

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

## СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 3

УДК 678.01:53:678.744

### ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИАКРИЛАМИДА

Ю. П. Коврижных, Г. Р. Бочкарев

Изучению флокулирующего действия высокомолекулярных веществ, в частности полиакриламида, посвящено за последние годы значительное количество исследований [1—3].

Однако по настоящее время не существует единого мнения о механизме действия этих флокулянтов, что обусловлено, в первую очередь, отсутствием достоверных данных о природе сил, вызывающих флокулообразование, и значительной сложностью самих флокулянтов, представления о структуре которых носят самый приближенный характер.

Не рассматривая здесь весьма интересных явлений, характеризующих физико-химическую сторону процесса флокуляции и объясняющих некоторые вопросы природы сил, обуславливающих этот процесс, приведем наши представления о структуре растворов полиакриламида, основанные на экспериментальных исследованиях при помощи электронной микроскопии.

Известные исследования [4, 5] водных растворов полиакриламида при помощи электронной микроскопии не дают четкого представления о его структуре, так как эти работы касаются изучения лишь слабоконцентрированных растворов флокулянта с концентрацией  $10^{-3}\%$  и ниже при больших увеличениях. При этом были обнаружены только отдельные глобуллярные формы полиакриламида в объеме растворителя, что, естественно, не может быть достаточным для объяснения столь сложного объекта.

Полиакриламид, используемый в качестве высокоэффективного флокулянта, применяется в виде водных растворов 0,2—0,1%-ной концентрации. Представления о структуре растворов полиакриламида таких концентраций, по существу, нет, за исключением отдельных противоречивых теоретических предпосылок [6, 7].

Мы исследовали водные растворы полиакриламида, изготовленного Ленинск-Кузнецким заводом полукоксования и широко используемого в качестве флокулянта на углеобогатительных фабриках Кузбасса.

Исследования проводили на электронном микроскопе типа Тесла БС-242 при прямом увеличении не более 10 000. При постановке специальных опытов, о которых будет сообщено ниже, использовали обычный микроскоп МБС-1.

Исследовали водные растворы 0,5; 0,2; 0,1; 0,05; 0,01- и 0,001%-ных концентраций, приготовленных в условиях, максимально близких к имеющим место в практике их применения в качестве флокулянта. Кроме того, исследовали кинетику растворения полиакриламида с наблюдением процесса под бинокулярным микроскопом МБС-1 и фиксацией изменения структуры через определенные промежутки времени под электронным микроскопом.

Следует заметить, что при использовании широко известного капельного метода приготовления препаратов из жидких растворов для электронно-микроскопических исследований не удается получить четких снимков для вышерассматриваемых концентраций полиакриламида, что, по-видимому, и являлось причиной отсутствия до сих пор этих данных. Авторами разработан и применен принципиально новый метод

приготовления тонкослойных препаратов из концентрированных растворов полиакриламида, который и позволил изучить последние под электронным микроскопом.

Техника приготовления препаратов предлагаемым способом слагается из следующих операций. В предметном стекле делается углубление 3—4 мм, диаметром 8—10 мм. В пипетку набирают 3—4 капли исследуемого раствора. Одной рукой берут пинцетом сеточку объектодержателя с пленкой-подложкой вниз, другой — подготовленную пипетку с раствором. Выливают из пипетки раствор в углубление на предметном стекле и выдувают в растворе пузырек воздуха до диаметра углубления. Через 2—3 сек. после становления поверхностной пленки пузырька прикасаются к ней пленкой-подложкой. При этом поверхностная пленка пузырька разрывается, а на пленке-подложке в месте соприкосновения остается тонкий слой исследуемого раствора.

Установлено, что полиакриламид в растворе представлен пространственно сетчатой структурой, состоящей из переплетающихся нитевидных образований и центров стяжений в местах их переплетения, являющихся участками концентрированных молекулярных форм полиакриламида разных размеров и степени концентрации.

Под электронным микроскопом большинство стяжений имеет настолько большие размеры, что выходит далеко за пределы поля наблюдения микроскопа. Поэтому строение этих форм изучали по направлению от центра к периферии.

На рис. 1, а — г (см. вклейку к стр. 465) представлена структура полиакриламида, характерная для растворов 0,2%-ной концентрации. В центре стяжений наблюдаются наиболее концентрированные ассоциаты молекул, образующие плотносетчатые пачки сложной формы (рис. 1, а). По мере удаления от центра стяжений эти пачки уменьшаются в размерах и переходят в эллипсоидальные и глобулированные формы пачек (рис. 1, б). Сетчатая масса у периферии стяжений расслаивается на сеть толстых вытянутых пачек с межпачечными ячейками больших размеров (рис. 1, в) и переходит в аналогичные формы соседних стяжений. От периферийной части стяжений в сторону межпачечных ячеек отходят более тонкие молекулярные пачки разветвленной формы (рис. 1, г). Подобная структура полиакриламида наблюдалась во всех рассмотренных водных растворах с той лишь разницей, что размеры и концентрация молекулярных пачек полиакриламида в его структурных формах убывают по мере уменьшения концентрации растворов, сохраняя при этом сетчатое строение.

На рис. 2 представлена структура полиакриламида, характерная для растворов 0,05%-ной концентрации. Стяжения в сетчатой массе имеют значительно меньшие размеры по сравнению с 0,2%-ным раствором полиакриламида, поэтому полностью просматриваются в поле зрения микроскопа. На микрофотографии видно, что в центрах стяжений находятся более концентрированные ассоциаты молекул плотносетчатого сложения; по периферии в сторону межпачечных ячеек отходят молекулярные точки ветвистой формы. Между стяжениями еще сохраняется связь в виде вытянутых молекулярных пачек, которая часто не наблюдается в растворах ниже 0,001%-ной концентрации. В этом случае сетчатая структура полиакриламида принимает локализованный характер, когда связи между стяжениями обрываются и образуются изолированные участки, в центре которых наблюдаются концентрированные ассоциаты молекул, а по периферии разветвленные молекулярные пачки различной толщины и длины.

Наличие пространственной сетчатой структуры полиакриламида в водных растворах подтверждают следующие эксперименты.

В растворы полиакриламида вносили небольшое количество слабо концентрированной суспензии из тонких частиц кварца и магнетита и воздействовали на систему переменным магнитным полем, при этом наблюдали под бинокулярным микроскопом за движением частиц. Было установлено, что частицы не осаждаются на дно сосуда, система стабилизируется, а при воздействии переменного магнитного поля наблюдается синхронное колебание частиц кварца и магнетита.

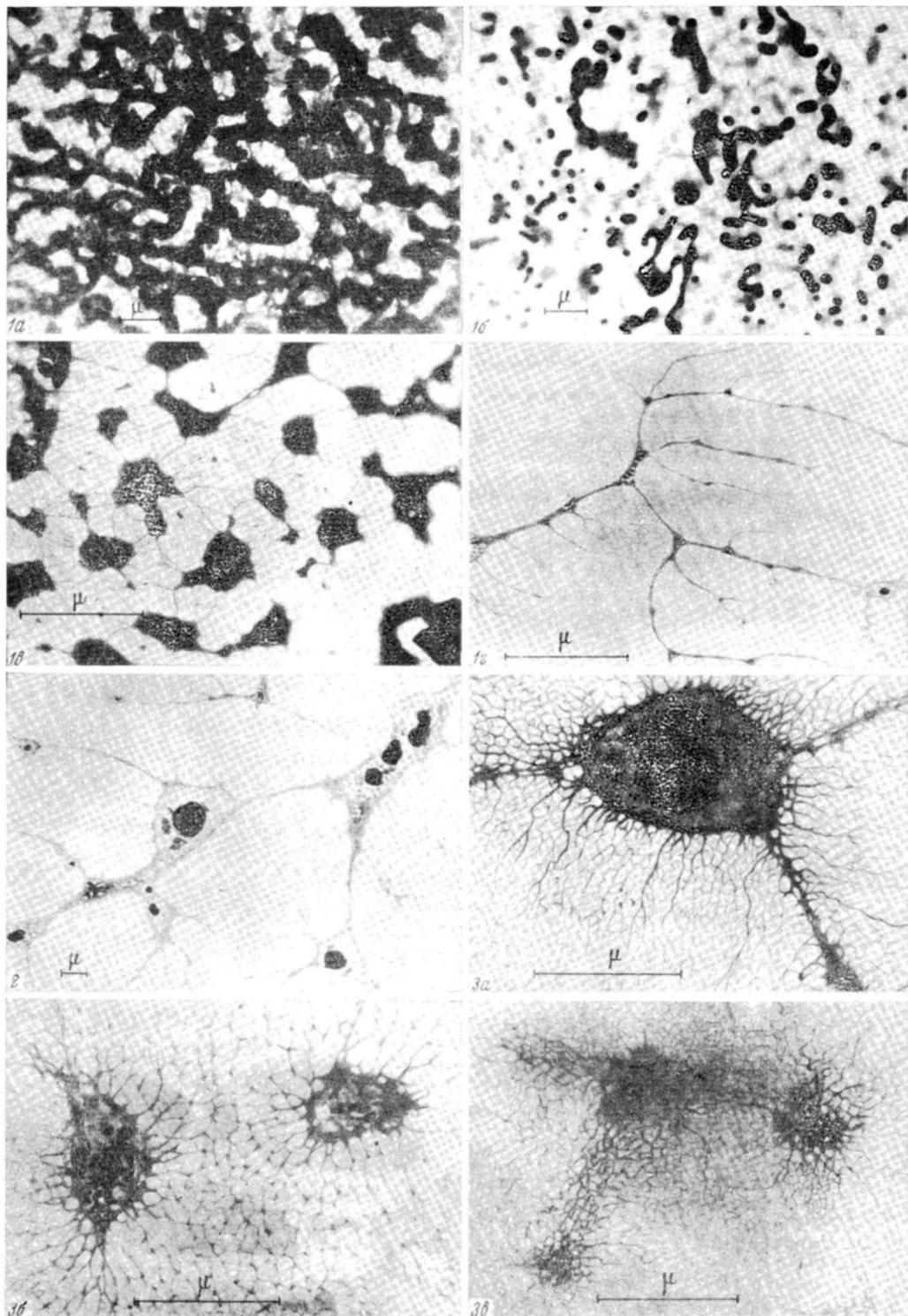


Рис. 1. Строение центра стяжений пространственной сетчатой структуры 0,2%-ного полиакриламида под электронным микроскопом:

а — центральная часть, б — средняя часть, в — периферийная часть, г — окончание периферийной части

Рис. 2. Структура полиакриламида в 0,05%-ном водном растворе под электронным микроскопом

Рис. 3. Изменение структуры 0,1%-ного полиакриламида в процессе растворения в воде:

а — через 3, б — через 7, в — через 10 сек.

Аналогичные эксперименты с растворами ниже 0,05 %-ной концентрации показали, что растворы обладают менее прочной и более редкой сетчатой структурой, так как крупные частицы осаждаются беспрепятственно, средние — частично стабилизируются, а наиболее мелкие находятся в движении. При воздействии переменного магнитного поля синхронное колебание частиц кварца и магнетита не наблюдается.

Результаты этих опытов подтверждают не только существование сетчатой структуры полиакриламида, но и доказывают вышеизложенные представления об изменении этой структуры по мере изменения концентрации водных растворов.

Кинетику растворения полиакриламида в воде рассматривали с позиций релаксационных явлений, которые имеют место при контакте полимера с водой и подтверждаются следующими экспериментами. В сосуды с 2 %-ным раствором коллоидия в амилацетате вводили каплю исследуемого раствора полиакриламида и каплю воды в соотношении, соответствующем 0,001 %-ной концентрации смеси. Затем эти капли соединяли и наблюдали за их взаимодействием под бинокулярным микроскопом.

При наблюдении установлено, что по всей зоне контакта в каплю воды устремляются мелкие глобулы раствора полиакриламида, но не исчезают сразу в массе воды, а возвращаются обратно на половину пройденного пути, затем вновь устремляются в массу воды, при этом они делятся на глобулы меньшего размера. Последние, в свою очередь, также возвращаются приблизительно на половину уже вновь пройденного пути и опять устремляются в массу воды, все дальше удаляясь от зоны контакта и делясь при этом на глобулы еще меньшего размера до полного исчезновения в массе воды. Время взаимодействия до выравнивания концентрации смеси от 10 до 25 сек. (например, для 0,2 %-ного раствора полиакриламида 25 сек., для 0,1 %-ного — 15 сек.).

Было замечено, что между отделяющимися глобулами и массой раствора полиакриламида, а также между глобулами первых двух-трех рядов имеются очень тонкие нитеобразные связи. Эти связи объясняют возвратно-поступательное движение глобул от зоны контакта и обратно за счет возникающих релаксационных напряжений в молекулярных пачках и указывают, что и при дальнейшем растворении в рабочих растворах полиакриламида в первые 5—10 сек. в них сохраняется взаимосвязанность, обусловленная сетчатой структурой.

Этот эксперимент иллюстрируется данными электронно-микроскопического изучения изменения структуры полиакриламида в процессе его растворения. На рис. 3 представлены структуры 0,2 %-ного раствора полиакриламида *a*, *b*, *c* через 3, 7 и 10 сек., соответственно, после внесения его в воду. На микрофотографиях видно, что центры стяжений (в предыдущем опыте под бинокулярным микроскопом — это глобулы или капельки раствора) взаимосвязаны между собой сетью молекулярных пачек, а с увеличением времени растворения происходит деление центров стяжений на более мелкие с сохранением нитеобразных сетчатых связей между ними.

Таким образом, проведенные исследования позволяют иметь определенные представления о структурных элементах полиакриламида в водных растворах, что, в свою очередь, открывает известные перспективы в оценке механизма флокулообразования при воздействии последнего на суспензии.

## Выходы

1. Полиакриламид, широко применяемый в качестве высокоеффективного флокулянта, в водных растворах имеет пространственную сетчатую структуру, состоящую из центров стяжений и нитеобразных связей между ними. Стяжения представляются концентрированными ассоциата-

ми молекул полиакриламида различных переходных форм, а нитеобразные связи — вытянутыми пачками молекул.

2. Подобная структура наблюдалась во всех исследуемых растворах с заметной тенденцией уменьшения размеров центров сгущений и утончения нитеобразных связей по мере уменьшения концентрации этих растворов. В растворах с концентрацией ниже 0,001% имеют место локализованные ассоциаты молекулярных пачек.

3. Изучение кинетики растворения полиакриламида в воде показывает, что полиакриламид при внесении его раствора в объем воды или суспензии в определенный период времени сохраняет свою пространственную сетчатую структуру.

Институт горного дела  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
27 IV 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ф. Кузькин, В. П. Небера, Синтетические флокулянты в процессах обезвоживания, Госгортехиздат, 1963.
2. А. К. Лившиц, Л. И. Габриэлович, Синтетические флокулянты, Бюлл. цветной металлургии, 1957, 21.
3. С. Ф. Кузькин, В. П. Небера, И. А. Якубович, С. Н. Золин, Цветная металлургия, Изв. высш. учебн. заведений, 1963, № 4, 36.
4. В. А. Каргин, Г. С. Маркова, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 1961, 362.
5. Ю. И. Вейдер, З. А. Колобова, Р. М. Стерина, Водоснабжение, Научн. тр. АХХ, т. XXII, 22, 19, 1963.
6. С. С. Вуюцкий, Курс коллоидной химии, изд-во «Химия», 1964.
7. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во Моск. гос. ун-та, 1960.

#### ELECTRONMICROSCOPIC STUDY OF POLYACRYLAMIDE STRUCTURE

*Yu. P. Kovrizhnykh, G. R. Bochkarev*

#### Summary

Aqueous 0,5; 0,2 and 0,1% solutions at concentrations used at flocculation of fine-disperse suspensions have been studied by electronmicroscopic technique. Polyacrylamide in these solutions forms network structures made up of threadlike forms and knots which are more concentrated regions. The data on structure of these regions are given. Structure changes at dissolving of polyacrylamide in water are shown. Network structure remains up to certain concentration then degrades and localized globular forms are risen. The results on polyacrylamide structure enable to explain mechanism of suspensions flocculation.