

УДК 628.335

В. П. КАПОРИКОВ, В. Н. МАРЦУЛЬ

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИИ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА ПОЛИ-N,N-ДИМЕТИЛ-
N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙХЛОРИД — ЛИГНОСУЛЬФОНАТЫ НАТРИЯ**

Одно из ведущих направлений развития химии полимеров — исследование свойств и закономерностей образования полиэлектролитных комплексов (ПЭК). Являясь продуктами интерполимерных реакций, ПЭК представляют собой макромолекулярные соединения, обладающие новыми свойствами, отличными от свойств исходных компонентов реакции. Благодаря им полиэлектролитные комплексы находят применение в качестве гемосовместимых материалов в медицине, структурообразователей почв и грунтов при борьбе с эрозией и пылением, стабилизаторов коллоидных систем и др. [1]. Весьма перспективным направлением использования этих веществ может быть применение в качестве коагулянтов и флокулянтов в процессах очистки природных и сточных вод.

В настоящее время исследовано множество интерполимерных реакций с участием различных полиэлектролитов (ПЭ), неионогенных полимеров и олигомеров, установлены общие закономерности и условия образования стехиометричных и нестехиометричных интерполимерных комплексов. На протяжении более 30 лет исследования в области интерполимерных реакций проводятся в МГУ под руководством В. А. Кабанова, А. Б. Зезина [2, 3]. Показана возможность использования полиэлектролитных комплексов в процессах очистки сточных вод от загрязняющих веществ различной природы [4].

Применительно к очистке сточных вод, кроме общих закономерностей протекания интерполимерных реакций в водных растворах полиэлектролитов, необходимо располагать информацией о свойствах суспензий ПЭК, являющихся лиофобными системами, факторах, определяющих устойчивость и коагуляцию суспензий ПЭК, об условиях фазового разделения в растворах полиэлектролитов, которое сопровождает интерполимерные реакции.

Указанная информация необходима как для прогнозирования ожидаемой эффективности применения ПЭК в процессах очистки сточных вод от микрогетерогенных примесей, так и для интерпретации механизма процессов коагуляции с участием ПЭК. Исследованиям такого рода практически не уделяется внимания, данные о коллоидно-химических свойствах ПЭК отсутствуют. Это затрудняет интерпретацию экспериментальных данных, а работы по использованию ПЭК в технологии очистки сточных вод часто носят эмпирический характер.

В работе представлены результаты исследования свойств ПЭК на основе поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида (ПДМДААХ) и натриевых солей лигносульфоновых кислот (ЛС-Na). При выборе полиэлектролитов руководствовались следующими соображениями. ПДМДААХ известен как эффективный коагулянт и флокулянт, используемый в процессах очистки природных и сточных вод. Выпускается под разными торговыми марками в России, Франции, США и др. Соли лигносульфоновых кислот являются многотоннажным побочным продуктом производства целлюлозы по сульфитному способу и в настоящее время представляющим собой наиболее доступный и дешевый анионный полиэлектролит.

В отличие от ранее проводимых исследований, в работе уделялось внимание изучению химико-коллоидных характеристик ПЭК, важных с точки зрения их использования в качестве коагулянтов микрогетерогенных и коллоидных свобододисперсных систем. Процесс фазового разделения, сопровождающий образование ПЭК, изучали методом турбидиметрического титрования [2]. Степень превращения для полиэлектролитов, входящих в состав ПЭК, определяли методом потенциометрического титрования, используя информацию о статической обменной емкости ПЭК по анионам и катионам. Значения ζ -потенциала и размеры частиц образующихся ПЭК находили методами микроэлектрофореза [5] и турбидиметрии [6], а молекулярную массу полимеров — методом вискозиметрии [7].

Поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид (ПДМДААХ) представляет собой четвертичную аммонийную соль — продукт радикальной полимеризации мономеров хлористого аллила и диметиламина в щелочной среде. Образующийся при радикальной полимеризации линейный полимер включает последовательно соединенные пятичленные гетероструктурные единицы, степень циклизации более 90 %. Возможно наличие небольшого количества линейных разветвлений. Известные способы получения ПДМДААХ позволяют получать полимеры с широким спектром молекулярных масс. Молекулярная масса элементарного звена полимера — 161,5.

В работе использовали продукты, выделенные из промышленных образцов. ПДМДААХ получали из флокулянта ВПК-402 производства ПО «Каустик» (г. Стерлитамак, Россия). Выделенные методом фракционного осаждения [8] образцы ПДМДААХ характеризовались средней молекулярной массой около 100000. В качестве осадителя ПДМДААХ из водного раствора полимера использовали этанол.

Натриевые соли лигносульфоновых кислот выделены из технических лигносульфонатов, полученных из древесины сосны. Препараты технических лигносульфонатов обрабатывали гексаминокобальтихлоридом [9]. Полученный осадок переводили в раствор титрованием 0,2N NaOH. Раствор натриевых солей лигносульфоновых кислот подвергали диализу относительно воды в течение 24 ч. Средняя молекулярная масса образцов — 10000. Условный грамм-эквивалент, рассчитанный на основании результатов элементного анализа по содержанию сульфогрупп, принимали равным 580.

Интерполимерная реакция между ПДМДААХ и ЛС-Na в работе изучали методом турбидиметрического титрования. Полученные результаты подтверждают известные закономерности образования полиэлектролитных комплексов в растворах полимеров. На рис. 1,а приведена кривая турбидиметрического титрования раствора ЛС-Na раствором ПДМДААХ. ПДМДААХ в данном случае является лиофилизующим полиэлектролитом (ЛПЭ) (степень полимеризации $P_{\text{ЛПЭ}} \cong 600$), а ЛС-Na блокирующим полиэлектролитом (БПЭ) ($P_{\text{БПЭ}} \cong 20$). Возрастание мутности при изменении состава смеси полиэлектролитов Z^* соответствует накоплению нерастворимого стехиометричного полиэлектролитного комплекса (СПЭК). Максимум мутности соответствует соотношению $Z = 1,4$. При этом оба полиэлектролита количественно включены в состав нерастворимого СПЭК. Дальнейшее увеличение количества лиофилизующего ПДМДААХ в реакционной смеси сопровождается постепенным практически линейным падением мутности. По-видимому, это означает, что по мере увеличения избытка ЛПЭ количество стехиометричного ПЭК в системе уменьшается. В растворе накапливается водорастворимый нестехиометричный полиэлектролитный комплекс (НПЭК).

На рис. 1,б приведена кривая турбидиметрического титрования раствора ПДМДААХ раствором ЛС-Na. При изменении Z от 0 до 0,46 фазового разделения в исследуемой системе не наблюдается и она остается гомогенной. Это объясняется тем, что для исследуемых полиэлектролитов соблюдается условие $R_{\text{ЛПЭ}} / R_{\text{БПЭ}}$, необходимое для образования растворимого нестехиометричного ПЭК; ЛПЭ на этой стадии присутствует в избытке. Система остается гомогенной во всей области составов реакционной смеси при $Z \leq Z_{\text{хар}}$.

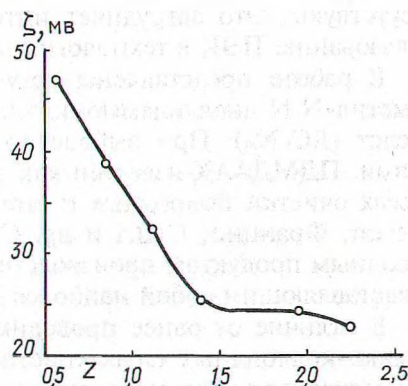
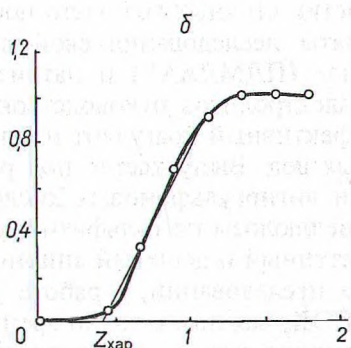
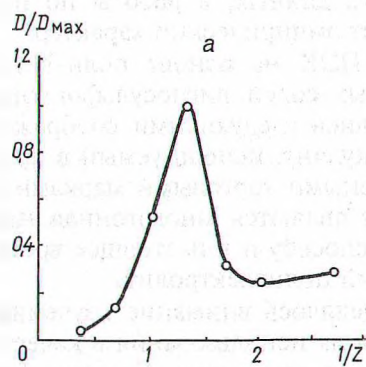


Рис. 1. Кривая турбидиметрического титрования раствора ЛС-Na (БПЭ) раствором ПДМДААХ (ЛПЭ) (а) и раствора ПДМДААХ (ЛПЭ) раствором ЛС-Na (БПЭ) (б). $M_0(\text{ЛС-Na})=10000$; $M_0(\text{ПДМДААХ})=100000$; D_{max} — максимальное значение оптической плотности системы

Рис. 2. Зависимость электрокинетического потенциала частиц ПЭК ПДМДААХ — ЛС-Na от его состава Z

* Состав реакционной смеси ПЭК: Z определяли в расчете на условные эквивалентные массы аммонийных и сульфогрупп как отношение концентраций ЛС-Na к ПДМДААХ, выраженных в моль-экв/л.

Дальнейшее изменение состава смеси полиэлектролитов сопровождается фазовым разделением и образованием в системе стехиометричного ПЭК (вплоть до $Z = 1,4$). В интервале $Z_{\text{хар}} < Z \leq 1,4$ нерастворимый СПЭК сосуществует с растворимым НПЭК характеристического состава. При достижении $Z = 1,4$ оба полиэлектролита оказываются количественно включены в частицы нерастворимого СПЭК, после чего дальнейшее добавление БПЭ уже не приводит к заметным изменениям в состоянии системы. Избыточный БПЭ накапливается в растворе.

ПДМДААХ и ЛС-На являются солями сильных основания и кислоты соответственно, поэтому образование ПЭК наблюдается в широком диапазоне значений рН и ионной силы раствора. Необходимо отметить, что соотношение концентраций, соответствующее максимуму мутности системы, не соответствует расчетному стехиометрическому соотношению, определенному по условному грамм-эквиваленту (рассчитанному на сульфогруппы) ЛС-На. Вероятно, это объясняется существенными стерическими затруднениями и относительно малой доступностью ионогенных групп лигносульфонатов, а также тем, что соли лигносульфоновых кислот являются полифункциональным анионитом. В результате потенциометрического титрования установлено, что наряду с сульфогруппами в интервале рН 3,5—6,5 в кооперативном взаимодействии с ПДМДААХ участвуют карбоксильные, а при рН больше 7,0 и гидроксильные группы ЛС-На. Для таких полиэлектролитов необходимо определять степень превращения для каждой функциональной группы, участвующей в кооперативной реакции между макромолекулами.

При изменении рН и ионной силы раствора заметно изменяется степень набухания ПЭК, однако в исследованном диапазоне рН (2—10) он не растворяется. Изменение степени набухания является следствием изменения степени ионизации анионоактивных функциональных групп ЛС-На ($-\text{COOH}$; $-\text{OH}$). Степень превращения в реакции между полиэлектролитами при $Z = 0,56$, определенная по результатам потенциометрического титрования, для четвертичных аммонийных групп изменялась от 0,44 (рН 3) до 0,7 (рН 8,5). ПЭК, полученный при составах реакционной смеси соответствующих $Z = 0,56$ —1,4 при рН 7,0, обладал статической катионо- и анионообменной емкостью соответственно 0,25 и 0,25—0,65 мг-экв/г.

Измеренные методом микроэлектрофореза значения электрокинетического потенциала частиц ПЭК ПДМДААХ — ЛС-На в зависимости от соотношения поликомпонентов реакционной смеси (рис. 2) (концентрация ПЭК по ПДМДААХ — 20 мг/л) хорошо соотносятся с результатами турбидиметрического титрования. Так, во всем интервале значений состава ПЭК от характеристического $Z_{\text{хар}}$ до $Z = 1,4$, соответствующего образованию СПЭК, ζ -потенциал частиц поликомплекса линейно убывает от 47 до 26 мВ. При дальнейшем добавлении в систему ЛС-На (БПЭ) значение ζ -потенциала частиц ПЭК изменяется незначительно. Это, по-видимому еще раз подтверждает то, что введенные в систему в количествах превышающих соответствующие $Z = 1,4$ макромолекулы ЛС-На не включаются в состав образующегося ПЭК, а накапливаются в растворе.

Об агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсной системы, образованной ПЭК, можно судить по характеру изменения численной концентрации и размеров частиц во времени. Известно, что чем выше численная концентрация и больше размеры частиц дисперсной фазы, тем выше мутность (оптическая плотность) системы. Размеры частиц ПЭК, образующихся

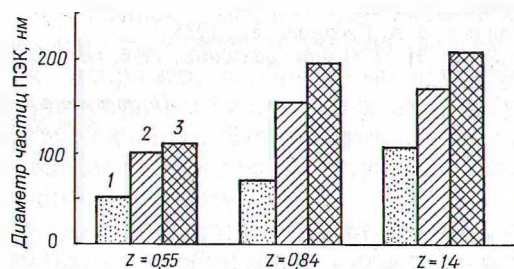


Рис. 3. Размеры частиц ПЭК ПДМДААХ — ЛС-На для разных значений Z и концентраций. Концентрация ПЭК (по ПДМДААХ): 1 — 20 мг/л, 2 — 50, 3 — 80 мг/л

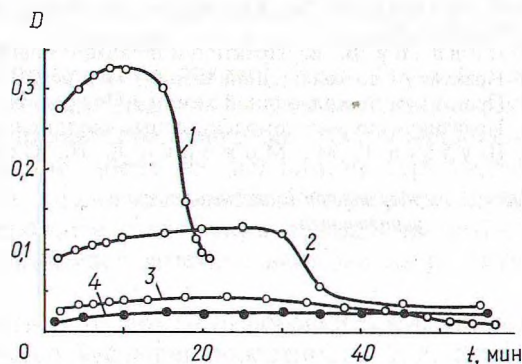


Рис. 4. Кривые кинетики седиментации частиц ПЭК. $Z = 1,4$; концентрация ПЭК (ПДМДААХ): 1 — 100 мг/л, 2 — 50, 3 — 20, 4 — 10 мг/л

в результате взаимодействия ПЭ, зависят главным образом от концентрации растворов исходных полиэлектролитов и состава образующегося поликомплекса. На рис. 3 представлена зависимость размеров частиц исследуемого ПЭК от концентрации для разных значений Z . С ростом концентрации и увеличением Z размеры частиц ПЭК увеличиваются. Кривые кинетики седиментации для частиц ПЭК состава $Z = 1,4$ различной концентрации представлены на рис. 4. Возрастание оптической плотности системы в первоначальный период времени связано, по-видимому, с укрупнением частиц, обусловленных их коагуляцией, скорость которой зависит от концентрации ПЭК в жидкости. При концентрации ПЭК (по ПДМДААХ) 100 мг/л время половинной коагуляции, определенное по оптической плотности системы, составляет 19 мин. Для концентрации свыше 200 мг/л характерна быстрая коагуляция — система коагулирует в течение нескольких секунд. Дальнейшее снижение оптической плотности обусловлено седиментацией образованных агрегатов и выпадением частиц ПЭК в осадок.

Как видно из рис. 4 с уменьшением концентрации полимерных реагентов в системе снижается крутизна профиля кривой кинетики седиментации и при концентрации ПДМДААХ и ЛС-На 10 и 50 мг/л ($Z = 1,4$) соответственно оптическая плотность незначительно изменяется во времени. Это свидетельствует о том, что при такой концентрации для системы характерна медленная коагуляция или имеет место изотермическая перегонка. Размеры частиц ПЭК для таких концентраций ПЭ, как и сама система, характеризуются достаточно высокой стабильностью.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что при определенных условиях полиэлектролитные комплексы обладают рядом коллоидно-химических свойств, присущим неорганическим гидролизующимся коагулянтам. На примере полиэлектролитного комплекса ПДМДААХ—ЛС-На показано, что частицы ПЭК имеют определенный заряд и образуют в системе самостоятельную дисперсную фазу. Изменяя порядок введения, соотношение между концентрациями реагирующих полиэлектролитов, можно получить дисперсные системы с частицами разных размеров, обладающих различными знаком и величиной заряда (ζ -потенциала). Значит, свойства дисперсных систем, образованных ПЭК, можно прогнозировать исходя из условий их образования.

Таким образом, анализ данных по комплексу коллоидно-химических свойств суспензий ПЭК позволяет рекомендовать их для использования в качестве коагулянтов микрогетерогенных примесей природных и сточных вод.

Summary

The investigations of chemico-colloidal properties of polyelectrolyte complex poly-N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride (PDMDAAC) and sodium lignosulphonate (NaLS) have been carried out. It has been shown that varying the order of adding and ratio of the initial polyelectrolyte concentrations enables to prepare disperse systems with particles of different sizes, values and signs of ζ -potential. The data obtained allow to recommend the polyelectrolyte complex for usage as a coagulant of microheterogeneous impurities of sewage and natural waters.

Литература

1. Интерполимерные комплексы: Тез. докл. II-й Всесоюз. конф. Рига, 1989.
2. Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Успехи химии. 1982. Т. 51, вып. 9. С. 1447—1483.
3. Кабанов В. А. // Высокомолекул. соед. 1994. Т. 34, № 2. С. 183—197.
4. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Касаикин В. А., Топчиев Д. А. // Успехи химии. 1991. Т. 60, № 3. С. 559.
5. Айвазов Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М., 1973.
6. Практикум по коллоидной химии / Под ред. Р. Э. Неймана. М., 1971.
7. Практикум по коллоидной химии / Под ред. И. С. Лаврова. М., 1983.
8. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. В. А. Кабанова. М., 1985.
9. Шульга Г. М., Можейко Л. Н., Сергеева В. Н. // Химия древесины. 1986. № 1. С. 58—62.