

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 катионоактивных 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.

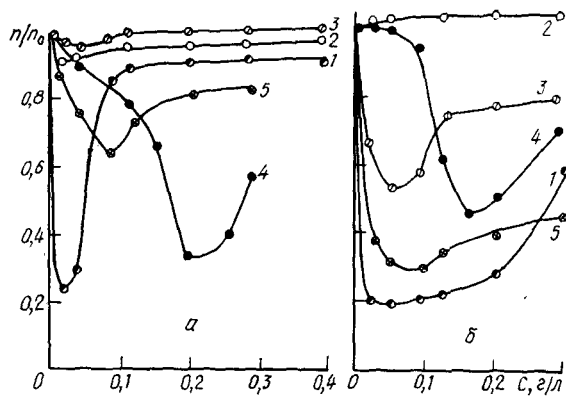
Таблица 1
Характеристика применяемых флокулянтов

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 биопрепаратов (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 сфлуктурированной 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		
		С _{нач}	С _{кон}	С*, г/л	С _{нач}	С _{кон}	С*, г/л
		г/л	г/л	(n/n_0) _{мин}	г/л	(n/n_0) _{мин}	
1	ДМАЭ	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	0,92	—	—	—
2	ДЭАЭ	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	0,25	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
3	ДЭАЭ/АА	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	0,85	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$
4	ДЭАЭ/АА	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,60	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$
5	ДЭАЭ/АА	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	0,95	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$
6	ДЭАЭ/АА	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	0,90	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
7	ДЭАЭ/АА	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,35	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$
8	ДЭАЭ/АА	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	0,95	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
9	ДЭАЭ/АК	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	0,63	—	—	—
10	ДЭАЭ/АК	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$	0,35	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
11	ДЭАЭ/АК	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	0,30	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
13	ДЭАЭ/Н-ВП	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,40	—	—	—
14	ДЭАЭ/Н-ВП	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	0,90	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$8,2 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$
15	ДЭАЭ/Н-ВП	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	0,70	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
16	ПЭО	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-1}$	0,64	—	—	—
17	ПВС	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$6,4 \cdot 10^{-1}$	0,50	—	—	—
18	Wisproflor	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$	0,70	—	—	—
19	Flocnit	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	0,65	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$

* При (n/n_0)_{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 электрокинетический 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 нисходящей 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 ($C_{нач}$, $C_{кон}$ — 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) > floccinit (№ 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 слабोकатионный 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 развиваемые 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 обезвреживания. — 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 -аминоэфиров 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 золь 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. — Коллоид журн., 1976, 38, № 1, с. 16—24.
11. Флокуляция отрицательного золь иодистого серебра добавками катионных полиэлектролитов / А. А. Баран, Н. К. Тусупбаев, И. М. Соломенцева и др. — Коллоид. 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, Қ. Б. Мусабеков. — Укр. хим. журн., 1980, 46, № 9, с. 928—932.
13. Изучение кинетики и механизма флокуляции золь 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.