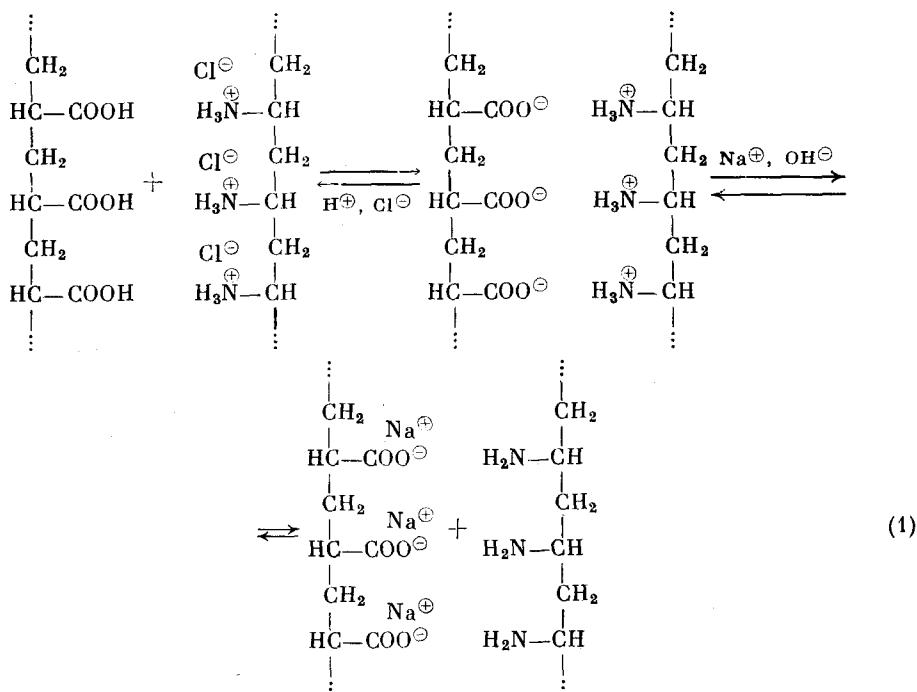


ПОЛИЭЛЕКТРОЛЫТЫ В РЕШЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

**Кабанов В. А., Зезин А. Б., Касацкин В. А.,
Ярославов А. А., Топчиеев Д. А.**

Полиэлектролиты традиционно используются для разрушения и структурообразования колloidно-дисперсных систем. В последние годы нами показано, что применение для подобных целей поликомплексов, образующихся при взаимодействии двух противоположно заряженных электролитов — полиэлектролитных комплексов (ПЭК) — открывает качественно новые возможности в этой области.

Взаимодействие разноименно заряженных линейных полиэлектролитов обусловлено протеканием равновесных реакций образования ионных связей между химически комплементарными звенями реагирующих макромолекул. Ниже схематически изображена реакция между поликарболовой кислотой (ПАК) и поливиниламином (ПВА):

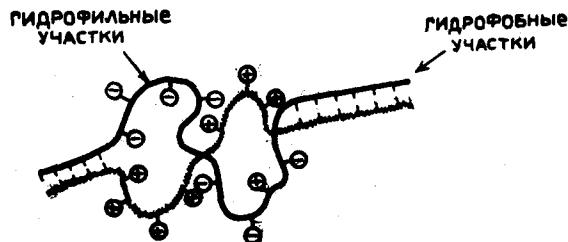


На рис. 1 (кривые 1, 2) приведена зависимость глубины превращения (θ) в интерполиэлектролитной реакции (1) от pH реакционной среды. Под глубиной превращения в реакции (1) понимается доля звеньев поликислоты или полиоснования, образовавших солевые связи со звеньями противоположно заряженной макромолекулы, т. е.

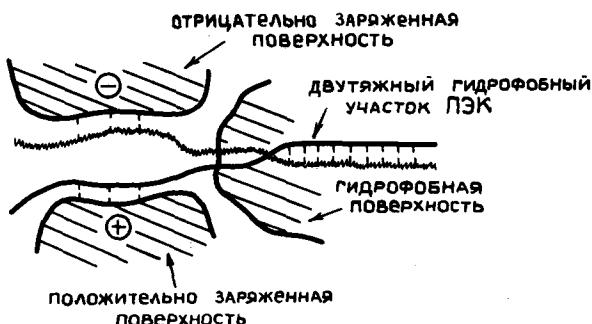
$$\theta = c_k c_0,$$

где $c_k = [-\text{COO}^-\text{H}_3\text{N}^+ -]$ — концентрация интерполиэлектролитных солевых связей; c_0 — концентрация звеньев поликислоты или полиоснования в реакционной системе. Видно, что глубина превращения в реакции (1) возрастает и достигает высоких значений $\theta = 0,8$ в узком интервале изменения pH (1—2) (кривые 1 и 2), в то время как степень ионизации (α) соответствующих слабых полиэлектролитов (кривые 3, 4) монотонно возрастает в широком интервале изменения pH реакционной среды. Это демонстрирует кооперативный характер интерполиэлектролитной реакции и антикооперативный характер процесса заряжения свободных полимерных кислот и оснований. Кооперативная природа интерполиэлектролитного взаимодействия обусловливает исключительно высокую устойчивость ПЭК в определенных интервалах pH и ионной силы раствора. В таких средах ПЭК способны лишь ограниченно набухать и образуют своеобразные пластические гидрогели. Вместе с тем при концентрациях солей, кислот или щелочей, превышающих критические значения, равновесие реакций (1) смещается влево, интерполиэлектролитные солевые связи, удерживающие полионы, разрушаются, и ПЭК переходят в растворимое состояние.

Полиэлектролитные комплексы содержат гидрофобные области, составленные из спаренных участков комплементарных цепей, и гидрофильные последовательности ионогенных групп, образованные разобщенными участками противоположно заряженных полионов. Фрагмент частицы ПЭК изображен на следующей схеме:



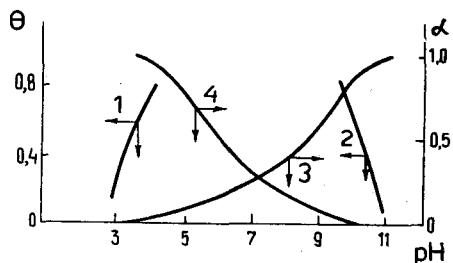
Участки различной природы в набухшем ПЭК способны с высокой скоростью обмениваться местами друг с другом. Эти особенности структуры поликомплексов сообщают им уникальную возможность адсорбироваться на поверхностях различной природы и адаптироваться к изменяющимся внешним условиям в зоне контакта. Фрагмент ПЭК, находящегося в контакте с различными частицами дисперсной фазы, может быть изображен так:



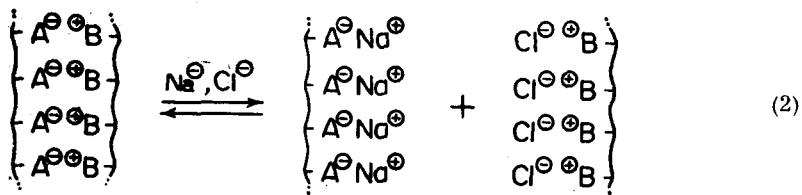
Технология приготовления и применения поликомплексных связующих предельно проста. Она может быть сведена к приготовлению разбавленных водных растворов смеси полиэлектролитов, в которых электро-

статическое взаимодействие между противоположно заряженными ионами экранировано низкомолекулярными солями, например минеральными удобрениями. В таком виде связующее вносят в дисперсную систему, разбрызгивая раствор на поверхность почвы или грунта при помощи

Рис. 1. Зависимость глубины превращения (θ) в интерполиэлектролитной реакции между эквимольными количествами высокомолекулярных ПАК и солянокислого поливиниламина (1) и между полиакрилатом натрия и ПВА (2) от pH; степень диссоциации (α) ПАК (3) и ПВА (4) от pH; концентрация полиэлектролитов 0,02 моль/л, $c_{\text{NaOH}} = 0,1$ моль/л, $c = 0,1$ моль/л, $t = 20^\circ \text{C}$



любой поливочной техники. При последующем промывании обработанного слоя водой, например, при поливе или при выпадении дождя, экранирующий электролит разбавляется и выводится из сферы реакции (2).



При этом равновесие реакции (2) смещается влево, т. е. в сторону образования ПЭК. Образовавшийся гель ПЭК способен многократно высыхать и увлажняться без ухудшения адгезионных свойств, т. е. качества скрепленного слоя. В геле ПЭК могут быть также включены различные низкомолекулярные органические и неорганические вещества, например, удобрения, стимуляторы роста растений, гербициды и другие физиологически активные соединения. Для этого их просто достаточно добавить в исходный раствор. Иммобилизованные в ПЭК вещества способны затем выделяться из поликомплексов в окружающую среду с контролируемой скоростью.

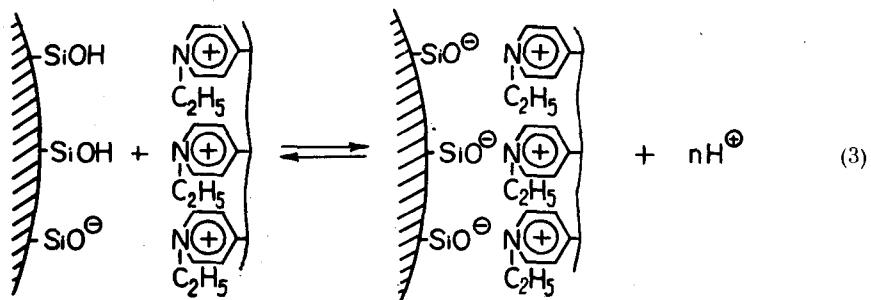
Благодаря этим свойствам поликомплексы были успешно применены в качестве структурообразователей почв для предотвращения их водной и ветровой эрозии с одновременным повышением плодородия. В почвенно-полимерной корке частицы дисперсной фазы связаны друг с другом тонкими прослойками ПЭК. Такие корки не разрушаются под влиянием сильного ветра и дождя. Описанные приемы успешно применяются, например, для заливания откосов земляных каналов. Поликомплексы, внесенные на поверхность грунта, предотвращают его ветровую и водную эрозию в течение времени, необходимого для прорастания и развития травяного покрова. Это позволяет осуществить одерниение мелиоративных систем несравненно более экономично и эффективно по сравнению с традиционными приемами. Поликомплексы широко испытаны также в качестве средств для предотвращения размывания почв и последующего коркообразования на посевах хлопчатника, а также средств, предотвращающих выдувание укрывных валов виноградников при ветрах ураганной силы до 30—40 м/с.

Существенно, что все эти противоэррозионные мероприятия обеспечиваются при весьма малых расходах полимеров (от 20 до 100 кг/га). Одновременно с основным эффектом наблюдается также ярко выраженный эффект стимулирования прорастания и развития растений. Обработка

посевов хлопчатника поликомплексами приводит к усиленному развитию корневой системы и повышению всхожести хлопчатника. В значительной степени это благоприятное влияние ПЭК на всходы объясняется парниковым эффектом, создаваемым почвенно-полимерной коркой, которая замедляет испарение влаги с поверхности почвы.

В качестве полиэлектролитов при решении экологических проблем могут быть использованы как синтетические промышленные полимеры например, полидиметилдиаллиламмонийхлорид (промышленное название — ВПК-402), полидиметиламиноэтилметакрилат, гидролизованный поликарилонитрил (ГИПАН), так и продукты модификации природных полимеров, например, целлюлозы. Особенно привлекательно применение для этих целей отходов крупных промышленных производств. Так, например, в качестве поликатионов могут быть использованы окисленные лигнины, являющиеся продуктами обработки древесины. Эти водорастворимые полимеры, загрязняющие окружающую среду, можно количественно извлекать из стоков целлюлозно-бумажных комбинатов в виде нерастворимого комплекса, который, в свою очередь, может быть использован в качестве структурообразователя.

Линейные полиэлектролиты способны эффективно реагировать с противоположно заряженными коллоидными частицами. Нами установлено, что это взаимодействие хорошо описывается в рамках представлений о кооперативном электростатическом притяжении между звенями линейного полиэлектролита и противоположно заряженными ионогенными группами, расположенными на поверхности коллоидных частиц. Реакция такого типа между золем поликремниевой кислоты (ПКК) и линейным поликатионом поли-N-этил-4-винилпиридинийбромидом (QПВП) изображена на схеме (3). В результате реакции (3) образуются полимер-коллоидные ПЭК, состав которых определяется состоянием ионизации звеньев линейного полиэлектролита и ионогенных групп, расположенных на поверхности коллоидной частицы:



На рис. 2 приведена зависимость глубины превращения в полимер-коллоидной реакции между ПЭК и QПВП от pH (кривая 1). Видно, что, как и в случае интерполиэлектролитных реакций, образование полимер-коллоидного ПЭК сопровождается заметным увеличением степени ионизации поверхностных силанольных групп ПКК (ср. кривые 2 и 3). Из того же рисунка видно, что глубина превращения в реакции (3) в расчете на линейный полимер (кривая 1) возрастает с ростом pH и достигает высоких значений (QПВП) = 0,7 при pH = 9. Это означает, что в щелочных средах большая часть звеньев линейного поликатиона связана солевыми связями с поверхностью коллоидных частиц. Относительно небольшая крутизна кривых θ — pH, т. е. невысокая кооперативность полимер-коллоидных реакций является следствием конформационной некомплементарности взаимодействующих компонентов — линейных макромолекул и компактных коллоидных частиц. Конформация линейной

макромолекулы, включенной в частицы полимер-коллоидного ПЭК, характеризуется наличием большого числа петель, иными словами ее конформационный набор значительно обеднен по сравнению с конформационным набором такой же макромолекулы, но находящейся в разбавленном растворе. Естественным следствием этого является стремление частиц полимер-коллоидного ПЭК агрегировать и образовывать крупные частицы — флокулы. Таким образом, флокуляция коллоидных систем при взаимодействии их с линейными полиэлектролитами фактически обусловлена ухудшением термодинамического качества растворителя по отношению к цепям, связанным с поверхностью коллоидных частиц, и, как следствие этого, самопроизвольным выделением адсорбированных макромолекул в концентрированную фазу. В образующихся при этом крупных ассоциатах — флокулах — коллоидные частицы отделены друг

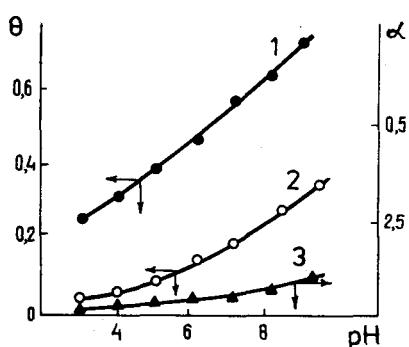


Рис. 2

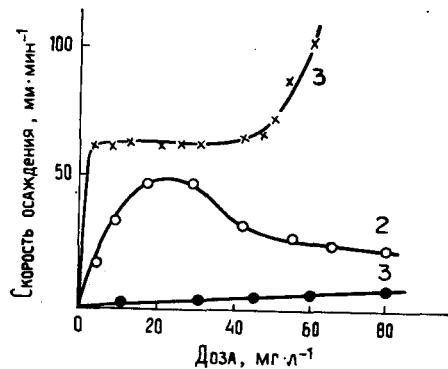


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость глубины превращения в полимер-коллоидной реакции Q ПВП—золь ПКК (1 — θ (QПВП), 2 — θ (ПКК)) и степени диссоциации поверхностных силикатных групп золя ПКК (3) от pH; c (QПВП) = 0,0025 моль/л, степень полимеризации QПВП = 2500, радиус частиц золя 56 Å, t = 20° С

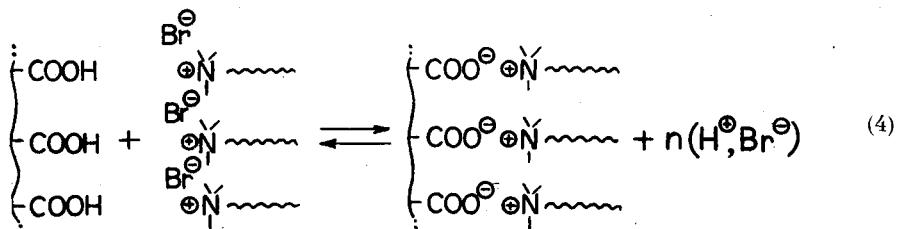
Рис. 3. Флокуляция шламов коры выветривания редкоземельных руд Белозимского месторождения, концентрация шлама 10 мас.%, размер частиц 70 мкм: 1 — ГИПАН, 2 — ВПК-402, 3 — ГИПАН : ВПК-402 = 1 : 1

от друга ограниченно набухшими полимерными прослойками, образованными участками адсорбированных полимерных цепей, которые при адсорбции не вступили в контакты с поверхностью коллоидных частиц.

Благодаря способности линейных электролитов реагировать с коллоидными частицами, их используют в качестве флокулянтов для интенсификации процессов отделения высокодисперсных суспензий и эмульсий. Это необходимо, в первую очередь, для осуществления замкнутых систем водооборота на предприятиях горнодобывающей промышленности. В качестве примера можно привести успешное применение отечественного промышленного поликатиона ВПК-402 на Ловозерском горно-обогатительном комбинате в качестве флокулянта при осуществлении замкнутого водооборота. Особенно эффективно оказалось совместное применение противоположно заряженных полиэлектролитов, которое позволяет на порядок снизить расход полимеров-флокулянтов при одновременном значительном повышении скорости и качества осветления дисперсий. Это продемонстрировано на примере сгущения высокодисперсной фракции руды Белозиминского месторождения (рис. 3). Из рис. 3 видно, что введение полимерных анионов, например ГИПАНа, практически не изменяет скорость осаждения коллоидных частиц (кривая 1). Линейные поликатионы, напротив, выступают в роли флокулянтов (кривая 2). Однако увеличение содержания ВПК-402 сверх некоторого оптимального

количества сопровождается вновь уменьшением скорости осаждения, а также качества осветления коллоидной системы, т. е. в этих условиях поликатион выступает уже в роли стабилизатора дисперсной системы. Качественно иная картина флокуляции наблюдается при совместном введении разноименно заряженных линейных полиэлектролитов (кривая 3). В этом случае скорость отделения дисперсной фазы оказывается значительно выше, чем при использовании только поликатиона, причем указанный эффект достигается при значительно меньших расходах совместно применяемых противоположно заряженных полиэлектролитов по сравнению с катионным флокулянтом (ср. кривые 2, 3). Существенно отметить, что высокая скорость осаждения дисперсных частиц и качество осветления коллоидной системы сохраняются в широком интервале изменения концентраций такого поликомплексного флокулянта. Это, кроме того, позволяет избежать нежелательных эффектов, обусловленных частичной стабилизацией дисперсий при передозировке флокулянта.

Линейные полиэлектролиты обладают способностью кооперативно взаимодействовать с противоположно заряженными мицеллообразующими поверхностью-активными веществами (ПАВ). Такая реакция между ПАК и додецилтриметиламмонийбромидом (ДДТМАБ) приведена на схеме (4)



Так же как и в случае реакций между химически комплементарными линейными макромолекулами, реакция полиэлектролит — ПАВ характеризуется высокой кооперативностью (рис. 4). Глубина превращения в такой реакции резко возрастает в узком интервале изменения pH реакционной смеси. При этом степень диссоциации поликислоты, включенной в частицы ПЭК, значительно превосходит степень диссоциации свободной поликислоты при одинаковых значениях pH среды (ср. кривые 1 и 2). В результате образуются устойчивые поликомплексы полиэлектролит — ПАВ, стабилизированные помимо солевых связей, образующихся между ионогенными группами линейной макромолекулы и дифильными ионами ПАВ, также гидрофобными взаимодействиями алкильных заместителей ПАВ друг с другом и с гидрофобными участками цепи. Образование таких поликомплексов происходит при концентрации ПАВ в растворе на два и более порядков ниже по сравнению с критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) того же ПАВ. Это позволяет использовать полиэлектролиты для эффективного извлечения ПАВ из отработанных вод. Выделяющиеся при этом поликомплексы в свою очередь, являются высокоэффективными флокулянтами, способными одновременно разрушать минеральные дисперсии и эмульсии органических веществ. Это продемонстрировано в ходе опытов по очистке отработанных вод прокатных производств Московского завода «Серп и молот».

Дифильные ионы ПАВ в частицах таких поликомплексов сегрегируются во внутримолекулярные мицеллы, размер и морфология которых определяются составом поликомплекса и степенью полимеризации линейного полиэлектролита. Благодаря наличию внутримолекулярной мицеллярной фазы, поликомплексы полиэлектролит — ПАВ эффективно солюбилизируют малорастворимые в водных средах органические вещества

с образованием термодинамически стабильных микроэмulsionей типа «масло—вода». На рис. 5 приведена зависимость интегральной интенсивности рассеянного света (кривая 1) и размеров капель микроэмulsionей (кривая 2) от количества эмульгированного бензола. Видно, что размеры капель микроэмulsionии бензола в воде, стабилизированные комплексом натриевой соли полиметакриловой кислоты (ПМАНа) и ПАВ, не зависят от количества эмульгированного бензола, в то время как интегральная интенсивность светорассеяния возрастает с ростом количества эмульгированного углеводорода. Следует особо отметить, что образование микроэмulsionий происходит при концентрации углеводорода значительно меньшей по сравнению с концентрацией насыщенного раствора углеводорода

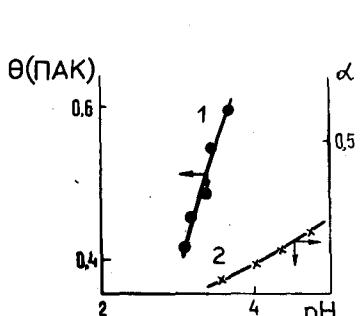


Рис. 4

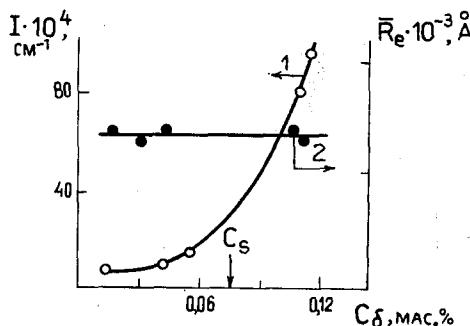


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость глубины превращения (θ) в реакции между эквимольными количествами ПАК и ДДТМАБ (1) (концентрация ПАК и ДДТМАБ 0,03 моль/л) от pH; зависимость степени диссоциации (α) ПАК (2) от pH; $c_{\text{NaOH}} = 0,1$ моль/л; $T = 20^\circ \text{C}$

Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности рассеянного света (1) (1) и размеров капель микроэмulsionий (R_e) (2) от количества эмульгированного бензола (c_b); состав полизелектролитного комплекса [ПМАНа] / [ДДТМАБ] = 0,2; [ПМАНа] = 0,03 моль/л, [ДДТМАБ] = 0,03 моль/л, pH = 5,7, $t = 20^\circ \text{C}$

в воде (c_s). Это означает, что капли микроэмulsionий представляют собой раствор фрагментов поликислоты, связанных с алифатическими радикалами ПАВ, в углеводороде. Частицы микроэмulsionий могут быть легко отделены от водной среды, например, добавлением к системе небольших количеств поликатионов. Таким образом, поликомплексы линейных полизелектролитов с мицеллообразующими ПАВ могут быть использованы для извлечения малорастворимых органических соединений из водных сред.

Полизелектролиты успешно используются и при извлечении ионов металлов из водных сред. Для этих целей широко применяют спиные полимеры, способные образовывать комплексы с ионами переходных металлов, в том числе, тяжелых металлов. Оказалось, что полноту и скорость извлечения металла можно на порядок повысить, если использовать простой, но очень эффективный прием «настройки» полимерного сорбента на тот или иной ион. Этот прием заключается в фиксации оптимальных конформаций участков цепей, которые возникают в полимер-металлическом комплексе, образованном линейным полизелектролитом. Именно такой комплекс подвергают спиванию. Полученный комплексообразующий спиный полимер «запоминает» оптимальную структуру и в последующих циклах ведет себя как «настроенный» высокоэффективный полимерный сорбент.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, Москва