



Шулевич Юлия Владимировна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА
ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КАТИОННЫХ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И АЛКИЛСУЛЬФАТОВ НАТРИЯ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Волгоград 2005

Работа выполнена на кафедре аналитической, физической химии и физико-химии полимеров Волгоградского государственного технического университета.

Научный руководитель: член - корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор
Новаков Иван Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Мягченков Виталий Алексеевич

доктор химических наук, профессор
Дербишер Вячеслав Евгеньевич

Ведущая организация: Московский автомобильно-
дорожный институт (государственный
технический университет)

Защита состоится « 30 » июня 2005 года в 9.00 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.028.01 при Волгоградском государственном техническом университете.

Адрес: 400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Волгоградского государственного технического университета.

Автореферат разослан « 26 » мая 2005 года.

Ученый секретарь диссертационного совета Лукасик В.А.

1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Полиэлектролиты (ПЭ), содержащие гидрофильные и гидрофобные фрагменты, в последние годы являются объектом многочисленных исследований. Такие полимеры относятся к классу амфифильных ПЭ, особенности структуры и гидродинамических свойств которых определяются ассоциацией неполярных групп. Эффективным подходом к получению амфифильных ПЭ является синтез полимер-коллоидных комплексов (ПКК). Последние представляют собой самоорганизующиеся системы с переменным лиофильно-лиофобным балансом, который можно легко регулировать изменением состава комплекса. Характерной особенностью ПКК является наличие мицелл поверхностно-активного вещества (ПАВ) в объеме макромолекулярного клубка, имеющих различную молекулярную организацию (сферы, ламели) и, следовательно, благодаря наличию внутримолекулярной мицеллярной фазы, на основе ПКК возможен синтез флокулянтов селективного действия по отношению к дисперсным системам, содержащим эмульгированные органические вещества. Поэтому представляется необходимым дальнейшее изучение закономерностей синтеза и свойств ПКК в растворах и при их взаимодействии с дисперсиями. Для эффективной флокуляции, как правило, требуются сверхвысокомолекулярные ПЭ ($MM \geq 5 \cdot 10^6$), имеющие высокую плотность заряда макромолекулярной цепи. В связи с этим изучение закономерностей комплексообразования сверхвысокомолекулярных ПЭ и их свойств ПКК на их основе представляется актуальным.

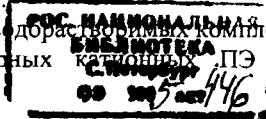
Цель работы: заключается в исследовании закономерностей формирования ПКК на основе сверхвысокомолекулярных катионных ПЭ и анионных ПАВ и их физико-химических свойств, в том числе флокулирующей активности.

Поставленная цель достигалась путем решения следующих задач:

- исследование взаимодействия растворов сверхвысокомолекулярных ПЭ и додецилсульфата натрия (ДДС) и выявление области существования водорастворимых комплексов;
- синтез водорастворимых ПКК путем полимеризации ионогенных мономеров в растворе ДДС;
- исследование гидродинамических и молекулярно-массовых характеристик ПКК, полученных полимеризацией и смешением растворов готовых компонентов;
- изучение флокулирующей способности ПКК.

Научная новизна: впервые показана возможность получения ПКК при полимеризации ионогенных мономеров в растворе ДДС и выявлено, что в области концентраций ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) процесс полимеризации имеет матричный характер и характеризуется изменением брутто-скорости, а также уменьшением молекулярной массы продукта полимеризации.

Установлена возможность образования водорастворимых комплексов при смешении растворов сверхвысокомолекулярных катионных ПЭ и ДДС;



определены предельные составы комплексов, которые составляют 0,15 и 0,5 для поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата (П-1,2-ДМ-5-ВПМС) и поли-N,N,N,N-триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата (ПДМАЭМА*ДМС) соответственно. Показано, что предельный состав комплекса уменьшается при введении гидрофобных фрагментов в состав элементарного звена ПЭ, а также в присутствии низкомолекулярных анионов с высокой адсорбционной способностью (J^-).

Для комплексов, полученных путем полимеризации ДМАЭМА*ДМС в мицеллярном растворе ДДС, обнаружен эффект увеличения предельного состава с 0,5 до 0,85, что связано с изменением микроструктуры полимера, вследствие матричного характера полимеризации. Выявлено, что независимо от способа получения комплексов формирование внутримолекулярных мицелл ПАВ происходит в пределах каждой макромолекулы.

Показано, что ПКК являются эффективными реагентами в процессах разделения дисперсий, содержащих эмульгированные органические вещества. Сочетая в себе свойства катионоактивных флокулянтов и ПАВ, они способны разрушать дисперсные системы, содержащие одновременно твердую и эмульгированную дисперсные фазы.

Практическая значимость: Синтезированные комплексы могут быть использованы в качестве флокулянтов для очистки сточных вод, содержащих эмульгированные органические вещества (жир, нефтепродукты). Работа выполнялась при финансовой поддержке конкурсного центра фундаментального естествознания (проект - А04-2.11-185) и Министерства образования и науки РФ (проект - 4499).

Апробация работы: материалы работы докладывались на III-Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004» (Москва, 2004г.), X Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (Волгоград, 2004г.), 11-ой международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань 2005г.), на научно-технических конференциях Волгоградского государственного технического университета (2002-2005 гг.).

Публикация результатов: результаты проведенных исследований опубликованы в 5 статьях, 7 тезисах докладов конференций и учебном пособии.

Объем и структура работы: Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы из 199 наименований. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, включая 27 таблиц и 41 рисунок.

Первая глава посвящена обзору литературы по структуре, свойствам и закономерностям образования полиэлектролитных комплексов.

Во второй главе излагаются результаты исследований по закономерностям образования и свойствам водорастворимых комплексов сверхвысокомолекулярных катионных полиэлектролитов и додецилсульфата натрия, изучения флокулирующего действия полимер-коллоидных комплексов.

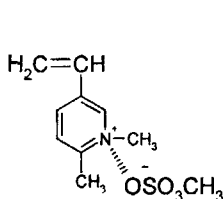
В третьей главе представлены характеристики применяемых исходных веществ, методики синтеза, исследования свойств полимер-коллоидных комплексов и изучения их флокулирующего действия.

Автор выражает благодарность: д.х.н. Навроцкому А.В. за помощь при выполнении работы; академику РАН Монакову Ю.Б. (ИОХ УфНЦ РАН) за содействие в проведении эксперимента по аналитической седиментации, член-корреспонденту РАН Зезину А.Б. и к.х.н. Захаровой Ю.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет) за содействие в проведении эксперимента по светорассеянию и участие в обсуждении полученных данных.

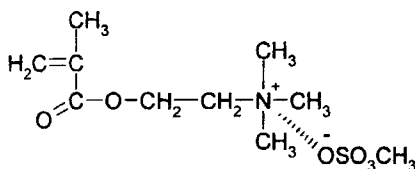
2 ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КОМПЛЕКСЫ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ (обсуждение результатов)

2.1 Закономерности формирования полимер-коллоидных комплексов при смешении растворов сверхвысокомолекулярных катионных полиэлектролитов и додецилсульфата натрия

Сверхвысокомолекулярные ПЭ получают, как правило, полимеризацией четвертичных солей винилпиридинов и аминоалкиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот. Ассортимент таких солей определяется набором соответствующих алкилирующих агентов. Наиболее реакционноспособными являются диметилсульфат и алкилгалогениды, в частности метилхлорид и бензилхлорид. В соответствии с этим для исследований были выбраны:



1,2-ДМ-5-ВПМС



ДМАЭМА*ДМС

Наиболее эффективным путем получения сверхвысокомолекулярных ПЭ является радикальная полимеризация ионизирующихся мономеров в водных растворах с использованием в качестве инициаторов водорастворимых гидроксилсодержащих диалкилпероксидов. Сочетание в молекуле таких инициаторов двух функций – кислород-кислородной и гидроксильной оказывает благоприятное влияние как на энергию активацию гомолиза кислород-кислородной связи, так и на структуру и реакционную способность радикалов. Особенности реакций иницирования и обрыва цепи в этом случае обеспечивают образование ПЭ, имеющих ММ 10^6 – 10^7 , являющихся высокоэффективными флокулянтами. Синтез ПКК на основе указанных ПЭ

позволит повысить их флокулирующую активность по отношению к дисперсиям, содержащим эмульгированные органические вещества.

В качестве ПАВ целесообразно использовать алкилсульфаты или алкилсульфонаты натрия, поскольку эти ПАВ являются сильными устойчивыми к гидролизу электролитами. Учитывая это, для исследований был выбран ДДС.

Синтез ПЭ осуществлялся в водных растворах в присутствии трет-бутилпероксипропанола-2. Основные молекулярно-массовые и гидродинамические свойства синтезированных ПЭ, полученные методами вискозиметрии, динамического и статического светорассеяния, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Молекулярно-массовые характеристики исходных полиэлектролитов

Характеристики	П-1,2-ДМ-5-ВРМС	ПДМАЭМА*ДМС
$M_w \cdot 10^{-6}$	3,86	12,10
$A_2 \cdot 10^4, \text{ см}^3 \cdot \text{моль/г}$	2,35	2,93
$R_g, \text{ нм}$	140	229
$R_h^*, \text{ нм}$	43	44
$[\eta]**, \text{ дл/г}$	4,65	6,89

$[\text{NaCl}] = 0,05 \text{ моль/л}$, $t = 20^\circ \text{C}$, $\lambda = 632,8 \text{ нм}$; * $\theta = 90^\circ$; ** $t = 30^\circ \text{C}$

Анализ данных приведенных в таблице 2.1 показывает, что исходные ПЭ характеризуются высокими значениями среднемассовой ММ (M_w). Растворитель NaCl (0,05 м.) является термодинамически хорошим, о чем свидетельствуют положительные значения вторых вириальных коэффициентов (A_2). Значения среднеквадратичных радиусов инерции макромолекул показывают (R_g), что макромолекулы исследуемых ПЭ представляют собой гибкие набухшие клубки.

Классическим подходом к синтезу ПКК является смешение готовых разбавленных водно-солевых растворов ПЭ и ПАВ, поскольку низкомолекулярный электролит (обычно электролит 1:1) обеспечивает формирование мицелл ПАВ в объеме макромолекулярного клубка. Известно также, что разбавленные растворы ПЭ проявляют ярко выраженные гидродинамические аномалии – полиэлектролитное набухание. Эффект полиэлектролитного набухания может оказать отрицательное влияние на процесс формирования ПКК. Поэтому все исследования по взаимодействию ПЭ и ПАВ проводили при постоянной ионной силе, создаваемой добавлением хлорида натрия в количестве 0,05 моль/л. Основываясь на данных вискозиметрии и светорассеяния, для исследований был выбран интервал концентраций растворов ПЭ от 0,01 до 0,1 %, который соответствует области разбавленных растворов.

В зависимости от состава реакционной среды, Z, представляющего собой отношение концентраций ПАВ и ПЭ в системе, ПКК может быть как растворимым так и не растворимым в водно-солевых средах. Водорастворимые комплексы существуют до определенного предельного состава реакционной

среды $Z_{\text{пред}}$. Для определения предельного состава использовали метод турбидиметрического титрования (рис. 2.1). Исследования показали, что оптическая плотность системы до определенного состава практически не изменяется. Увеличение Z свыше этого значения приводит к росту оптической плотности и связано с формированием стехиометричного комплекса. Следует отметить, что для П-1,2-ДМ-5-ВПМС и поли-[N-бензил-N,N-диметил-N-(метакрилоилоксиэтил)]аммоний хлорида (ПДМАЭМА*БХ) наблюдается значительно более интенсивный рост оптической плотности, чем для ПДМАЭМА*ДМС. Кроме этого, если раствор ПДМАЭМА*ДМС остается прозрачным вплоть до значений Z равных 0,5, то для П-1,2-ДМ-5-ВПМС и ПДМАЭМА*БХ заметное изменение оптической плотности начинается со значений Z равных 0,1 – 0,15, из чего следует, что водорастворимые комплексы на основе указанных ПЭ существуют в меньшем интервале составов.

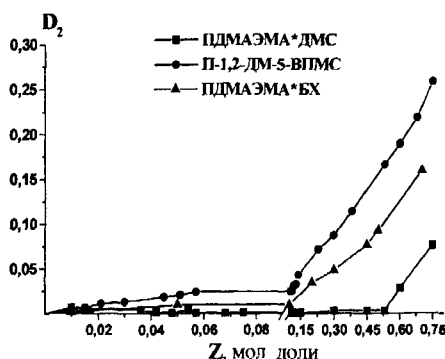


Рис.2.1 Зависимость оптической плотности растворов ПЭ от количества добавленного ДДС. $[NaCl]=0,05$ моль/л, $C_{\text{ПЭ}} = 0,001$ моль/л, $\lambda=490$ нм.

Полученные значения $Z_{\text{пред}}$ показывают, что для того чтобы частицы ПКК на основе исследуемых ПЭ оставались водорастворимыми, они должны содержать не менее 85 и 50 % лиофилизующих звеньев соответственно. Существенная разница в $Z_{\text{пред}}$ может быть обусловлена как ММ ПЭ, так и химической структурой его элементарного звена. Однако исследования, проведенные по изучению влияния ММ ПЭ на $Z_{\text{пред}}$, показали, что для П-1,2-ДМ-5-ВПМС в интервале ММ ПЭ $((0,15-3,48) \cdot 10^6)$ $Z_{\text{пред}}$ комплекса составляет $0,15 \pm 0,05$, а для ПДМАЭМА*ДМС в интервале ММ ПЭ $((0,42-12,1) \cdot 10^6)$ – $0,5 \pm 0,05$. Поэтому наиболее вероятной причиной, оказывающей влияние на значение $Z_{\text{пред}}$, представляется наличие в структуре макромолекулы объемных гидрофобных заместителей. В связи с этим представляется необходимым сопоставить значения $Z_{\text{пред}}$ со значениями характеристической вязкости ($[\eta]$) растворов ПЭ на примере исследуемых ПЭ, а также ПДМАЭМА*БХ при различных ионных силах, так как это даст информацию об интенсивности внутримолекулярных взаимодействий неэлектростатической природы.

Введение в водный раствор полимера NaCl в количестве 0,1-0,6 моль/л закономерно приводит к снижению $[\eta]$ растворов ПЭ и увеличению константы Хаггинса (k_x). Однако, если для ПДМАЭМА*ДМС наблюдается незначительное увеличение константы Хаггинса (в 1,1 раза), то для П-1,2-ДМ-5-ВПМС и ПДМАЭМА*БХ k_x возрастает в 1,5-3 раза (табл. 2.2). По-видимому, для этих ПЭ неэлектростатические эффекты оказываются более существенными, что связано с пониженной лиофилизующей способностью макромолекул.

Таблица 2.2

Экранирование электростатических взаимодействий в растворах
полиэлектролитов

Полиэлектролит	$Z_{\text{пред}}$	$[\eta]^{0,1}/[\eta]^{0,6}$	$k_x^{0,6}/k_x^{0,1}$
П-1,2-ДМ-5-ВПМС	0,15	2,23	3,1
ПДМАЭМА*ДМС	0,5	2,06	1,2
ПДМАЭМА*БХ	0,1	3,04	1,5

$k_x^{0,1}$, $k_x^{0,6}$, $[\eta]^{0,1}$ и $[\eta]^{0,6}$ – константы Хаггинса и характеристические вязкости растворов ПЭ при концентрации NaCl 0,1 и 0,6 моль/л соответственно, 30 °С.

Другим возможным способом оценки лиофильности макромолекулярной цепи является изменение природы низкомолекулярного электролита (табл. 2.3). Видно, что увеличение радиуса аниона, конденсирующегося на цепи, приводит к уменьшению значений $Z_{\text{пред}}$ комплекса на основе ПДМАЭМА*ДМС.

Таблица 2.3

Предельные составы полимер-коллоидного комплекса на основе
ПДМАЭМА*ДМС в водно-солевых средах различной природы

Анион	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Радиус аниона, 10^{12} м*	133	181	196	220
$Z_{\text{пред}}$	0,7	0,5	0,55	0,1

Обнаруженное различие в поведении ПЭ в водно-солевых растворах, учитывая данные турбидиметрии, можно объяснить существованием интенсивных внутримолекулярных взаимодействий некулоновской природы, свойственных ПЭ с объемными гидрофобными заместителями.

Формирование ПКК сопровождается агрегацией ионов ПАВ во внутрикомплексные мицеллы. Определив критическую концентрацию агрегации (ККА) ДДС в присутствии ПЭ, можно оценить область составов Z , в которых начинает формироваться ПКК. На рис. 2.2 представлены зависимости вязкости растворов ПЭ от концентрации ДДС. Анализ зависимостей

* Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов / Под ред. А.И. Ермакова.- изд. 30-е, исправл. - М.: Интеграл – Пресс, 2002.-728 с.

показывает, что в области концентраций ДДС 10^{-5} - 10^{-4} моль/л наблюдается резкое уменьшение вязкости, соответствующее процессу связывания ионов ДДС макромолекулами ПЭ. Полученные значения ККА согласуются с литературными данными по связыванию ионов ПАВ ПЭ^{**}. Эта величина практически на два порядка меньше ККМ ДДС в чистой воде ($8 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Последнее подтверждает, что формирующиеся мицеллы являются внутримолекулярными. Здесь следует отметить, что область уменьшения вязкости, связанная с комплексообразованием отмечена на рис. 2.2 двумя границами, первая из которых соответствует ККА, а вторая – $Z_{\text{пред}}$ комплекса. Уменьшение вязкости растворов ПЭ с дальнейшим увеличением состава связано с понижением концентрации ПЭ в системе.

ММ комплексов предельного состава в случае П-1,2-ДМ-5-ВПМС и состава 0,3 для ПДМАЭМА*ДМС были оценены методом светорассеяния (табл. 2.4).

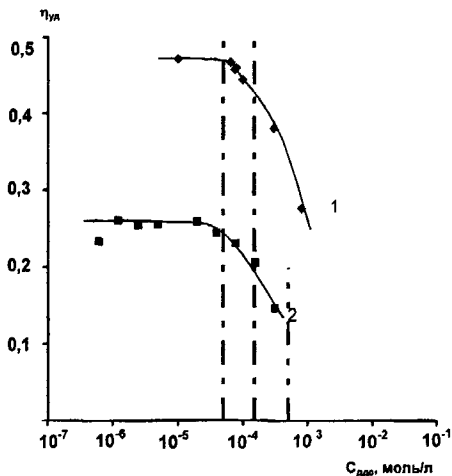


Рис. 2.2 Зависимость удельной вязкости растворов ПЭ от концентрации ДДС:

1 – П-1,2-ДМ-5ВПМС;
2 – ПДМАЭМА*ДМС.

[NaCl] = 0,05 моль/л,
 $C_{\text{ПЭ}} = 0,001$ моль/л, 30 °С

Таблица 2.4

Молекулярно-массовые характеристики водорастворимых полимер-
коллиодных комплексов

Полиэлектролит	Z, мол. доли	$M_w \cdot 10^{-6}$	$A_2 \cdot 10^4$ см ³ *моль/г	R_g , нм	R_h^* , нм
П-1,2-ДМ-5-ВПМС	0	3,86	2,349	140	43
	0,15	6,68	1,65	109	53
ПДМАЭМА*ДМС	0	12,1	2,925	229	44
	0,3	11,2	0,94	188	34

[NaCl] = 0,05 моль/л, $t = 20$ °С, $\lambda = 632,8$ нм; * $\theta = 90^\circ$

^{**} Goddard E.D., Ananthapadmanabhan K.P. Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins New York: CRC Press, 1993. 427 p.

Оказалось, что комплекс предельного состава на основе П-1,2-ДМ-5-ВПМС характеризуется значением среднemasсовой ММ равной $6,68 \cdot 10^6$. В тоже время расчет показывает, что увеличение ММ ПКК, по сравнению с исходным ПЭ, в этом случае может составить не более 30 %. Экспериментально полученное значение превышает эту величину, и прирост ММ составляет 73 %. Это означает, что комплекс представляет собой сильно ассоциированное образование, а не индивидуальные макромолекулы. Последнее также подтверждается данными турбидиметрического титрования и значениями гидродинамических радиусов (R_h) ПЭ и ПКК. Значение ММ комплекса на основе ПДМАЭМА*ДМС находится в пределах погрешности измерения, из чего следует, что комплексообразование этого ПЭ с ДДС не сопровождается заметным процессом ассоциации частиц комплекса. Данные таблицы также показывают, что процесс комплексообразования сопровождается гидрофобизацией и компактизацией макромолекулярного клубка, на что указывает уменьшение A_2 и R_g по сравнению с исходными ПЭ.

Таким образом, показана возможность образования водорастворимых комплексов при смешении растворов сверхвысокомолекулярных катионных ПЭ и ДДС; определены предельные составы комплексов, которые составляют 0,15 и 0,5 для П-1,2-ДМ-5-ВПМС и ПДМАЭМА*ДМС соответственно. Показано, что предельный состав комплекса, а, следовательно, и область существования водорастворимых комплексов уменьшается при введении гидрофобных фрагментов в состав элементарного звена ПЭ, а также в присутствии низкомолекулярных анионов с высокой адсорбционной способностью (J^-).

2.2 Особенности полимеризации ионогенных мономеров в растворе додецилсульфата натрия

Наиболее изученным способом получения ПКК является смешение разбавленных растворов ПЭ и ПАВ. Другим перспективным подходом к синтезу ПКК представляется полимеризация ионогенных мономеров в мицеллярном растворе противоположно заряженного ПАВ. В этом случае процесс комплексообразования будет происходить одновременно с образованием концентрированного раствора ПЭ, а полимеризация может иметь матричный характер.

Исследования зависимости оптической плотности растворов ДМАЭМА*ДМС, ДДС и их смеси от длины волны (рис. 2.3) показали, что спектр ДМАЭМА*ДМС характеризуется максимумом поглощения в области длин волн 200 – 210 нм что, как известно, является характерным для соединений с двойной связью. Для ДДС в исследованном диапазоне длин волн максимум поглощения не наблюдается. Экспериментальный спектр смеси ДМАЭМА*ДМС и ДДС существенно отличается от модельного спектра смеси ДМАЭМА*ДМС и ДДС (пунктирная линия), рассчитанного по правилу аддитивности. Видно, что экспериментальный спектр имеет максимум в той же области длин волн, что и спектр мономера. Однако молярная экстинкция при этом увеличивается с 8000 л/(см·моль) для спектра мономера до 35000

л/(см·моль) для спектра смеси «мономер-ДДС». Учитывая, что ККМ ДДС при добавлении мономера не изменяется, можно предположить, что при взаимодействии ДМАЭМА*ДМС и ДДС, скорее всего, происходит образование ассоциата, в котором анион ДДС электростатически связан с катионом мономера. Можно также предположить, что в мицеллярном растворе ДДС это взаимодействие будет тоже реализовываться.

Анализ зависимостей скорости полимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС и ДМАЭМА*ДМС в растворе ДДС (рис. 2.4) показывает, что влияние ПАВ на кинетику процесса проявляется при его концентрациях выше ККМ. При концентрации ДДС 0,01 и 0,05 моль/л для 1,2-ДМ-5-ВПМС и ДМАЭМА*ДМС наблюдается некоторое увеличение скорости полимеризации, дальнейшее повышение содержания ПАВ приводит к резкому уменьшению скорости. Наблюдаемое влияние ДСН на скорость полимеризации, скорее всего, связано со структурным матричным эффектом и диффузионными ограничениями.

Матричная полимеризация, как правило, сопровождается изменением молекулярных характеристик полимеров. Добавление ДДС к мономеру в количестве 0,05 моль/л приводит как к существенному снижению ММ образующихся продуктов полимеризации, так и к уменьшению R_g макромолекул в 1,5-2 раза (табл. 2.5).

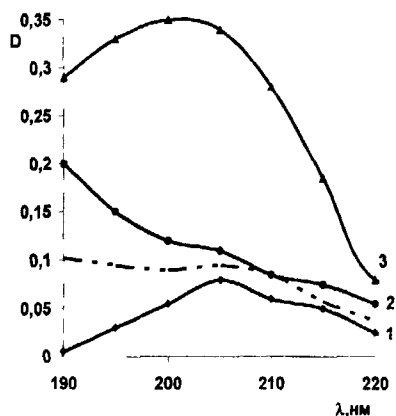


Рис. 2.3 Зависимость оптической плотности водных растворов ДМАЭМА*ДМС (1); ДДС (2); смеси ДМАЭМА*ДМС и ДДС (3) от длины волны. Концентрация растворов $5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹.

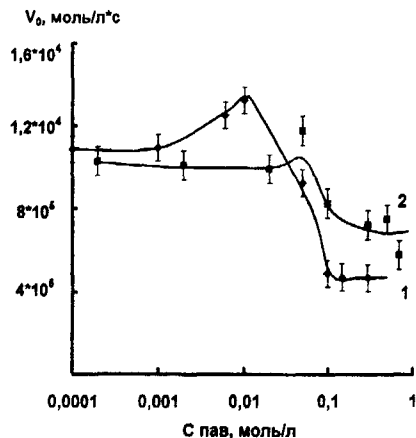


Рис. 2.4 Зависимость приведенной начальной скорости полимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС (1) и ДМАЭМА*ДМС (2) от концентрации ДДС

Тот факт, что при концентрациях ДДС равных 0,3 и 0,5 моль/л для 1,2-ДМ-5-ВПМС и ДМАЭМА*ДМС соответственно, наблюдается увеличение среднемассовой ММ и R_g макромолекул обусловлен тем, что, в этом случае,

комплекс содержит 30 и 50 % ДДС соответственно, а также склонностью частиц комплекса к ассоциации.

Таблица 2.5

Молекулярно-массовые характеристики полиэлектролитов, полученных при различной концентрации ДДС

[ДДС], моль/л	Мономер	$M_w \cdot 10^{-6}$	$A_2 \cdot 10^4$, см ³ *моль/г	R_g , нм	R_h , нм
0	1,2-ДМ-5-ВПМС	3,86	2,349	140	43
0,05		1,30	-0,453	96	32
0,3		6,48	-0,713	107	53
0	ДМАЭМА*ДМС	12,10	2,925	229	44
0,05		1,98	2,278	104	53
0,5		3,00	1,880	116	34

[NaCl]=0,05 моль/л, $t=20^\circ\text{C}$; * $\theta = 90^\circ$

Примечательно, что комплекс на основе 1,2-ДМ-5-ВПМС состава 0,15 (концентрация ДДС – 0,3 моль/л) характеризуется такими же значениями M_w , R_g и R_h , как и комплекс, полученный смешением. С увеличением концентрации ДДС наблюдается ухудшение термодинамического качества растворителя (уменьшение вторых вириальных коэффициентов),

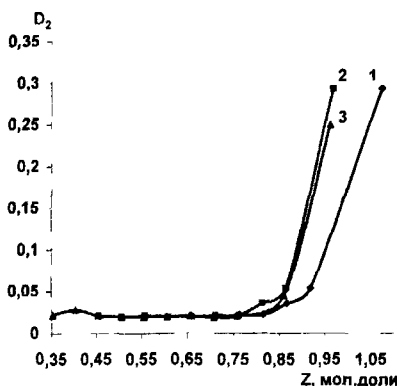


Рис. 2.5 Зависимость оптической плотности растворов ПКК, полученных полимеризацией от состава реакционной среды. $C_{p-ра} = 0,001$ моль/л, $[NaCl] = 0,05$ моль/л: 1 – $Z_0 = 0,35$; 2 – $Z_0 = 0,25$; 3 – $Z_0 = 0,15$.

вплоть до отрицательных значений A_2 для системы 1,2-ДМ-5-ВПМС-ДДС, что подтверждает процесс комплексообразования. Для комплексов, полученных полимеризацией ДМАЭМА*ДМС в растворе ДДС, был оценен предельный состав (рис.2.5). Из представленных данных видно, что комплексы, полученные полимеризацией, имеют предельный состав 0,85. В то время как комплексы, полученные смешением – 0,55 (рис. 2.1). Столь существенная разница в предельных составах может быть связана с изменением микроструктуры ПЭ, образовавшегося под контролем мицелл ДДС, т.е. с изменением его «тактичности».

Таблица 2.6

Гидродинамические характеристики полимер-коллоидных комплексов на основе 1,2-ДМ-5-ВПМС, полученных смешением и полимеризацией

Способ получения					
смешение			полимеризация		
Z, мол. доли	$[\eta]$, дл/г	$[\eta]/[\eta]_0$	Z мол. доли	$[\eta]$, дл/г	$[\eta]/[\eta]_0$
0	3.54	1.00	0	3.54	1.00
0.010	3.77	1.06	0.005	3.76	1.06
0.030	3.95	1.12	0.025	4.86	1.37
0.050	3.18	0.90	0.050	4.70	1.33
0.150	2.77	0.78	0.075	2.73	0.77
-	-	-	0.150	2.81	0.79

$[\eta]_0$ – характеристическая вязкость ПЭ; 0.05 моль/л NaCl, $t=30^\circ\text{C}$

Исследование гидродинамических свойств поликомплексов полученных полимеризацией и смешением готовых компонентов (табл. 2.6) методом вискозиметрии, показало, что $[\eta]$ поликомплексов мало изменяется в зависимости от состава, хотя и имеется некоторая тенденция к ее увеличению в области малых составов. $[\eta]$ растворов поликомплексов, полученных разными способами отличаются незначительно. Это свидетельствует о том, что гидродинамические размеры комплексов, полученных разными способами сопоставимы. Следовательно, в ходе полимеризации формируются такие же высокомолекулярные поликомплексы, как и при смешении растворов ПЭ и ПАВ.

Исследование молекулярной организации ПКК, проведенное методами динамического и статического светорассеяния, аналитической седиментации, а также ЭПР-спектроскопии показало, что независимо от способа получения ПКК формирование мицеллярной фаза происходит в пределах каждой макромолекулы, а образующиеся мицеллы имеют сферическую форму.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что полимеризация 1,2-ДМ-5-ВПМС и ДМАЭМА*ДМС в растворе ДДС сопровождается процессом комплексообразования, в результате чего образуются ПКК. Полимеризация протекает по матричному механизму, причем функцию матрицы выполняют мицеллы ДДС, а наблюдаемые особенности полимеризации связаны с проявлением структурных и кинетических матричных эффектов. В ходе полимеризации формируются такие же высокомолекулярные комплексы, как и в процессе смешения растворов готовых компонентов.

2.3 Применение полимер-коллоидных комплексов в процессах флокуляции жиродержащих систем.

Интерес к синтезу поликомплексов, образованных катионными ПЭ и противоположно заряженными веществами, обусловлен широким спектром их возможного применения, и, в первую очередь, возможностью их применения в

качестве флокулянтов. В этом случае перспективным является применение ПКК для очистки жиросодержащих сточных вод. Традиционным способом их дестабилизации является коагуляция, содержащихся примесей, солями алюминия. Однако в ряде случаев, для этого требуется повышение pH среды до щелочных значений. Последнее не целесообразно, поскольку значение pH среды является контролируемым параметром при сбросе сточных вод в канализацию.

Процесс флокуляции сточных вод ПКК связан с солюбилизацией, содержащегося в воде жира, внутримолекулярными мицеллами. Данные, приведенные в таблице 2.7, показывают, что при относительно невысоких дозах реагентов (15-25 мг/л по ДДС, что соответствует значением ККА) ПКК, действительно, эффективно удаляют жировые примеси, а полученные показатели соответствуют нормам, предъявляемым к сбросу сточных вод в городскую канализацию.

Таблица 2.7

Количественный химический анализ сточных вод до и после очистки полимер-коллоидным комплексом на основе ПДМАЭМА*ДМС и ДДС

Показатель	Норма показателя, мг/дм ³	Исходная сточная вода	Доза ПАВ, мг/дм ³		
			15	20	25
ХПК	354	1287	643	393	192
Жиры	25	56	30	15	11
Взвешенные вещества	215	354	62	37	51
pH	6,5-8,5	6,9	7,2	7,2	7,3

Проведенные исследования флокулирующей способности поликомплексов показали, что ПКК являются эффективными реагентами для очистки дисперсных систем, содержащих эмульгированные органические вещества. Сочетая свойства катионных флокулянтов и поверхностно-активных веществ, они способствуют более быстрому и полному разделению дисперсий, содержащих эмульгированные жиры. Таким образом, синтезированные ПКК могут найти реальное применение в качестве высокоэффективных реагентов в процессах водоочистки.

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы полимер-коллоидные комплексы полимеризацией 1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата и N,N,N,N-триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия и показано, что полимер-коллоидные комплексы являются эффективными флокулянтами в отношении дисперсных систем, содержащих эмульгированные органические вещества.

2. Установлено, что полимеризация ионогенных мономеров в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия сопровождается изменением брутто-скорости процесса, а также уменьшением молекулярной массы полиэлектролитов (в 3-4 раза). Выявлен эффект увеличения предельного состава ($Z_{\text{пред}}=0,85$) для полимер-коллоидных комплексов, полученных полимеризацией N,N,N,N-триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия, который связан с изменением структуры полимера, образовавшегося под контролем мицелл додецилсульфата натрия.

3. Проведенные кинетические исследования, изучение молекулярных характеристик и предельных составов комплексов, полученных при полимеризации 1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата и N,N,N,N-триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия, свидетельствуют о матричном механизме полимеризации.

4. Изучены закономерности образования полимер-коллоидных комплексов при смешении растворов сверхвысокомолекулярных катионных полиэлектролитов и додецилсульфата натрия. Определены предельные составы водорастворимых полимер-коллоидных комплексов и показано, что наличие в составе макромолекул полиэлектролита объемных гидрофобных фрагментов приводит к уменьшению интервала составов существования нестехиометричных комплексов.

5. Изучены молекулярно-массовые и гидродинамические свойства полимер-коллоидных комплексов и установлено, что в ходе полимеризации 1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата и N,N,N,N-триметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия формируются высокомолекулярные поликомплесы, как и при смешении готовых компонентов, причем мицеллы додецилсульфата натрия формируются в пределах каждой макромолекулы.

6. Исследована флокулирующая способность поликомплесов при очистке жиросодержащих сточных вод и показано, что в отличие от традиционного способа дестабилизации таких дисперсий (неорганические коагулянты), полимер-коллоидные комплексы проявляют высокую активность при нейтральных значениях pH. Применение полимер-коллоидных комплексов позволяет снизить содержание жиров на 80 %, ХПК на 45 %, взвешенных веществ на 86 %. Проведенные лабораторные испытания флокулирующей способности полимер-коллоидных комплексов в процессах очистки сточных вод позволяют рекомендовать их в качестве реагентов для водоочистки.

Публикация результатов: результаты проведенных исследований опубликованы в следующих работах:

1. Синтез и флокулирующая способность пиридиниевых полиэлектролитов / Новаков И.А., Навроцкий А.В., Старовойтова Я.М., Орлянский М.В., Дрябина С.С., Шулевич Ю.В., Навроцкий В.А. // Журн. прикл. химии.- 2003.- Т.76, Вып.7.-С.1200-1206.

2. Влияние рН среды на закономерности флокуляции дисперсий пиридиниевыми полиэлектролитами / Навроцкий А.В., Малышева Ж.Н., Дрябина С.С., Шулевич Ю.В., Новаков И.А. // Коллоид. журн.- 2003.-Т.65, №6.-С.822-826.
3. Взаимодействие поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата с додецилсульфатом натрия / Шулевич Ю.В., Навроцкий А.В., Ковалева О.Ю., Богданова Ю.И., Навроцкий В.А., Новаков И.А. // Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов.- 2004.-Вып. 1, №2.-С. 120-125.
4. Синтез стехиометричных комплексов катионных полиэлектролитов с амфифильными анионами / Ковалева О.Ю., Навроцкий В.А., Шулевич Ю.В., Ковалева О.Н., Навроцкий А.В., Новаков И.А. Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов.- 2004.-Вып. 1, №2.-С. 133-139.
5. Интенсификация процесса осаждения суспензии гидроксида кальция катионными полиэлектролитами / Шулевич Ю.В., Дрябина С.С., Навроцкий А.В., Малышева Ж.Н., Новаков И.А. // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: Межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ.- Волгоград, 2002.-С. 131-138.
6. Полимеризация ионогенных мономеров в растворах поверхностно-активных веществ / Шулевич Ю.В., Ковалева О.Ю., Новаков И.А. // Научные химические технологии 2004: Тез. докл. X Международной научно-технической конференции, Волгоград, 7-10 сентября 2004 г./ ВолгГТУ.- Волгоград, 2004.-С. 40-41.
7. Особенности гидродинамического поведения стехиометричных комплексов полиэлектролит-ПАВ в органических средах / Ковалева О.Ю., Шулевич Ю.В., Навроцкий В.А // Научные химические технологии 2004: Тез. докл. X Международной научно-технической конференции, Волгоград, 7-10 сентября 2004 г./ ВолгГТУ.- Волгоград, 2004.-С. 126-127.
8. Формирование полимер-коллоидных комплексов на основе поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата / Шулевич Ю.В., Новаков И.А., Навроцкий А.В., Навроцкий В.А., Ковалева О.Ю. // Полимеры-2004: Тез. докл. Третьей Всероссийской Каргинской Конференции, Москва, 27 января-1 февраля 2004 г. / МГУ.- Москва, 2004.-С. 166.
9. Синтез стехиометричных комплексов катионных полиэлектролитов с амфифильными анионами различной природы / Шулевич Ю.В., Новаков И.А., Навроцкий А.В., Навроцкий В.А., Ковалева О.Ю. // Полимеры-2004: Тез. докл. Третьей Всероссийской Каргинской Конференции, Москва, 27 января-1 февраля 2004 г. / МГУ.- Москва, 2004.-С. 84.
10. Полимер-коллоидные комплексы в процессах флокуляции жиродержащих дисперсий / Шулевич Ю.В., Навроцкий А.В., Ковалева О.Ю., Новаков И.А. // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: Тез. докл. XI-международной конференции студентов и аспирантов, Казань, 24-26 мая 2005 г. / КГТУ.- Казань, 2005.-С. 77.

11. Влияние pH на закономерности флокуляции дисперсий пиридиниевыми полиэлектролитами / Дрябина С.С., Шулевич Ю.В., Фролова В.И., Навроцкий А.В., Малышева Ж.Н. // Процессы и оборудование экологических производств : Тез. докл. VI традиционной НТК стран СНГ, Волгоград, 4-6 дек. 2002г./ ВолгГТУ.- Волгоград, 2002.- С. 67-70.

12. Обезвоживание избыточного активного ила катионными полиэлектролитами различной природы / Дрябина С.С., Шулевич Ю.В., Навроцкий А.В., Малышева Ж.Н., Новаков И.А. // Процессы и оборудование экологических производств: Тез. докл. VI традиционной НТК стран СНГ, Волгоград, 4-6 дек. 2002г./ ВолгГТУ.- Волгоград, 2002.- С. 59-62.

13. Химия и физика водорастворимых высокомолекулярных соединений: Учеб. пособие. Доп. УМО по образов. в обл. хим. технологии и биотехнологии /Навроцкий А.В., Крюкова Я.М., Дрябина С.С., Котляревская О.О., Ковалева О.Ю., Шулевич Ю.В., Навроцкий В.А.; под ред. чл.-кор. РАН, д-ра хим. наук, проф. И.А. Новакова /Волгоград. гос. техн. ун-т, Волгоград, 2003. - 84 с.

Подписано в печать 25.05.2005 г. Заказ № **395** .
Тираж 100 экз. Печ. л. 1,0.
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Типография РПК «Политехник»
Волгоградского государственного технического университета
400131, Волгоград, ул. Советская, 35

h
f
a

o

1
4

112 1 1 130

РНБ Русский фонд

2006-4

6277