

**ФЛОКУЛЯЦИЯ ЛАТЕКСА
НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА СОПОЛИМЕРАМИ
НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА**

А. Я. Тесленко, А. А. Баран, О. Д. Куриленко, И. М. Соломенцева

Высокомолекулярные флокулянты находят все более широкое применение в различных отраслях современной технологии [1—6]. Наиболее эффективными флокулянтами являются полиэлектролиты, заряженные противоположно частицам дисперсной фазы. Однако механизм их флокулирующего действия изучен недостаточно, что затрудняет их использование для направленного регулирования устойчивости дисперсий.

В данной работе изучены закономерности флокуляции латекса натурального каучука (НК) новым классом синтезированных катионактивных полимеров и проведено сравнение флокулирующего действия данных полиэлектролитов и промышленных отечественных и зарубежных образцов. Используемый латекс НК с радиусом частиц 200—500 нм и электрокинетическим потенциалом частиц, равным 50 мВ (по Смолуховскому), не только представляет собой удобную для исследований систему, но также может служить коллоидно-химической моделью биологической дисперсии *E. coli*, что позволяет использовать полученные результаты и для разделения фаз в биологических системах.

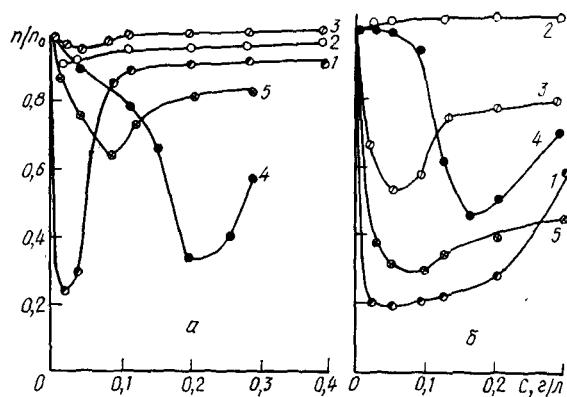
Таблица 1
Характеристика применяемых флокулянтов

Номер образца	Флокулянт	Весовое соотношение компонентов в сополимерах	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$M \cdot 10^{-3}$
1	ДМАЭ	—	1,72	350
2	ДЭАЭ	—	1,70	347
3	ДЭАЭ/АА	90/10	1,80	380
4	ДЭАЭ/АА	80/20	1,40	290
5	ДЭАЭ/АА	70/30	1,48	302
6	ДЭАЭ/АА	60/40	1,60	336
7	ДЭАЭ/АА	50/50	3,45	833
8	ДЭАЭ/АА	10/90	0,70	112
9	ДЭАЭ/АК	79/21	1,95	440
10	ДЭАЭ/АК	71/29	1,90	410
11	ДЭАЭ/АК	61/39	1,35	295
12	ДЭАЭ/Н-ВП	75/25	1,40	307
13	ДЭАЭ/Н-ВП	50/50	2,20	675
14	ДЭАЭ/Н-ВП	24/76	1,49	329
15	ДЭАЭ/Н-ВП	10/90	0,85	238
16	ПЭО	—	12,30	2600
17	ПВС	—	0,54	41
18	Wisprofloc	—	—	—
19	Flocnit	—	—	—

В качестве флокулянтов были использованы гибкоцепные полиэлектролиты — гомополимеры диэтиламиноэтилметакрилат (ДЭАЭ) и диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭ), а также их сополимеры с акриламидом (ДЭАЭ/АА), акриловой кислотой (ДЭАЭ/АК) и винилпирролидоном (ДЭАЭ/Н-ВП), синтезированных по ВНИИ особо чистых биопрепараторов (Ленинград) и исследованные по методикам [7]. Для сравнения были взяты также промышленные образцы неионогенных полимеров — полиэтиленоксида (ПЭО) и поливинилового спирта (ПВС), а также импортные флокулянты wisprofloc и flocnit.

Характеристические вязкости $[\eta]$ и средневязкостные молекулярные массы $[M]$ синтезированных и промышленных образцов приведены в табл. 1. Значения M рассчитывали на основании данных об $[\eta]$ в водной среде (для незаряженных полимеров) и в 0,1 М растворе NaCl (для полиэлектролитов) по формулам Марка-Куна—Хоувинка [8]. Для вычисления молекулярных масс синтезированных полиэлектролитов воспользовались константами K и α , приведенными в [9].

Об эффективности флокуляции судили по отношению оптической плотности сферулитированной дисперсии (n) к таковой для исходной системы (n_0). Концентрация латекса во всех случаях составляла 1 г/л, а время контакта полиэлектролита с частицами, по истечении которого определяли n , было равно 24 ч. Дисперсионной



Зависимость относительной оптической плотности дисперсии НК в водной (а) и минеральной питательной (б) средах от содержания в системе полимеров: 1 — ДМАЭ; 2 — ДЭАЭ; 3 — ДЭАЭ/АА (№ 5); 4 — ДЭАЭ/АК (№ 10); 5 — ПВС.

средой служила вода либо раствор, воспроизводящий состав минеральной питательной среды (МПС)*. Оптическую плотность коллоидных систем определяли на фотоэлектроколориметре-нефелометре ФЭК-56М. Электрофоретическую подвижность частиц измеряли методом подвижной границы в ячейке, описанной в [10].

На рисунке представлены зависимости относительной оптической плотности дисперсии НК (в воде и МПС соответственно) от концентрации добавленного полимера. Такие же экстремальные зависимости (с большей или меньшей глубиной минимума) были получены и для других образцов. Эти кривые показывают, что по мере увеличения содержания ВМС в системе сначала происходит ее флокуляция, охватывающая в зависимости от молекулярной массы и заряда макроиона определенный интервал концентрации реагента в дисперсии, а затем начинается стабилизация системы, что приводит к росту n/n_0 . Эффективность флокуляции характеризуется по меньшей мере тремя параметрами: глубиной минимума на кривых $n/n_0(C)$ (она свидетельствует о степени осветления дисперсии за данный промежуток времени), минимальной концентрацией полимера C_{\min} , вызывающей максимальную флокуляцию, и протяженностью области дестабилизации (чем больше интервал концентраций полимера, в котором происходит интенсивная флокуляция, тем легче управлять этим процессом и тем меньше опасность ухудшения агрегации частиц при незначительном отклонении от оптимальной концентрации полимера). Поэтому хорошими флокулянтами следует считать высокомолекулярные вещества, удовлетворяющие всем трем перечисленным требованиям: максимальной очистке системы от дисперсных частиц, минимальному расходу реагента и обеспечению достаточно большой протяженности области флокуляции.

Сопоставление рисунков а и б приводит к выводу о некоторой корреляции между флокулирующим действием полимеров в водной и минеральной питательной средах (для большинства образцов ПЭ значения оптимальных флокулирующих концентраций в воде и МПС близки). В то же время почти во всех случаях в присутствии электролитов область флокуляции имеет большую протяженность, а иногда наблюдается и лучшее осветление системы (ср. кривые 1, 3 и 5). Лишь

* Состав минеральной питательной среды: NH_4Cl — 0,1, MgSO_4 — 0,013, KH_2PO_4 — 0,3, Na_2HPO_4 — 0,6, глюкоза — 0,5 %.

Таблица 2
Основные параметры, характеризующие процесс флокуляции

Номер образца	Флокулянт	Водная среда				Минеральная питательная среда			
		$C_{\text{нач}}$ г/л	$C_{\text{кон}}$ г/л	$(n/n_0)_{\text{мин}}$	$C^*, \text{г/л}$	$C_{\text{нач}}$ г/л	$C_{\text{кон}}$ г/л	$(n/n_0)_{\text{мин}}$	$C^*, \text{г/л}$
1	ДМАЭ	1,0 · 10 ⁻²	4,0 · 10 ⁻²	0,92	1,6 · 10 ⁻²	—	—	—	—
2	ДЭАЭ	1,0 · 10 ⁻²	8,0 · 10 ⁻²	0,25	2,0 · 10 ⁻²	1,0 · 10 ⁻²	3,0 · 10 ⁻¹	0,20	2,0 · 10 ⁻²
3	ДЭАЭ/АА	1,2 · 10 ⁻²	1,2 · 10 ⁻¹	0,85	4,0 · 10 ⁻²	8,0 · 10 ⁻³	3,0 · 10 ⁻¹	0,40	8,0 · 10 ⁻²
4	ДЭАЭ/АА	1,5 · 10 ⁻²	1,0 · 10 ⁻¹	0,60	4,0 · 10 ⁻²	8,0 · 10 ⁻³	4,0 · 10 ⁻¹	0,40	2,0 · 10 ⁻¹
5	ДЭАЭ/АА	2,0 · 10 ⁻²	6,0 · 10 ⁻²	0,95	2,8 · 10 ⁻²	1,6 · 10 ⁻²	1,2 · 10 ⁻¹	0,50	4,5 · 10 ⁻²
6	ДЭАЭ/АА	1,2 · 10 ⁻²	8,0 · 10 ⁻²	0,90	4,0 · 10 ⁻²	2,0 · 10 ⁻²	3,0 · 10 ⁻¹	0,80	4,0 · 10 ⁻²
7	ДЭАЭ/АА	2,0 · 10 ⁻²	1,6 · 10 ⁻¹	0,35	4,0 · 10 ⁻²	1,2 · 10 ⁻²	2,4 · 10 ⁻¹	0,28	8,0 · 10 ⁻²
8	ДЭАЭ/АА	2,0 · 10 ⁻²	4,0 · 10 ⁻²	0,95	2,0 · 10 ⁻²	4,0 · 10 ⁻²	2,2 · 10 ⁻¹	0,75	1,2 · 10 ⁻¹
9	ДЭАЭ/АК	2,0 · 10 ⁻²	8,0 · 10 ⁻²	0,63	3,6 · 10 ⁻¹	—	—	—	—
10	ДЭАЭ/АК	4,0 · 10 ⁻²	3,2 · 10 ⁻¹	0,35	2,0 · 10 ⁻¹	4,0 · 10 ⁻²	2,8 · 10 ⁻¹	0,45	1,6 · 10 ⁻¹
11	ДЭАЭ/АК	2,0 · 10 ⁻²	3,0 · 10 ⁻¹	0,30	1,6 · 10 ⁻¹	8,0 · 10 ⁻²	1,6 · 10 ⁻¹	0,40	4,0 · 10 ⁻²
13	ДЭАЭ/ВП	4,2 · 10 ⁻³	1,6 · 10 ⁻¹	0,40	2,0 · 10 ⁻²	—	—	—	—
14	ДЭАЭ/ВП	2,0 · 10 ⁻²	3,0 · 10 ⁻¹	0,90	1,2 · 10 ⁻¹	2,0 · 10 ⁻²	8,2 · 10 ⁻¹	0,95	4,0 · 10 ⁻¹
15	ДЭАЭ/ВП	8,0 · 10 ⁻³	1,2 · 10 ⁻¹	0,70	2,1 · 10 ⁻²	4,0 · 10 ⁻²	3,0 · 10 ⁻¹	0,90	1,6 · 10 ⁻¹
16	ПЭО	5,0 · 10 ⁻²	7,0 · 10 ⁻¹	0,64	2,0 · 10 ⁻¹	—	—	—	—
17	ПВС	1,0 · 10 ⁻¹	6,4 · 10 ⁻¹	0,50	3,0 · 10 ⁻¹	—	—	—	—
18	Wisprofloc	4,4 · 10 ⁻²	3,2 · 10 ⁻¹	0,70	1,2 · 10 ⁻¹	—	—	—	—
19	Flocnit	2,0 · 10 ⁻²	2,1 · 10 ⁻¹	0,65	8,0 · 10 ⁻²	4,0 · 10 ⁻³	4,2 · 10 ⁻¹	0,25	4,2 · 10 ⁻²

* При $(n/n_0)_{\text{мин}}$.

флокулирующее действие гомополимера ДМАЭ, чрезвычайно слабое в водной среде, еще более ухудшается при переходе к минеральной питательной среде.

Для объяснения указанных эффектов следует учесть, что электролиты минеральной питательной среды изменяют различные характеристики полимерсодержащих дисперсий: снижают электрохимический потенциал частиц, приводят к экранировке заряда полиэлектролитов, сопровождающейся уменьшением размеров макроионов. Это, с одной стороны, снижает сродство полимера к поверхности, а с другой — приводит к возможности размещения на ней большего количества макромолекулярных клубков. Поскольку природа исследованных макромолекул неодинакова, указанные факторы будут изменяться в различной мере. Все же в большинстве случаев наблюдается тенденция как к смещению исходящей ветви кривой $n/n_0(c)$ влево (вследствие уменьшения электростатического отталкивания между частицами), так и к отодвиганию ее восходящей ветви в сторону больших концентраций ПЭ (которые необходимы для стабилизации электролитсодержащих дисперсий).

Для сопоставления флокулирующего действия различных полимеров в табл. 2 сведены основные параметры, характеризующие эффективность флокуляции латекса НК исследованными высокомолекулярными веществами ($C_{\text{нач}}$, $C_{\text{кон}}$ — концентрации полимера, соответствующие области начала и конца флокуляции). На основании полученных данных можно сделать следующие выводы. Среди синтезированных полиэлектролитов имеются образцы, являющиеся эффективными флокулянтами латекса, превосходящими по своему действию выпускаемые в СССР неионогенные вещества — поливиниловый спирт и полиэтиленоксид, а также ряд импортных препаратов. По флокулирующему действию в водной среде, характеризуемому максимальным уменьшением относительной оптической плотности суспензии, испытанные вещества располагаются в примерный ряд: ДЭАЭ > ДЭАЭ/АК (№ 11) > ДЭАЭ/АК (№ 10) > ДЭАЭ/АА (№ 7) > ДЭАЭ/Н-ВП (№ 13) > Fosnitt (№ 19) > ДЭАЭ/АА (№ 4) > ДЭАЭ/АК (№ 9) > wisprofloc > ПВС > ПЭО > ДЭАЭ/Н-ВП (№ 15). Остальные полиэлектролиты являются очень слабыми флокулянтами. В минеральной питательной среде наиболее эффективными флокулянтами являются ДЭАЭ > ПВС > ДЭАЭ/АА (№ 7) > ДЭАЭ/АА (№ 4) > ДЭАЭ/АА (№ 3) > ДЭАЭ/АК (№ 11) > ДЭАЭ/АК (№ 10).

Как видно, самым эффективным флокулянтом и в водной, и в минеральной питательной средах явился гомополимер ДЭАЭ, действие которого в несколько раз превышает таковое для другого синтезированного гомополимера — ДМАЭ. Введение в полимерную цепь сомономеров — акриламида, N-винилпирролидона или акриловой кислоты — почти во всех случаях ухудшает флокулирующую активность исходного полиэлектролита: увеличивается n/n_0 при одновременном росте дозы реагента, приводящей к максимальному осветлению дисперсии. Сравнение рядов эффективности флокулянтов в водной и минеральной питательной средах приводит к выводу об их существенном различии и в связи с этим о невозможности предсказания флокулирующего действия ПЭ в водно-солевой среде на основании данных, полученных для водных дисперсий. Большинство полимеров имеют молекулярные массы, близкие к гомополимеру ДЭАЭ (см. табл. 1). Поэтому основное различие между ними будет обусловлено, вероятно, их электрическими характеристиками. Наиболее сильно должен снижаться заряд цепи ДЭАЭ с увеличением количества привитой к ней АК, несущей отрицательный заряд. В несколько меньшей степени, но в том же направлении будут изменять положительный заряд ДЭАЭ неионогенный N-винилпирролидон и слабокатионный акриламид. Однако непосредственной связи между величинами зарядов макроионов и их флокулирующей активностью не наблюдается, хотя имеются некоторые исключения, например, для сополимеров ДЭАЭ/АА.

В то же время наиболее высокомолекулярные образцы — ДЭАЭ/АА (№ 7) и ДЭАЭ/Н-ВП (№ 13) оказывают более сильное агрегирующее воздействие на латекс, чем образцы с близким зарядом, но меньшей молекулярной массой (см. табл. 2, а также ряд эффективности флокулянтов). По-видимому, механизм флокуляции данной системы сложный: он определяется уменьшением электростатического отталкивания между частицами при адсорбции на их поверхности противоположно заряженных макроионов, а также образованием полимерных мостиков между частицами, приводящим к флокуляции. Вероятно, для сильно заряженных макромолекул доминирует первый механизм, в случае высокомолекулярных образцов — второй. Полученные результаты подтверждают развивающиеся нами представления [11—13] о соотношении различных механизмов флокуляции дисперсных систем полимерами в зависимости от их геометрических и электрических параметров.

1. Кузькин С. Д., Небера В. П. Синтетические флокулянты в процессах обезвоживания.— М.: Наука, 1963.— 265 с.
2. Вейцер Ю. И., Минц Д. М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды.— М.: Стройиздат, 1975.— 189 с.
3. Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами.— М.: Наука, 1977.— 355 с.
4. Hebert T. T. Precipitation of plant viruses by polyethylene glycol.— Phitopatology, 1963, 53, p. 362—369.
5. Venekamp J. H., Mosch W. H. Purification of potato virus X, potato virus Y, tobacco mosaic virus by chromatography on cellulose columns with polyethylene glycol-containing solutions as solvents.— Virology, 1964, 22, p. 503—517.
6. Тихоненко Т. И. Методические основы биохимии вирусов.— М.: Медицина, 1973.— 384 с.
7. Аскаров М. А., Джалилов А. С. Синтез ионогенных полимеров.— Ташкент: ФАН, 1978.— 159 с.
8. Справочник по химии полимеров / Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский.— Киев: Наук. думка, 1971.— 536 с.
9. Водорастворимые полиэлектролиты на основе β -аминозифиров метакриловой кислоты / Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, Н. И. Скрипченко, И. Г. Страховский.— Высокомолекуляр. соединения, А, 1971, 13, № 9, с. 2139—2143.
10. Стабилизация гидрофобных золей добавками водорастворимых полимеров. 1. Изучение адсорбции поливинилового спирта и структуры адсорбционного слоя на частицах сульфида сурьмы / А. А. Баран, И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева, О. Д. Куриленко.— Колloid. журн., 1976, 38, № 1, с. 16—24.
11. Флокуляция отрицательного золя иодистого серебра добавками катионных полиэлектролитов / А. А. Баран, Н. К. Тусупбаев, И. М. Соломенцева и др.— Колloid. журн., 1980, 42, № 1, с. 11—18.
12. Исследование флокуляции полистирольного латекса катионными полиэлектролитами методом поточной ультрамикроскопии / И. М. Соломенцева, Н. К. Тусупбаев; А. А. Баран, К. Б. Мусабеков.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 9, с. 928—932.
13. Изучение кинетики и механизма флокуляции золя оксида железа анионными полиэлектролитами / И. М. Соломенцева, А. А. Баран, В. В. Шамкин и др.— Химия и технология воды, 1980, 2, № 4, с. 333—336.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила
21 апреля 1982 г.