

УДК 541(64+24):532.77

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ПОЛИМЕРНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ В РАСТВОРАХ  
РАЗНОЙ ИОННОЙ СИЛЫ**

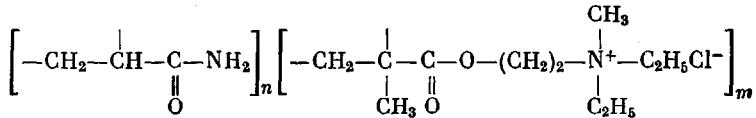
*Касьяненко Н. А., Семенова О. Ю., Кленин С. И.,  
Быкова Е. Н., Медведев Г. П., Автюсиян П. Р.,  
Фричман Э. В.*

Выполнены комплексные исследования молекулярных параметров сополимерных флокулянтов, синтезированных на основе акриламида. Определены ММ, размеры и равновесная жесткость макромолекул. Показано, что термодинамическая жесткость зависит от соотношения компонентов в сополимере. Оценена средняя оптическая анизотропия мономерного остатка, а также разности поляризуемостей компонентов сополимера. Изучено влияние ионной силы на гидродинамические и оптические свойства исследуемых флокулянтов.

Известно, что некоторые полимеры, способные осаждать водорастворимые примеси, используют для очистки промышленных и сточных вод. Активность этих веществ зависит от целого ряда свойств их макромолекул: химического состава, ММ, размеров, конформационных особенностей и степени ионизации в растворе. Можно также предположить, что существенную роль в процессе сорбции играют температура, ионная сила и pH среды. В связи с этим понятен интерес к разносторонним исследованиям этих веществ.

В настоящей работе изучали гидродинамические и оптические свойства сополимерных флокулянтов для установления их молекулярных характеристик. Так как один из компонентов сополимеров обладает положительным зарядом, то исследовали также влияние ионной силы на молекулярные параметры флокулянтов. Использованы методы исследования полимеров в разбавленных растворах: вискозиметрия, двойное лучепреломление в потоке, диффузия и седиментация.

Изучали сополимеры сложного эфира метакриловой кислоты и акриламида



и гомополимер акриламида. Один из исследуемых сополимеров – флокулянт I содержит всего 6% акриламида, и поэтому молекулы его обладают значительной плотностью заряда. Существенно меньшую плотность заряда имеют молекулы второго сополимера – флокулянта II, в состав которого входит 69% акриламида. Состав сополимеров определен по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии. Ввиду гигроскопичности флокулянтов перед растворением их подвергали лиофильному высушиванию, что обеспечивало более точное определение их концентрации в растворе. Полимеры растворяли в дистиллированной воде при комнатной температуре.

Относительные вязкости  $\eta_r$  растворов флокулянтов различной концентрации  $c$  в зависимости от градиента скорости потока  $g$  определяли с помощью модифицированного магнитного ротационного вискозиметра [1], принципиальная схема которого была предложена в работе [2]. Значения  $\eta_r$  при  $g=0$  использовали для графического определения характеристической вязкости

$$[\eta] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left( \frac{\eta_r - 1}{c} \right)$$

**Результаты гидродинамических исследований сополимеров в 0,5 м. NaCl**

Флокулянт	$[\eta]$ , м <sup>2</sup> /кг	$D_0 \cdot 10^{12}$ , м <sup>2</sup> /с	$S_0 \cdot 10^6$ , с	$M \cdot 10^{-6}$ , кг/кмоль
I	0,65	3,54	10,5	3,4
II	0,43	—	—	2,5 *

\*  $\bar{M}_w = 2,5 \cdot 10^6$  (определенена методом светорассеяния).

Величину двойного лучепреломления  $\Delta n$  растворов разной концентрации флокулянта в зависимости от градиента скорости потока определяли на установке с полутеневым эллиптическим компенсатором [3]. Использовали динамооптиметр с внутренним ротором, изготовленный из титана. Результаты этих исследований позволяют определить динамооптическую постоянную

$$[\eta] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left( \frac{\Delta n}{gc\eta_0} \right)$$

Коэффициент поступательной диффузии измеряли в предварительно диализованных против 0,5 м. NaCl растворах с помощью поляризационного диффузометра [4]. Концентрация изучаемых растворов не превышала 0,02 и 0,03%, что избавляло от необходимости изучения концентрационной зависимости коэффициента диффузии.

Измерение коэффициента седиментации проводили на ультракентрифуге МОМ-3170 (Будапешт). Для каждого образца исследовали концентрационную зависимость коэффициента седиментации в области концентраций 0,05–0,2%. Скорость вращения ротора составляла  $(40-50) \cdot 10^3$  об/мин.

Константы поступательной диффузии  $D_0$  и седиментации  $S_0$  флокулянта I, измеренные в 0,5 м. NaCl, приведены в таблице. Здесь же дана ММ сополимера, найденная с помощью соотношения

$$M_{SD} = \frac{S_0}{D_0} \cdot \frac{RT}{(1-\bar{v}\rho)},$$

$\bar{v}$  — парциальный удельный объем полимера,  $\rho$  — плотность растворителя.

Известно, что по величине  $D_0$  можно определить среднеквадратичное расстояние между концами цепной макромолекулы

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = \frac{kT}{D_0 p \eta_0}, \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $p=5,11$  — численный коэффициент, практически не зависящий от объемных эффектов.

В соответствии с уравнением (1) получено значение  $(\bar{h}^2)^{1/2}=220$  нм.

Зная ММ сополимера, можно попытаться оценить величину  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  по характеристической вязкости, измеренной в тех же ионных условиях, с помощью соотношения Флори

$$[\eta] = \Phi \frac{[\bar{h}^2]^{1/2}}{M} \quad (2)$$

Здесь  $\Phi$  — параметр, значение которого зависит от степени набухания и жесткости макромолекулы [5]. Если допустить, что в 0,5 м. NaCl набуханием макромолекулы можно пренебречь и воспользоваться величиной  $\Phi=2,8 \cdot 10^{26}$  кмоль<sup>-1</sup>, то полученное при этом значение  $(\bar{h}^2)^{1/2}=200$  нм достаточно хорошо согласуется с найденным по коэффициенту диффузии. Этот результат в значительной мере оправдывает наше предположение о малой роли объемных эффектов в изучаемой системе. Последнее позволяет оценить среднюю равновесную жесткость сополимерной молекулы, характеризуемую длиной статистического сегмента  $A$ , из соотношения  $A=\bar{h}^2/L=\bar{h}^2/lz$ , где  $L$  — гидродинамическая длина макромолекулы;  $l$  — длина мономерного остатка в направлении цепи главных валентностей;  $z$  — степень полимеризации, которую можно определить по ММ и составу сополимера. Если  $n$  и  $m$  — доли компонентов с молекулярными массами  $M_n$  и  $M_m$  соответственно, то средняя ММ мономерного остатка макромолекулы  $\bar{M}_0=nM_n+mM_m$  и степень полимеризации  $z=M/\bar{M}_0$ . В резуль-

тате этих вычислений получено значение  $A=10$  нм, что соответствует числу мономеров в сегменте  $s=40$ . Эти значения заметно отличаются от получаемых обычно для гибкоцепных полимеров и обусловлены в основном компонентом  $m$  вследствие малого содержания акриламида в сополимере.

Воспользовавшись значениями  $D_0$  и  $[\eta]$ , определенными в 0,5 м. NaCl, и величиной  $M$ , мы определили инвариант  $A_0 = ([\eta]M)^{1/2} D_0 T^{-1} \eta_0$ . Найденное значение  $A_0 = 3,4 \cdot 10^{-17}$  Дж·град $^{-1}$ ·моль $^{-1/2}$  согласуется с теоретически ожидаемым и получаемым обычно на опыте для непротекаемых макромолекул [6–9]. Таким образом, несмотря на повышенную жесткость изучаемых макромолекул, гидродинамическое взаимодействие в них играет весьма существенную роль.

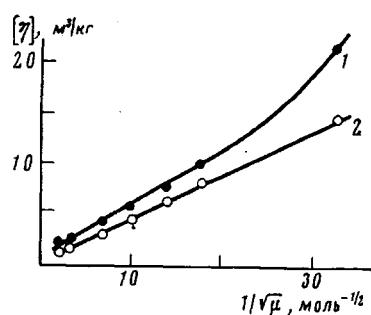


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости полимеров от  $\mu$  для флокулянтов I (1) и II (2)

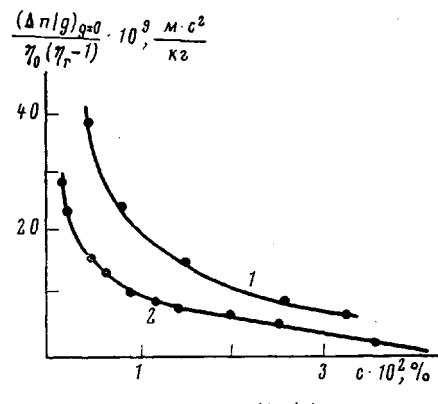


Рис. 2. Зависимость  $\frac{(\Delta n/g)_{g=0}}{\eta_0(\eta_r - 1)}$  от концентрации флокулянта I в 0,003 (1) и в 0,001 м. NaCl (2)

Исследована характеристическая вязкость флокулянта I при разных ионных силах среды  $\mu$ . Зависимость  $[\eta]$  от  $1/\sqrt{\mu}$ , приведенная на рис. 1 (кривая 1), носит линейный характер в широкой области ионных сил, что согласуется с теорией полизэлектролитного набухания и результатами экспериментальных исследований макромолекул различной гибкости [10–13]. В области малых ионных сил рассматриваемая зависимость несколько отклоняется от линейной. Ярко выраженную нелинейность в области весьма малых ионных сил наблюдали ранее при исследованиях полионов, обладающих большой термодинамической жесткостью [13]. Подробное исследование этого явления показало, что при малых  $\mu$  существенную роль начинают играть ближние электростатические взаимодействия, обуславливающие возрастание равновесной жесткости, а соответственно и объема макромолекулы [13, 14]. Наблюдаемое в области малых  $\mu$  поведение  $[\eta]$  флокулянта I свидетельствует в пользу его значительной равновесной жесткости.

Рассмотрим данные, полученные методом динамического двойного лучепреломления. Известно, что отношение характеристических величин  $[n]/[\eta]$  пропорционально оптической анизотропии макромолекулы ( $\gamma_1 - \gamma_2$ ), где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — поляризуемости вдоль выделенных направлений макромолекулы. В случае асимметричных частиц с показателем преломления, отличным от показателя преломления растворителя, величина  $(\gamma_1 - \gamma_2)$  может определяться не только собственной анизотропией  $(\gamma_1 - \gamma_2)_s$ , но и анизотропией формы  $(\gamma_1 - \gamma_2)_f$ , индуцируемой электрическим полем световой волны. Теория и опыт показали, что в отсутствие эффекта формы для определения  $(\gamma_1 - \gamma_2)$  можно воспользоваться отношением  $\frac{(\Delta n/g)_{g=0}}{\eta_0(\eta_r - 1)}$  не зависящим от концентрации раствора и равным  $[n]/[\eta]$  [15, 16]. В системе

макс, обладающих эффектом формы, величина  $\frac{(\Delta n/g)_{g=0}}{\eta_0(\eta_r-1)}$  падает с ростом концентрации раствора вследствие уменьшения эффекта формы [16, 17].

Приведенная на рис. 2 зависимость  $\frac{(\Delta n/g)_{g=0}}{\eta_0(\eta_r-1)}$  от  $c$  свидетельствует о значительной роли эффекта формы в растворах флокулянта I. С увеличением ионной силы вклад эффекта формы в измеряемое двойное лучепреломление возрастает. Графики показывают, что даже при максимально до-

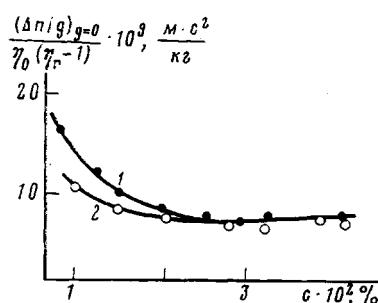


Рис. 3. Зависимость  $\frac{(\Delta n/g)_{g=0}}{\eta_0(\eta_r-1)}$

от концентрации флокулянта II в 0,003 (1) и в 0,001 м. NaCl (2)

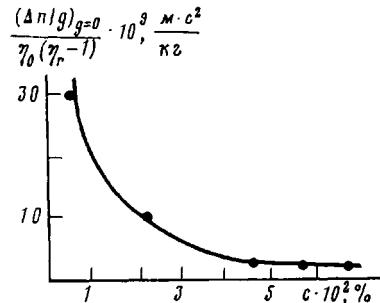


Рис. 4. Зависимость  $\frac{(\Delta n/g)_{g=0}}{\eta_0(\eta_r-1)}$

от концентрации полиакриламида ( $\mu=0,001$  м.)

стижимой концентрации, соответствующей молекулярному раствору, эффект формы играет еще заметную роль. Тем не менее характер зависимости рис. 2 позволяет заключить, что собственная анизотропия изучаемых макромолекул очень мала. Ниже будет дан более подробный анализ экспериментальных данных.

ММ флокулянта II была определена методом светорассеяния. Ее значение приведено в таблице. Полагая, как и ранее, что в 0,5 м. NaCl система близка к идеальной, мы определили величину  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  по значению характеристической вязкости с помощью уравнения (2). Найденное значение  $(\bar{h}^2)^{1/2}=160$  нм. Соответственно  $A=4,7$  нм,  $s=19$ . Сопоставление этих значений с полученными ранее для флокулянта I показывает, что при большем содержании мономера сложного эфира метакриловой кислоты макромолекулы обладают большей жесткостью.

Результаты исследования характеристической вязкости флокулянта II при разных ионных силах среды представлены на рис. 1 (кривая 2). В этом случае сохраняется линейная зависимость  $[\eta]$  от  $1/\mu$  во всем исследованном интервале ионных сил. Последнее может быть обусловлено малым количеством заряженных групп в макромолекуле, что должно исключить ближние электростатические взаимодействия, а соответственно и возрастание термодинамической жесткости даже в области весьма малых  $\mu$ .

Обратимся к результатам исследования динамического двойного лучепреломления в растворах флокулянта II, представленным на рис. 3. Характер приведенной зависимости показывает, что и в этой системе эффект формы играет значительную роль. Однако в области концентраций  $c \geq 0,02\%$  величина  $\frac{(\Delta n/g)_{g=0}}{\eta_0(\eta_r-1)}$  достигает насыщения, что свидетельствует

о пренебрежимо малой роли эффекта формы. Таким образом, можно допустить, что предельное значение  $\frac{(\Delta n/g)_{g=0}}{\eta_0(\eta_r-1)}$  обусловлено собственной анизотропией макромолекулы и связано со средней разностью поляризу-

мостей сегмента ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) следующим соотношением [15, 18]:

$$\frac{(\Delta n/g)_{g=0}}{\eta_0(\eta_r-1)} = \frac{[n]_i}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kT} \cdot \frac{(n_s^2+2)^2}{n_s} \cdot (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (3)$$

где  $n_s$  — показатель преломления растворителя.

С помощью этого уравнения для флокулянта II получено значение  $(\alpha_1 - \alpha_2) = 8,8 \cdot 10^{-30}$  м<sup>3</sup>. Величина  $(\alpha_1 - \alpha_2) = s(a_{||} - a_{\perp})$ , где  $a_{||}$  и  $a_{\perp}$  — поляризуемости мономерного остатка в направлениях, параллельном и перпендикулярном цепи главных валентностей. Если воспользоваться найденным нами значением  $s$ , то можно оценить среднюю анизотропию мономерного остатка, которая оказалась равной  $(a_{||} - a_{\perp}) = 4,6 \cdot 10^{-31}$  м<sup>3</sup>. Для одного из компонентов сополимера — акриламида, можно оценить величину  $(a_{||} - a_{\perp})_n$  при предположении, что связь C=O лежит в направлении цепи главных валентностей. Расчет с помощью метода тензорной аддитивности поляризуемостей связей дал значение  $(a_{||} - a_{\perp})_n = 6,5 \cdot 10^{-31}$  м<sup>3</sup>. Сложность структуры второго компонента не позволяет сколько-нибудь однозначно вычислить для него  $(a_{||} - a_{\perp})_m$ . Для оценки этой величины можно, однако, воспользоваться экспериментальным значением  $(a_{||} - a_{\perp})$  в сочетании с величиной  $(a_{||} - a_{\perp})_n$ , вычисленной для акриламида:  $(a_{||} - a_{\perp}) = n(a_{||} - a_{\perp})_n + m(a_{||} - a_{\perp})_m$ , где  $n$  и  $m$  — доли компонентов в сополимере. Вычисленная при этом величина  $(a_{||} - a_{\perp})_m = 0,05 \cdot 10^{-31}$  м<sup>3</sup>. Этот результат позволяет понять оптическое поведение исследуемых флокулянтов. Флокулянт I содержит всего 6% акриламида, и средняя поляризуемость его мономерного остатка близка к нулю. Этим обусловлено отсутствие насыщения величины  $\frac{(\Delta n/g)_{g=0}}{\eta_0(\eta_r-1)}$  на рис. 2. В случае флокулянта II, напротив, сложный эфир метакриловой кислоты оказывает чрезвычайно малое влияние на среднее значение  $(a_{||} - a_{\perp})$ . Это обусловлено не только малой величиной  $(a_{||} - a_{\perp})_m$ , но и малой концентрацией этого компонента в сополимере.

Правомерность использования нами рассчитанной разности поляризуемостей мономерного остатка акриламида  $(a_{||} - a_{\perp})_n$  подтверждается изучением двойного лучепреломления и вязкости растворов гомополимера акриламида (рис. 4). График показывает, что при значительных концентрациях отношение  $\frac{(\Delta n/g)_{g=0}}{\eta_0(\eta_r-1)}$  приобретает постоянное значение, которое

может быть использовано для определения собственной оптической анизотропии сегмента (уравнение (3)). Полученная при этом величина  $(\alpha_1 - \alpha_2) = 3,7 \cdot 10^{-30}$  м<sup>3</sup>. Воспользовавшись рассчитанным нами значением  $(a_{||} - a_{\perp})_n$ , можно оценить число мономеров в статистическом сегменте  $s = (\alpha_1 - \alpha_2) / (a_{||} - a_{\perp})_n$ . Найденное значение  $s = 6$  хорошо согласуется с получаемым обычно для гибких макромолекул.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Frisman E. V., Shchagina L. V., Vorobov V. J. Biorheol., 1965, v. 2, № 4, p. 189.
2. Zimm B., Krothers D. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1962, v. 48, № 6, p. 905.
3. Фрисман Э. В., Цветков В. Н. Журн. эксперим. и теор. физики, 1952, т. 23, № 6, с. 690.
4. Цветков В. Н. Журн. эксперим. и теор. физики, 1951, т. 21, № 6, с. 701.
5. Птицын О. Б., Эйнер Ю. Е. Журн. техн. физики, 1959, т. 29, № 9, с. 1117.
6. Debye P., Bucbe A. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, № 6, p. 575.
7. Kirkwood J., Riseman J. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, № 6, p. 565.
8. Цветков В. Н., Кленин С. И. Журн. техн. физики, 1958, т. 28, № 5, с. 1019.
9. Цветков В. Н., Кленин С. И., Френкель С. Я., Фомичева О. В., Жузе А. Г. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 4, с. 540.
10. Noda J., Truge T., Nagasawa M. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, № 4, p. 710.
11. Alexandrowicz Z. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, № 11, p. 437.
12. Веселков А. Н., Морошкин В. А., Полякова И. Д., Шпунгин И. Л., Фрисман Э. В. Молек. биол., 1976, т. 10, № 5, с. 1050.
13. Фрисман Э. В. В кн.: Докл. IV Междунар. биофизич. конгр. Пущино: ИБНЦ АН ССР, 1973, т. 1, с. 301.

14. Слоницкий С. В., Фрисман Э. В., Валеев А. К., Ельяшевич А. М. Молек. биол., 1980, т. 14, № 3, с. 484.
15. Peterlin A. J. Polymer Sci., 1954, v. 12, № 67, p. 45.
16. Фрисман Э. В., Сибилева М. А., Красноперова А. В. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 4, с. 597.
17. Fisman E. V., Tsvetkov V. N. J. Polymer Sci., 1958, v. 30, № 121, p. 297.
18. Kuhn W., Kuhn H. Helv. Chim. Acta, 1943, v. 26, № 5, p. 1394.

Научно-исследовательский институт физики  
при Ленинградском государственном  
университете им. А. А. Жданова

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Управление «Водоканал»  
Исполкома Ленсовета

Поступила в редакцию  
22.IX.1983

## STUDY OF MOLECULAR CHARACTERISTICS OF POLYMER FLOCCULANTS IN SOLUTIONS OF VARIOUS IONIC STRENGTH

KAS'YANENKO N. A., SEMENOVA O. Yu., KLENIN S. I.,  
BYKOVA Ye. N., MEDVEDEV G. P., AVETISYAN P. K.,  
FRISMAN E. V.

### Summary

The molecular parameters of copolymer flocculants synthesized on the basis of acrylamide have been studied. MM, dimensions and equilibrium rigidity of macromolecules were determined. The thermodynamic rigidity was shown to depend on the ratio of components in the copolymer. The average optical anisotropy of the monomer residue and the difference of polarizabilities of copolymer components were evaluated. The influence of ionic strength on hydrodynamic and optical properties of flocculants was studied.