сильный анионный полиэлектролит – соли лигносульфоновых кислот (ЛС), являются отходы производства целлюлозы по сульфитному способу. В отличие от синтетических полиэлектролитов соли лигносульфоновых кислот характеризуются доступностью, малой токсичностью и могут рассматриваться в качестве перспективного реагента для синтеза ПЭК. Использование ЛС как реагента ИПР имеет свои особенности, обусловленные их высокой полидисперсностью и гетерофункциональностью.

В настоящее время в большей степени изучены свойства и структура полиэлектролитных комплексов, образованных сильным и слабым или слабыми полиэлектролитами. ИПР с участием сильных, гетерофункциональных и полидисперсных полиэлектролитов исследованы недостаточно. Выбор и обоснование параметров использования таких полиэлектролитов в основном базируется на эмпирическом подборе условий проведения интерполимерной реакции и соотношения расходов.

В работе проведены исследования интерполимерной реакции между натриевыми солями лигносульфоновых кислот (ЛС-Na) и поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлоридом (ПДМДААХ), который является действующим веществом промышленных флокулянтов, бактерицидных препаратов. Использование лигносульфонатов для получения полиэлектролитных комплексов будет способствовать расширению области их применения, решению проблем охраны окружающей среды.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Тема диссертационной работы соответствует научному направлению кафедры промышленной экологии УО «Белорусский государственный технологический университет». Работа выполнялась в рамках научно-исследовательской работы «Исследование физико-химических процессов в поверхностных слоях пористых тел и микрогетерогенных систем с целью

разработки методов получения адсорбентов и коагулянтов» (№ гос. регистрации 20011551, 2001–2002 г.г.), финансируемой из средств республиканского бюджета Министерства образования Республики Беларусь и гранта Министерства образования Республики Беларусь «Исследование коллоидно-химических свойств, закономерностей образования и применения полиэлектролитных комплексов в процессах очистки сточных вод» (№ гос. регистрации 2003436, 2003 г.).

Цели и задачи исследования. Цель диссертационной работы – исследовать влияние условий кооперативного взаимодействия в водных растворах поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида и натриевых солей лигносульфоновых кислот на состав и свойства полиэлектролитных комплексов и поиск путей их возможного практического использования.

Для достижения поставленной цели предусмотрено решение следующих задач:

1. Определить условия образования полиэлектролитного комплекса и основные характеристики интерполимерной реакции между поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлоридом и натриевыми солями лигносульфоновых кислот.

2. Установить влияние молекулярно-массового распределения солей лигносульфоновых кислот на фазовое разделение в растворе полиэлектролитов и состав полиэлектролитного комплекса.

3. Изучить свойства нерастворимых полиэлектролитных комплексов, образованных ПДМДААХ и ЛС-Na.

4. Определить возможность применения интерполимерной реакции с участием ПДМДААХ и ЛС-Na в технологии очистки сточных вод.

Объект и предмет исследования. Объектами исследования являются гомофункциональный сильный катионный полиэлектролит – поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид; гетерофункциональный, полидисперсный сильный анионный полиэлектролит – натриевые соли лигносульфоновых кислот, которые содержатся в отходах сульфит-целлюлозного производства, а также интерполимерная реакция между ними. Предмет исследования – закономерности интерполимерной реакции между сильными полиэлектролитами, один из которых является гетерофункциональным и полидисперсным; свойства и применение ПЭК, образованного ПДМДААХ и ЛС-Na.

Методология и методы проведенного исследования. Методология исследования заключается в изучении состава и свойств полиэлектролитных комплексов в различных условиях взаимодействия водных растворов поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида и натриевых солей лигносульфоновых кислот независимыми физико-химическими и химическими методами. Применялись следующие методы выделения полиэлектролитов и исследования исходных реагентов и полиэлектролитных комплексов: ультрафильтрация, диализ, гель-хроматография, газовая хроматография, потенциометрическое титрование, ИК-спектроскопия, спектрофотометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический метод.

Научная новизна и значимость полученных результатов.

Установлены основные закономерности интерполимерной реакции между поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлоридом и натриевыми солями лигносульфоновых кислот. Определена зависимость степени превращения по функциональным группам гетерофункционального партнера от pH раствора.

Показано, что полидисперсность наряду с конформационной неоднородностью лигносульфонатов натрия влияет на реакцию комплексообразования, при этом отдельные фракции лигносульфонатов отличаются комплементарностью относительно поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида.

Установлена зависимость сольватационных и термических свойств полиэлектролитных комплексов от состава реакционной смеси, pH и солевого содержания. Показано, что свойства полиэлектролитных комплексов определяются не только содержанием полиэлектролитов, но и фракционным составом лигносульфонатов, включенных в ПЭК.

Практическая значимость полученных результатов. Выполненные исследования показали, что отходы производства целлюлозы по сульфитному способу (соли лигносульфоновых кислот) могут найти применение в процессах очистки сточных вод от полиэлектролитов, что было подтверждено опытно-промышленными испытаниями на ОАО «Витебскдрев». Образующиеся полиэлектролитные комплексы на основе поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида и натриевых солей лигносульфоновых кислот обладают сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Степень превращения, состав и свойства полиэлектролитного комплекса, условия фазового разделения для интерполимерной реакции с участием сильных полиэлектролитов – поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида и натриевых солей лигносульфоновых кислот.

2. Влияние молекулярно-массового распределения натриевых солей лигносульфоновых кислот на фазовое разделение в растворе полиэлектролитов и состав полиэлектролитного комплекса.

3. Применение интерполимерной реакции между ПДМДААХ и ЛС-Na в технологии очистки сточных вод.

Личный вклад соискателя. Соискатель лично выполнил анализ литературных данных по теме диссертации, принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, выполнил экспериментальную работу, принимал участие в производственных испытаниях, подготовке научных публикаций.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертации были доложены на Белорусско-польском научно-практическом семинаре (Польша, г. Белосток, 2001 г.), на 5-ой Международной научно-технической конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» (г. Гродно, 2002 г.), VI Международной научно-

практической конференции «Вода: проблемы и решения» (Украина, г. Днепропетровск, 2002 г.), XXXV научно-технической конференции преподавателей и студентов УО «ВГТУ» (г. Витебск, 2002 г.), XXIV Международном симпозиуме имени Б. Криштофика «AQUA 2003» (Польша, г. Плоцк, 2003 г.), II Международной конференции «Коллоид-2003» (г. Минск, 2003 г.) и на ежегодных научно-технических конференциях ВГТУ (г. Минск, 2000–2004 г.г.).

Опубликованность результатов. Основные результаты исследования опубликованы в 14 печатных работах, в том числе: 5 – в научных журналах, 4 – в сборниках материалов конференций, 5 – тезисы докладов. Общее количество страниц опубликованных материалов – 44.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из общей характеристики работы, 4 глав, заключения, списка использованных литературных источников и приложения. Работа изложена на 130 страницах машинописного текста и включает 60 иллюстраций на 28 страницах, 12 таблиц на 7 страницах, приложение на 4 страницах, 172 использованных источника на 15 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность работы, перечислены особенности интерполимерных реакций с участием сильных гетерофункциональных полидисперсных полиэлектролитов, обозначены перспективы использования полиэлектролитных комплексов, полученных с использованием солей лигносульфоновых кислот.

В первой главе представлен анализ работ, посвященных исследованию интерполимерных реакций и свойств полиэлектролитных комплексов. Описаны условия образования полиэлектролитных комплексов. Систематизированы данные о факторах, влияющих на строение и свойства продуктов интерполимерных реакций. Обобщена информация о наиболее изученных в настоящее время полиэлектролитных комплексах. Отмечено, что недостаточное внимание уделяется исследованиям ИГР с участием сильных полиэлектролитов, в частности характеризующихся полидисперсностью, полифункциональностью и сетчатым строением. Систематизирована и проанализирована информация по основным направлениям и перспективам использования интерполимерных реакций и полиэлектролитных комплексов в различных сферах народного хозяйства, в том числе и для охраны окружающей среды. Обоснован выбор в качестве объектов исследования ПДМДААХ и ЛС-Na.

Во второй главе приведено описание экспериментальных установок, методов выделения полиэлектролитов и анализа исходных реагентов и полиэлектролитных комплексов: диализа, ультрафильтрации, дробного осаждения, гель-хроматографии, вискозиметрического, потенциометрического, фотометрического, калориметрического, термогравиметрического, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-

спектроскопии и статистических методов обработки результатов экспериментов.

В третьей главе приведены результаты исследования иптерполимерной реакции между поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлоридом и натриевыми солями лигносульфоновых кислот.

В работе использовался промышленный продукт на основе поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида (ВПК-402, ТУ 6-05-2009-238-86) производства ПО „Каустик“ (г. Стерлитамак, Россия). Для получения полимера с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n=1,3$) проводили фракционное осаждение ПДМДААХ этанолом. Молекулярная масса полиэлектролита, используемого в исследованиях, определенная вискозиметрическим методом, составила 70 000. Исследования проводили на промышленных и фракционированных образцах ПДМДААХ.

Содержание четвертичных аммонийных групп в используемых образцах поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида по результатам элементного анализа составило 6,19 мг-экв/г, что соответствует формуле $C_8H_{16}NCl$ и условному грамм-эквиваленту 161,5.

В работе использовались лигносульфонаты технические жидкие (ЛСТ) марки “А”, ТУ 13-0281036-029-94 на натриевом основании (промышленный образец). Ввиду сложности исследуемого объекта в части молекулярно-массовой и функциональной неоднородности проводили выделение, очистку и фракционирование ЛСТ с целью получения однородных по фракционному и химическому составу образцов. Исследования проводили на технических лигносульфонатах натрия (промышленный образец); ЛС-Na, очищенных от углеводов методом диализа; фракционированных очищенных ЛС-Na; лигносульфоновых кислотах, полученных из промышленных образцов ЛС-Na, переведенных в Н-форму. Выбор исходного образца определялся целями исследований.

Методом потенциометрического титрования было определено содержание функциональных групп лигносульфонатов, переведенных из Na- в Н-форму.

Определение содержания и рКа функциональных групп в лигносульфоновых кислотах проводили по методике и с использованием компьютерной программы, разработанных в Институте физико-органической химии НАН Беларуси (табл. 1).

Таблица 1

Содержание функциональных групп в лигносульфоновых кислотах

| Функциональная группа | Содержание функциональных групп, мг-экв/г | Значение рКа |
|-----------------------|---|--------------|
| -SO ₃ H | 0,75 | 0 |
| -COOH алифатические | 0,20 | 5,0 |
| -COOH ароматические | 0,25 | 8,0 |
| -ОН | 1,70 | 10,6 |

Данные потенциометрического титрования в части содержания сульфогрупп в лигносульфонатах подтверждены результатами элементного анализа.

Для определения влияния молекулярно-массового распределения лигносульфонатов натрия на закономерности интерполимерной реакции, использовали фракции ЛС-Na, полученные методом дробного осаждения. Характеристика полученных фракций натриевых солей лигносульфоновых кислот представлена в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика лигносульфонатов

| Фракция ЛС-Na | \overline{M}_w | $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ | Массовая доля ЛС-Na в диапазоне молекулярных масс, % | | |
|---------------------------|------------------|-----------------------------------|--|--------------|------------|
| | | | свыше 49000 | 49000 – 8000 | менее 8000 |
| I | 35100 | 2,5 | 63,8 | 17,5 | 18,7 |
| II | 29900 | 3,1 | 55,5 | 27,0 | 17,5 |
| III | 10600 | 2,0 | 16,0 | 25,9 | 58,1 |
| IV | 24800 | 2,5 | 45,5 | 31,8 | 22,7 |
| V | 21500 | 2,0 | 32,2 | 40,3 | 27,5 |
| VI | 17000 | 2,4 | 26,6 | 31,8 | 41,6 |
| Нефракционированные ЛС-Na | 22300 | 3,6 | 39,7 | 23,5 | 36,7 |

Среднемассовые и среднечисловые молекулярные массы фракций и исходных ЛС-Na определяли методом гель-хроматографии.

Из представленных результатов видно, что среднемассовые молекулярные массы исследуемых полиэлектролитов отличаются более чем в три раза. Однако вследствие полидисперсности лигносульфонатов натрия по средним молекулярным массам нельзя однозначно определить, присутствие какого из полиэлектролитов в избытке или недостатке будет способствовать фазовому разделению системы при протекании интерполимерной реакции.

Для определения условий образования нестехиометричного и стехиометричного полиэлектролитных комплексов проведено турбидиметрическое титрование, результаты которого представлены на рис. 1.

На кривых турбидиметрического титрования концентрации растворов полиэлектролитов ($C_{\text{ПДМДААХ}}$ и $C_{\text{ЛС-Na}}$), выражены в мг/дм^3 , и в относительных концентрациях (Z), которые представляют собой отношение количества более низкомолекулярного полиэлектролита (в нашем случае ЛС-Na), выступающего в роли реагента, блокирующего гидрофильные функциональные группы в полиэлектролитном комплексе, к высокомоле-

кулярному (ПДМДААХ), способствующему переходу полиэлектролитного комплекса в раствор, выраженных в г-экв/дм³. При расчете Z использовали значение условного грамм-эквивалента (646) для образца лигносульфонатов натрия, очищенного методом диализа.

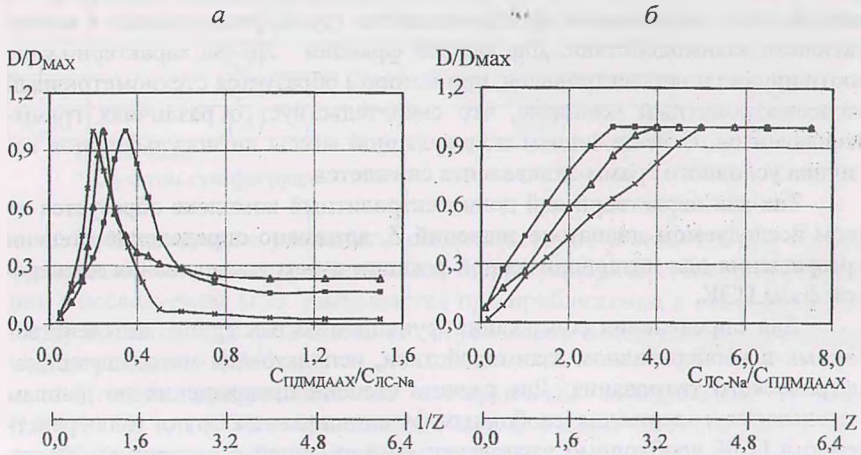


Рис. 1 Кривые турбидиметрического титрования ЛС-На раствором ПДМДААХ (а) и ПДМДААХ раствором ЛС-На (б)

—■— I фракция ЛС-На; —▲— II фракция ЛС-На; —△— III фракция ЛС-На

Как видно из представленных результатов, в исследуемом диапазоне соотношений концентрации реагентов в системе образуются нерастворимые полиэлектролитные комплексы. Результаты турбидиметрического титрования нефракционированных образцов ЛС-На аналогичны результатам, полученным для II фракции. Лишь для III фракции, которая характеризуется наименьшей из всех используемых фракций молекулярной массой и минимальным содержанием высокомолекулярной фракции, закономерности фазового разделения хорошо согласуются с результатами исследований ИПР с участием пар полиэлектролитов, для которых однозначно можно установить какой из них выступает в качестве компонента, способствующего растворению нестехиометричного ПЭК. Для всех остальных фракций лигносульфонатов, в составе которых макромолекулы с высокой молекулярной массой, выступающие в качестве полиэлектролиталиофилизатора, составляют более 25 %, в системе образуется дисперсная фаза, что, в свою очередь, не позволяет определить $Z_{\text{хар}}$ интерполимерной реакции по кривым турбидиметрического титрования раствора ПДМДААХ раствором ЛС-На.

Это объясняется тем, что один из исследуемых полиэлектролитов является полидисперсным и при взаимодействии ПДМДААХ и ЛС-На одновременно протекает несколько типов реакций, в которых в роли лиофи-

лизатора в полиэлектролитном комплексе могут выступать как макромолекулы ПДМДААХ, так и лигносульфонатов.

Полагая, что максимальная концентрация дисперсной фазы соответствует стехиометрическому соотношению реагентов, можно отметить, что фракции лигносульфонатов натрия отличаются не только молекулярной массой, но и содержанием функциональных групп, участвующих в кооперативном взаимодействии. Для каждой фракции ЛС-Na характерно свое соотношение полиэлектролитов, при котором образуется стехиометричный полиэлектролитный комплекс, что свидетельствует о различиях грамм-эквивалентов. С увеличением молекулярной массы лигносульфонатов величина условного грамм-эквивалента снижается.

Так как нерастворимый полиэлектролитный комплекс образуется во всем исследуемом диапазоне значений Z , возможно определение степени превращения для интерполимерной реакции путем исследования дисперсной фазы ПЭК.

Для определения содержания функциональных групп, незадействованных в кооперативном взаимодействии, использовали метод потенциометрического титрования. Для расчета степени превращения по данным определения содержания свободных функциональных групп непосредственно в ПЭК необходимо располагать информацией о содержании функциональных групп в исходных полиэлектролитах, составе реакционной смеси и составе полиэлектролитного комплекса. Если предположить, что состав ПЭК соответствует составу реакционной смеси, то расчет степени превращения по функциональным группам ЛС в ПЭК различного состава может производиться по формуле:

$$Q = 1 - \left(\frac{a^1}{C \cdot W_c} \right), \quad (1)$$

где a^1 – содержание свободных функциональных групп одного из полиэлектролитов в ПЭК, мг-экв/г;

C – содержание функциональных групп в полиэлектролите, мг-экв/г;

W_c – массовая доля полиэлектролита в реакционной смеси.

При отличии состава нерастворимого полиэлектролитного комплекса от состава реакционной смеси необходимо учитывать степень связывания полиэлектролитов в ПЭК, и в формулу (1) вместо W_c необходимо подставлять массовую долю полиэлектролита в ПЭК (W_k).

Степень превращения по сульфогруппам для составов реакционной смеси (Z) составила для $Z=1,00 - 0,37$; $Z=0,75 - 0,42$ и $Z=0,50 - 0,58$. Степень превращения по гидроксилсодержащим функциональным группам лигносульфонатов представлена в табл. 3.

Кооперативное взаимодействие по функциональным группам с рКа 5,0 и 8,0 оказывает заметное влияние на общую степень превращения при рН больше 7,0.

Степень превращения по гидроксилсодержащим функциональным группам лигносульфонатов при $pH=9,0$

| Z | Степень превращения по гидроксилсодержащим функциональным группам лигносульфонатов | | По всем функциональным группам ЛС* |
|------|--|------------|------------------------------------|
| | $pK_a=5,0$ | $pK_a=8,0$ | |
| 1,00 | 0,31 | 0,92 | 0,57 |
| 0,75 | 0,21 | 0,95 | 0,60 |
| 0,50 | 0,42 | 0,92 | 0,75 |

Примечание.

* С учетом сульфогрупп.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что для гетерофункционального кооперативного партнера суммарная степень превращения в исследуемом ПЭК уменьшается при приближении к стехиометрическому соотношению реагентов, что обусловлено полифункциональностью и дисперсностью ЛС-Na.

Степень превращения по четвертичным аммонийным группам ПДМДААХ для ПЭК, образованного при Z равном 1,00, составила 0,55, для ПЭК, полученных при Z равном 0,75 и 0,50, – 0,44 и 0,37, соответственно. Как и следовало ожидать, для гомополимера наибольшая степень превращения наблюдается для стехиометричного ПЭК.

Содержание свободных функциональных групп в дисперсной фазе ПЭК позволяет оценить его потенциальную ионообменную емкость.

Для установления влияния молекулярной массы лигносульфонатов натрия на интерполимерную реакцию проведено определение степени связывания (S) полиэлектролитов в нерастворимый ПЭК. Степень связывания рассчитывали как отношение разности между исходной (C_0) и остаточной (C) концентрациями реагента к исходной концентрации полиэлектролита. Определение остаточного содержания полиэлектролитов проводили для диапазона Z от 0,13 до 1,00.

Результаты определения степени связывания для ЛС-Na с использованием для расчета Z среднего грамм-эквивалента ЛС, равного 646, представлены на рис. 2 а.

Высокомолекулярная (I) фракция ЛС-Na характеризуется наименьшими значениями степени связывания. Одной из причин этого могут быть стерические факторы, поскольку, известно, что с увеличением молекулярной массы лигносульфонатов натрия возрастает степень разветвленности макромолекул ЛС-Na, что приводит к возникновению пространственных затруднений при взаимодействии высокомолекулярных ЛС-Na с ПДМДААХ. Исходя из этого, можно ожидать наибольшего значения степени связывания для ПЭК на основе III фракции лигносульфонатов. Однако этого не наблюдается (рис.2 а), что, вероятно, обусловлено меньшей степенью комплементарности низкомолекулярных ЛС-Na и ПДМДААХ и

отсутствием кооперативного взаимодействия для низкомолекулярной фракции ЛС-Na.

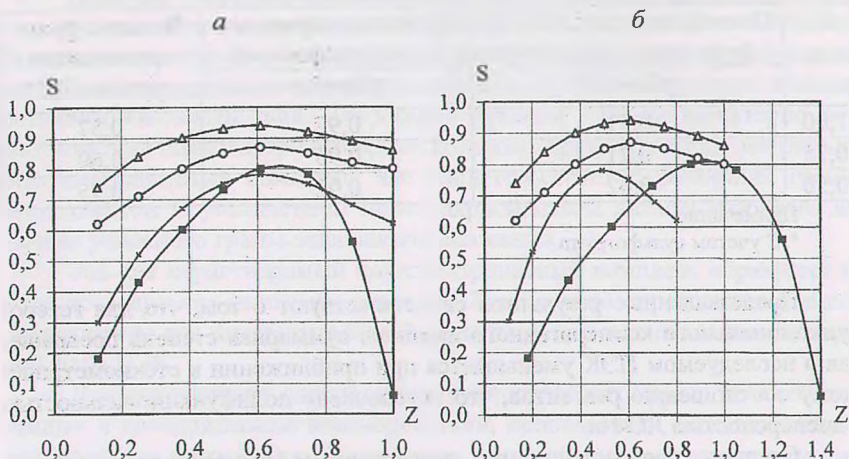


Рис. 2 Степень связывания, рассчитанная по остаточному содержанию ЛС, для разного состава реакционной смеси при среднем грамм-эквиваленте ЛС-Na (а) и грамм-эквивалентах фракций ЛС-Na (б)

○— Нефракционированные ЛС-Na; ■— I, △— II, ×— III фракция ЛС-Na

Максимальные значения степени связывания в рассматриваемом диапазоне соотношений полиэлектролитов в реакционной смеси наблюдаются для II фракции ЛС-Na, в которой наибольшая доля приходится на среднемoleкулярную составляющую (табл. 1). Преимущественное участие среднемoleкулярной фракции в образовании полиэлектролитного комплекса подтверждается результатами гель-хроматографии нефракционированных лигносульфонатов натрия и ЛС-Na, оставшихся в растворе после отделения образующегося ПЭК (рис. 3).

Использование для расчета Z условных грамм-эквивалентов каждой фракции ЛС-Na (рис. 2 б) несколько изменяет характер зависимостей особенно для I и III фракции. При этом максимальная степень связывания для фракции I (высокомолекулярные ЛС-Na) соответствует стехиометрическому соотношению реагентов. Для III фракции лигносульфонатов натрия максимум связывания соответствует значению Z равному 0,5. Вероятно, это объясняется присутствием в этой фракции низкомолекулярных соединений (мономеров), не принимающих участие в кооперативном взаимодействии и не входящих в состав ПЭК. Содержание лигносульфонатов, которые не участвуют в кооперативном взаимодействии с образованием нерастворимого ПЭК, составляет 38 % от массы фракции ЛС-Na с молекулярной массой меньше 8000.

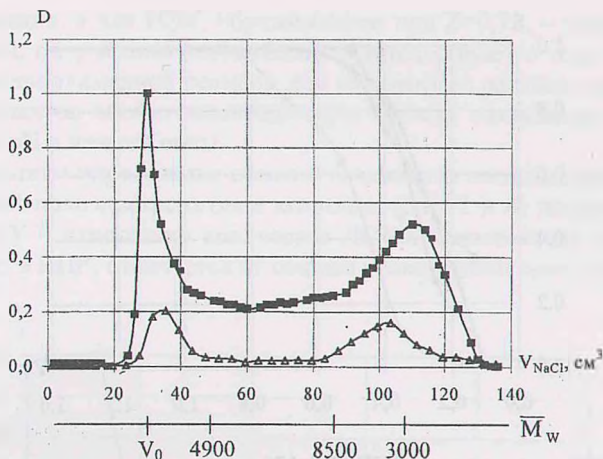


Рис. 3 Кривые элюирования нефракционированных лигносульфонатов натрия до и после ИПР с ПДМДААХ ($Z=1,00$)

—■— Нефракционированные ЛС-Na; —▲— ЛС-Na после образования ПЭК

Анализируя выше представленные результаты, можно сделать вывод, что исследуемые полиэлектролитные комплексы существенно отличаются по составу в части молекулярных масс ЛС-Na, которые участвуют в кооперативном взаимодействии. При увеличении содержания ЛС-Na в реакционной системе закономерно изменяется фракционный состав лигносульфонатов натрия, включенных в полиэлектролитный комплекс. Для ПЭК, соответствующего стехиометрическому составу реакционной смеси ($Z=1,00$), характерно преобладание среднемoleкулярной, для $Z=0,75$ – высокомолекулярной, а для $Z=0,50$ – низкомолекулярной фракции ЛС-Na, что объясняется особенностями надмолекулярной структуры и различием в содержании функциональных групп, способных участвовать в кооперативном взаимодействии для различных фракций лигносульфонатов.

Определение степени связывания для поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида при разных составах реакционной смеси показало, что она также изменяется в широком диапазоне. Причем, для всех исследованных образцов ЛС-Na высокие значения степени связывания по ПДМДААХ наблюдаются для полиэлектролитных комплексов, образованных при $Z>0,5$ (рис. 4).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при приближении соотношения полиэлектролитов к стехиометрическому для всех образцов лигносульфонатов натрия степень связывания по ПДМДААХ имеет максимальное значение.

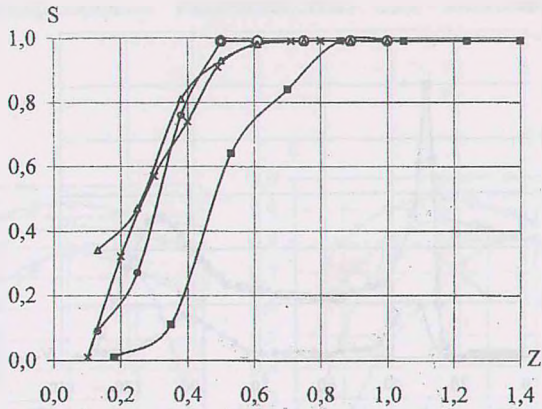


Рис. 4 Степень связывания ПДМДААХ для разного состава реакционной смеси при Z, рассчитанном по грамм-эквивалентам фракций ЛС-На

○ — Нефракционированные ЛС-На; —■— I, —□— II, —△— III фракция ЛС-На

Результаты определения степени связывания полиэлектролитов в ПЭК для очищенных образцов полиэлектролитов подтверждены на промышленных образцах ЛС-На и ПДМДААХ.

Данные по степени связывания позволяют прогнозировать степень очистки при выделении полиэлектролитов из раствора (очистке сточных вод от ЛС-На и ПДМДААХ). Для определения степени очистки от исследуемых полиэлектролитов при осаждении их в виде полиэлектролитного комплекса необходимо учитывать не только среднее значение молекулярной массы, но и молекулярно-массовое распределение. При этом для лигносульфонатов, исходя из полученных результатов, предельное значение степени очистки не превысит 90 %, а для ПДМДААХ имеет место их практически полное связывание в нерастворимый ПЭК всеми исследованными фракциями лигносульфонатов.

Изучение влияния pH и соленосодержания раствора на степень связывания полиэлектролитов в ПЭК показало, что степень связывания полиэлектролитов остается достаточно высокой в диапазоне pH раствора 1,0–12,5, но для достижения максимальной степени связывания лигносульфонатов при их удалении из растворов и сточных вод, необходимо поддерживать pH более 8,0.

Для исследуемой пары полиэлектролитов в диапазоне соленосодержания 0,0001–1,0 н NaCl заметного влияния ионная сила раствора на выход нерастворимых ПЭК не оказывает. Наименее выражено влияние pH и ионной силы раствора на выход нерастворимого ПЭК для стехиометричного полиэлектролитного комплекса. Для ПЭК, образованного при Z=0,50, для достижения максимальной степени связывания необходимо увеличивать

солеосодержание, а для ПЭК, образованного при $Z=0,75$, – уменьшать. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что использование интерполимерной реакции для удаления из раствора исследуемых полиэлектролитов обеспечивает высокую степень связывания в широких диапазонах рН и ионной силы.

Результаты определения степени связывания полиэлектролитов в нерастворимый полиэлектролитный комплекс (рис. 2 и 4) показали, что состав ПЭК (Y – отношение количества ЛС-На к количеству ПДМДААХ, вступивших в ИПР) отличается от состава реакционной смеси (рис. 5).

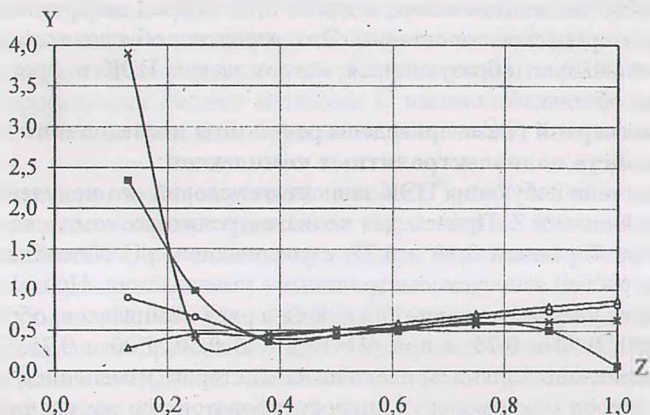


Рис. 5 Зависимость состава нерастворимого полиэлектролитного комплекса от соотношения полиэлектролитов в реакционной смеси

○ — Нефракционированные ЛС-На; ■ — I, ▲ — II, ◻ — III фракция ЛС-На

При низком содержании ЛС-На в реакционной смеси ($Z < 0,25$) в составе нерастворимого полиэлектролитного комплекса их содержание значительно больше ($Y=0,9$). Еще большие отличия характерны для высоко- и низкомолекулярной фракций. При $Z < 0,25$ состав ПЭК характеризуется $Y=2,3; 3,9$, что значительно превышает стехиометрическое соотношение реагентов. Это свидетельствует о том, что в данном интервале Z в состав ПЭК входят низкомолекулярные и высокомолекулярные фракции ЛС-На. В диапазоне $Z=0,38-0,75$ для всех фракций ЛС-На состав реакционной смеси практически совпадает с составом полиэлектролитного комплекса. При $Z > 0,75$ высокомолекулярная фракция вытесняется из ПЭК низкомолекулярной и средномолекулярной фракцией ЛС-На. Такие изменения в составе нерастворимого полиэлектролитного комплекса обусловлены протеканием обменных реакций с участием различных фракций ЛС-На, а также, возможно, образованием «тройных» ПЭК. В этом случае одна макромоле-

кула ЛС-На участвует в кооперативном взаимодействии с двумя макромолекулами ПДМДААХ.

Таким образом, ПЭК, полученные при различных Z , характеризуются различиями не только в содержании, но и в фракционном составе ЛС-На, включенных в полиэлектролитный комплекс. Это отражается на строении и свойствах ПЭК.

Исследованиями по определению тепловых эффектов реакции образования полиэлектролитных комплексов определены значения коэффициентов уравнения формальной кинетики, на основании которых установлено, что для комплексов, образованных при $Z=1,00$ и $0,50$, лимитирующей стадией является кинетическая, а для $Z=0,75$ – вклад диффузионных и кинетических процессов сопоставим. Это, вероятно, обусловлено перестройкой первоначально образующихся макромолекул ПЭК и протекающими реакциями обмена.

В четвертой главе приведены результаты исследований по определению свойств полиэлектролитных комплексов.

Величина набухания ПЭК зависит от условий его получения в части рН, ионной силы и Z . Причем для полиэлектролитных комплексов, образованных при Z равным $0,50$ и $0,75$, с увеличением рН способность связывать воду растет, для стехиометричного – уменьшается. При рН=4,0 и 8,0 способность удерживать воду снижается в ряду комплексов, образованных при $Z=1,00$; $0,50$ и $0,75$, а при рН=12,0 – $Z=0,50$; $1,00$ и $0,75$. Это может быть обусловлено влиянием нескольких факторов: изменением конформации и размеров макромолекул лигносульфонатов при изменении рН реакционной смеси, содержанием свободных функциональных групп в полиэлектролитном комплексе, степенью их ионизации, наличием дефектов, степенью превращения и др. При возрастании рН раствора растет степень ионизации функциональных групп лигносульфонатов, что, в свою очередь, приводит к увеличению степени гидратации макромолекул ПЭК. В то же время при рН больше 8,0 возрастает число солевых связей между макромолекулами полиэлектролитов и уменьшается концентрация свободных гидрофильных групп. Эти процессы являются конкурирующими. Преобладание того или иного в итоге определяет способность ПЭК удерживать воду.

Ионная сила в меньшей степени сказывается на способности ПЭК поглощать воду. Влияние ионной силы раствора обусловлено «сжатием» макромолекул ЛС-На при увеличении солесодержания. Наиболее сильно солесодержание сказывается на ПЭК, содержащих большую долю низкомолекулярных фракций ЛС-На. При увеличении солесодержания раствора способность стехиометричного ПЭК и полиэлектролитного комплекса, образованного при $Z=0,50$, поглощать воду уменьшается. Для полиэлектролитного комплекса, образованного при $Z=0,75$, увеличение солесодержания раствора не приводит к изменению степени набухания ПЭК.

Исследования сорбционной емкости полиэлектролитного комплекса, образованного при стехиометрическом соотношении реагентов в реакци-

онной смеси, показали, что максимальная емкость по меди составляет 1,5 мг-экв/г и 0,7 мг-экв/г по никелю. Для исследуемого ПЭК коэффициент распределения по никелю составляет $5,2 \pm 1,5$, для ионов меди – $23,3 \pm 4,2$.

Во взаимодействие с ионами металлов вступают, прежде всего карбоксильные и сульфогруппы ЛС-Na. Для ионов меди имеет место координационное взаимодействие, что приводит к более высоким значениям сорбционной емкости полиэлектролитных комплексов по меди. Кроме того, возможно образование «тройных» комплексов: ЛС-Na-Me-ПДМДААХ, ПЭК-Me-ПЭК, ЛС-Na-Me-ПЭК.

Для определения механизма связывания ионов тяжелых металлов с функциональными группами полиэлектролитных комплексов получены спектры распределения кислотно-основных центров (в координатах содержание функциональных групп-рКа индикатора) в ПЭК и комплексе с адсорбированными ионами металлов. О взаимодействии функциональных групп с ионами металлов судили по изменению интенсивности пиков спектра.

Показано, что присутствие ионов Zn^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} в составе полиэлектролитного комплекса вызывает закономерные изменения в интенсивности пиков. Они, по нашему мнению, для диапазонов рКа до 3,5 и 6,5–7,0 вызваны ионным обменом с участием сульфогрупп и COOH-групп ЛС-Na. В диапазонах рКа 7,0–8,0 и 8,0–8,8 (ОН-группы ЛС-Na) возможно имеет место комплексообразование. Для такого комплексообразования характерно π -дативное связывание. Оно наиболее ярко выражено у меди, несколько меньше у никеля и отсутствует у цинка.

Для оценки влияния межмолекулярного кооперативного взаимодействия на термическую стойкость ПЭК использовали метод дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии полиэлектролитных комплексов и соответствующих им механических смесей полиэлектролитов. Установлено, что исследуемые ПЭК (образованные при $Z=0,50$; 0,75 и 1,00 и рН раствора 2,4–10,5) характеризуются большей термостойкостью по сравнению с соответствующими им механическими смесями ПДМДААХ и ЛС-Na.

Таким образом, результаты исследования полиэлектролитных комплексов на основе ПДМДААХ и ЛС-Na показали, что они обладают ионообменными свойствами, более высокой термической стойкостью по сравнению с исходными полиэлектролитами, малой растворимостью в кислотах и щелочах, способностью удерживать воду и могут найти практическое применение в различных областях. Были проведены опытно-промышленные испытания технологии очистки сточных вод ОАО «Витебскдрев» с использованием полиэлектролитных комплексов на основе поли-N,N-диметил-N,N-диалиламмонийхлорида и лигносульфонатов натрия. Результаты промышленных испытаний свидетельствуют о том, что использование в процессе очистки сточных вод полиэлектролитов в соотношениях, обеспечивающих образование ПЭК, позволяет снизить остаточные концентрации полиэлектролитов, повысить степень очистки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые в широком диапазоне рН (2,5–9,0) определена степень превращения по отдельным функциональным группам лигносульфонатов натрия в интерполимерной реакции с поли-N,N-диметил-N,N-диаллил-аммонийхлоридом и показано, что вследствие полидисперсности лигносульфонатов степень превращения по всем функциональным группам ЛС-На при приближении к стехиометрическому соотношению реагентов снижается, что коррелирует с тепловым эффектом реакции образования полиэлектролитных комплексов [1, 6, 14].

2. Установлено, что при увеличении содержания лигносульфонатов натрия в реакционной смеси изменяется фракционный состав лигносульфонатов натрия, включенных в полиэлектролитный комплекс. Для ПЭК, соответствующего стехиометрическому составу реакционной смеси ($Z=1,00$), характерно преобладание среднемолекулярной, для $Z=0,75$ – преобладание высокомолекулярной, а для $Z=0,50$ – низкомолекулярной фракции ЛС-На [4].

3. Показано, что фазовое разделение в системе поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид – лигносульфонаты натрия наблюдается во всем изученном диапазоне соотношений полиэлектролитов ($Z=0,13–1,00$) [4, 7–9, 14].

4. Установлено, что на термические и сольватационные свойства полиэлектролитных комплексов оказывает влияние не только их состав, но и рН реакционной смеси [2–4, 6, 7, 11, 12].

5. Показано, что полиэлектролитные комплексы на основе поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида и лигносульфонатов натрия могут найти применение в процессах очистки сточных вод от полиэлектролитов и ионов тяжелых металлов [5, 8–11, 13].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных журналах

1. Марцуль В.Н., Шибeka Л.А. Интерполимерные реакции между поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлоридом и гетерофункциональным полиэлектролитом – лигносульфонатами натрия // Весці НАН РБ. Сер. хім. навук. – 2002. – № 3. – С. 34–38.

2. Марцуль В.Н., Шибeka Л.А. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов полиэлектролитными комплексами // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 5. – С. 230–232.

3. Шибeka Л.А., Марцуль В.Н. Сорбционные свойства полиэлектролитного комплекса, образованного поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлоридом и лигносульфонатами натрия // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орг. веществ. – Вып. X. – Минск, 2002. – С. 62–65.

4. Шибека Л.А., Марцуль В.Н. Коллоидно-химические свойства полиэлектролитного комплекса поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид – лигносульфонаты натрия // Весці НАН РБ. Сер. хім. навук. – 2003. – № 2. – С. 19–23.

5. Шибека Л.А. Определение степени превращения для интерполимерной реакции между поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлоридом и лигносульфонатами натрия // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орг. веществ. – Вып. XI. – Минск, 2003. – С. 68–73.

Статьи в сборниках материалов конференций

6. Шибека Л.А., Марцуль В.Н. Исследование сорбционных свойств полиэлектролитных комплексов // Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов: Материалы докл. Междун. науч.-технич. конф., Минск, 24–26 окт. 2001 г. / БГТУ. – Минск, 2001. – С. 69–72.

7. Шибека Л.А., Марцуль В.Н. Использование природных и синтетических сорбентов в технологии очистки сточных вод // Техника и технология защиты окружающей среды: Материалы докл. Междун. науч.-технич. конф., Минск, 23–25 окт. 2002 г. / БГТУ. – Минск, 2002. – С. 86–89.

8. Kachanova E.V., Shibeka L.A., Martsul V.N. The employment of interpolymeric reactions for sewage treatment from high-molecular surface-active substances // AQUA 2003: Koło naukowe inżynierii środowiska zakład inżynierii sanitarnej i ochrony środowiska XXIV Międzynarodowe sympozjum im. Bolesława Krzysztofika, Płock, 22 i 23 maja 2003. / Płock, 2003. – S. 83–90.

9. Марцуль В.Н., Шибека Л.А. Использование интерполимерных реакций для выделения полиэлектролитов из отработанных растворов и сточных вод // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы Междун. науч.-технич. конф., Минск, 26–28 нояб. 2003 г. / БГТУ. – Минск, 2003. – С. 496–500.

Тезисы докладов

10. Марцуль В.Н., Капориков В.П., Жарская Т.А., Шибека Л.А. Очистка сточных вод от микрогетерогенных примесей полиэлектролитными комплексами // Тез. докл. белорусско-польского науч.-практич. семинара. Белосток, 11–13 сент. 2001 г. – Минск, 2001. – С. 129–130.

11. Шибека Л.А., Марцуль В.Н., Капориков В.П. Использование лигносульфонатов в составе полиэлектролитного комплекса для очистки сточных вод // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Тез. докл. 5-ой Междун. науч.-технич. конф., Гродно, 25–26 июня 2002 г. – Гродно, 2002. – С. 61.

12. Шибека Л.А., Марцуль В.Н. Получение ионообменных материалов с использованием интерполимерных реакций // Тез. докл. XXXV науч.-технич. конф. преподавателей и студ. УО «ВГТУ» / ВГТУ. – Витебск, 2002. – С. 97.

13. Качанова Е.В., Шибeka Л.А., Марцуль В.Н. Использование полиэлектролитных комплексов в процессах очистки сточных вод // Новые материалы и технологии их обработки: Материалы IV Республ. студ. науч.-технич. конф., Минск, 22–23 апреля 2003. / БНТУ. – Минск, 2003. – С. 173–174.

14. Марцуль В.Н., Шибeka Л.А. Использование интерполимерных реакций для выделения полиэлектролитов из растворов // Тез. докл. II Междун. конф. «Коллоид-2003» / НАНБ. – Минск, 2003. – С. 209.

Л. Шибeka

РЕЗЮМЕ

Шибика Людмила Анатольевна

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИ-N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙХЛОРИДА
И ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НАТРИЯ

Ключевые слова: интерполимерная реакция, натриевые соли лигносульфоновых кислот (ЛС-Na), поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид (ПДМДААХ), полиэлектролитный комплекс (ПЭК), состав, свойства.

Объектами исследования являются гомофункциональный сильный катионный полиэлектролит – поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид; гетерофункциональный, полидисперсный сильный анионный полиэлектролит – натриевые соли лигносульфоновых кислот, которые содержатся в отходах сульфит-целлюлозного производства, а также интерполимерная реакция между ними.

Предмет исследования – закономерности интерполимерной реакции между сильными полиэлектролитами, один из которых является гетерофункциональным и полидисперсным; свойства и применение полиэлектролитного комплекса, образованного ПДМДААХ и ЛС-Na.

Цель диссертационной работы – исследовать влияние условий кооперативного взаимодействия в водных растворах поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида и натриевых солей лигносульфоновых кислот на состав и свойства полиэлектролитных комплексов и поиск путей их возможного практического использования.

Определены характеристики интерполимерной реакции: степень превращения, степень связывания полиэлектролитов в полиэлектролитный комплекс. Показано, что полиэлектролитный комплекс поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид-лигносульфонаты натрия образуется в диапазоне соотношений полиэлектролитов $Z=0,13-1,00$. Установлено, что при увеличении содержания лигносульфонатов натрия в реакционной смеси изменяется фракционный состав лигносульфонатов, включенных в полиэлектролитный комплекс. Изучены сольватационные, термические, сорбционные свойства полиэлектролитных комплексов. Установлено, что на термические и сольватационные свойства ПЭК оказывает влияние не только их состав, но и pH реакционной смеси. Показана возможность применения интерполимерной реакции между ПДМДААХ и ЛС-Na в технологии очистки сточных вод от полиэлектролитов и ионов тяжелых металлов.

РЭЗЮМЭ

Шыбека Людміла Анатольеўна

ПОЛЭЛЕКТРАЛІТНЫЯ КОМПЛЕКСЫ НА АСНОВЕ
ПОЛІ-N,N-ДЫМЕТЫЛ-N,N-ДЫАЛІЛАМОНІЙХЛАРЫДУ
І ЛІГНАСУЛЬФАНАТАЎ НАТРЫЮ

Ключавыя словы: інтэрпалімерная рэакцыя, натрыевыя солі лігнасульфонавых кіслот (ЛС-Na), полі-N,N-дыметыл-N,N-дыаліламонійхларыд (ПДМДААХ), поліэлектралітны комплекс (ПЭК), састаў, уласцівасці.

Аб'ектам даследавання з'яўляюцца гомафункцыянальны моцны катыённы поліэлектраліт – полі-N,N-дыметыл-N,N-дыаліламонійхларыд; гетэрафункцыянальны полідысперсны моцны аніённы поліэлектраліт – натрыевыя солі лігнасульфонавых кіслот, якія прысутнічаюць у адходах сульфіт-цэлюлознай вытворчасці, а таксама інтэрпалімерная рэакцыя паміж імі.

Прадмет даследавання – заканамернасці інтэрпалімернай рэакцыі паміж моцнымі поліэлектралітамі, адзін з якіх з'яўляецца гетэрафункцыянальным і полідысперсным, а таксама ўласцівасці і прымяненне поліэлектралітнага комплексу, утворанага ПДМДААХ і ЛС-Na.

Мэта дысертацыйнай работы – даследаванне ўплыву ўмоў кааператыўнага ўзаемадзеяння ў водных растворах – полі-N,N-дыметыл-N,N-дыаліламонійхларыду і натрыевых солей лігнасульфонавых кіслот на састаў і ўласцівасці поліэлектралітных комплексаў і пошук магчымых напрамкаў іх практычнага выкарыстання.

У рабоце вызначаны характарыстыкі інтэрпалімернай рэакцыі: ступень ператварэння, ступень звязвання поліэлектралітаў у поліэлектралітны комплекс. Паказана, што поліэлектралітны комплекс полі-N,N-дыметыл-N,N-дыаліламонійхларыд – лігнасульфанаты натрыю ствараецца ў дыяпазоне суадносін поліэлектралітаў $Z=0,13-1,00$. Устаноўлена, што пры павелічэнні колькасці лігнасульфанатаў натрыю ў рэакцыйнай сумесі змяняецца фракцыйны састаў лігнасульфанатаў, уключаных у поліэлектралітны комплекс. Вызначаны сальватацыйныя, тэрмічныя, сарбцыйныя ўласцівасці поліэлектралітных комплексаў. Паказана, што на тэрмічныя і сальватацыйныя ўласцівасці ПЭК робіць уплыў не толькі іх састаў, але і рН рэакцыйнай сумесі. Паказана магчымасць прымянення інтэрпалімернай рэакцыі паміж ПДМДААХ і ЛС-Na ў тэхналогіі ачысткі сцёкавых вод ад поліэлектралітаў і іонаў цяжкіх металаў.

SUMMARY

Shibeka Ludmila Anatolevna

POLYELECTROLYTE COMPLEX ON THE BASE
OF POLY-N,N-DIMETHYL-N,N-DIALLYLAMMONIUMCHLORIDE
AND SODIUM LIGNOSULPHONATE

Key words: interpolymeric reaction, sodium lignosulphonate (LS-Na), poly-N,N-dimethyl-N,N-diallylammoniumchloride (PDMDAAC), polyelectrolyte complex (PEC), structure, properties.

The objects of research are homofunctional strong cationic polyelectrolyte – poly-N,N-dimethyl-N,N-diallylammoniumchloride; heterofunctional polydisperse strong anionic polyelectrolyte – sodium lignosulphonate which are contained in waste products of sulphite-cellulose manufacture, and also interpolymeric reaction between them.

The subject of research is the laws of interpolymeric reaction between strong polyelectrolytes, one of which is heterofunctional and polydisperse; properties and application of polyelectrolyte complex, formed by PDMDAAC and LS-Na.

The purpose of dissertational work is investigation of influence of cooperative interaction conditions in water solutions of poly-N,N-dimethyl-N,N-diallylammoniumchloride and sodium lignosulphonate on structure and properties of polyelectrolyte complexes and search of ways of their possible practical use.

In this work characteristics of interpolymeric reaction (degree of transformation, degree of polyelectrolytes linkage in the polyelectrolyte complex) are determined. It is shown, that the polyelectrolyte complex of poly-N,N-dimethyl-N,N-diallylammoniumchloride–sodium lignosulphonate is formed in the range of ratio of the polyelectrolytes $Z=0,13-1,00$. The fractional composition of sodium lignosulphonate, included in the polyelectrolyte complex, changes at increase in the contents of sodium lignosulphonate in the reactionary mix. Solvational, thermal, sorptional properties of polyelectrolyte complexes are determined. It is established, that not only structure, but also pH of reactionary mix influence on thermal and solvational properties of PEC. The opportunity of interpolymeric reaction between PDMDAAC and LS-Na in the technology of sewage treatment from polyelectrolytes and ions of heavy metals is shown.

Шибeka Людмила Анатольевна

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИ-N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙХЛОРИДА
И ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НАТРИЯ

Подписано в печать 12.05.2004. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1,2.

Тираж 90 экз. Заказ 251.

Учреждение образования
“Белорусский государственный технологический университет”.

220050, Минск, Свердлова, 13а. Лицензия ЛВ №276 от 15.04.2003.

Отпечатано на ротапринте учреждения образования
“Белорусский государственный технологический университет”.
220050, Минск, Свердлова, 13.