

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В СИСТЕМЕ КАТИОННЫЙ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ–АНИОННЫЙ КРАСИТЕЛЬ–ВОДА¹

© 2001 г. В. И. Кленин, В. И. Фомина, Н. А. Солонина

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410026 Саратов, Астраханская ул., 83

Поступила в редакцию 28.02.2000 г.

Принята в печать 11.07.2000 г.

Изучено фазовое разделение в системе катионный полиэлектролит (флокулянт)–анионный краситель–вода в зависимости от химической структуры, концентрации полимера и pH среды. Установлено, что полиэлектролиты с высоким содержанием катионных звеньев (80–100 мол. %) связывают краситель практически полностью в широком диапазоне pH 2–12. Эффект разделения (флокуляция) проявляется в некотором диапазоне концентраций полиэлектролита, вне этого диапазона происходит стабилизация системы на коллоидном уровне степени дисперсности. Изучены двойные системы (катионный полиэлектролит–вода и анионный краситель–вода), составляющие полинарные системы.

ВВЕДЕНИЕ

Как показывает обзор литературы, посвященной изучению систем с участием полимера и красителя в общем растворителе [1], наибольшее внимание исследователей уделено специфике взаимодействия красителя с полимером на молекулярном уровне. Для многих систем установлена природа связи краситель–полимер, зависимость взаимодействия молекул красителя от конформации макромолекул, агрегация молекул красителя при их взаимодействии с макромолекулами. Исследования показывают довольно сложную картину взаимодействия краситель–полимер в зависимости от химической природы красителя и полимера, их концентраций и добавок четвертого компонента смеси (низкомолекулярной соли и(или) органического растворителя).

Сравнительно мало внимания уделено в литературе явлению фазового разделения в системах, включающих краситель, полимер и низкомолекулярные жидкости. Помимо академического интереса, изучение таких систем в условиях фазового разделения имеет большое практическое значение. Знание условий, при которых одна из фаз

состоит из воды с минимальными количествами других компонентов (в особенности, красителя), представляет собой научную основу очистки сточных вод красильных производств – наиболее интенсивных загрязнителей окружающей среды.

Цель настоящей работы – изучение фазового разделения в системе катионный полиэлектролит–анионный краситель–вода в зависимости от химической структуры полимера, состава системы и pH среды.

Системы изучали в рамках методологии фазового анализа многокомпонентных (полинарных) систем, изменяя концентрацию одного из компонентов (чаще всего – полимера) при сохранении относительного содержания остальных компонентов, т.е. анализировали квазибинарные сечения полинарных систем [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катионных полиэлектролитов (**КП**) были выбраны полимеры различной химической структуры отечественного производства: поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфат (**КП-1**), сополимеры 1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата и акриламида (**КП-2** и **КП-3**) и поли-N,N,N- trimетиламиноэтилметакрилат метилсульфат (**КП-4**). Для сравнения был взят неионогенный полимер – полиакриламид (**ПАА**).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32766а).

E-mail: KleninVJ@info.sgu.ru (Кленин Виталий Иосифович).

Полимеры очищали от инициатора и остатков мономеров экстракцией смесью растворитель–осадитель: вода–изопропиловый спирт (1 : 19 по объему) для КП, вода–этиловый спирт (1 : 4 по объему) для ПАА.

Гидродинамические свойства макромолекул при различных концентрациях раствора, pH и ионных силах среды характеризовали методом вискозиметрии [3]: определяли приведенную η_{ud}/c и характеристическую вязкость $[\eta]$. Измерения проводили в вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0.54 мм; время истечения воды 91.0 с, водно-солевых растворов 98.2 с (1.9 M NaCl) и 78.0 с (1 M KBr) при 30°C. Средневязкостную молекулярную массу M_η рассчитывали по уравнению Марка–Куна–Хаувинка, коэффициенты которого для растворов КП-1, КП-2 и КП-3 были взяты из работы [4], а для КП-4 и ПАА – из статьи [5]. Содержание катионных групп определяли методом потенциометрического титрования системы КП–полиакриловая кислота–вода [6]. В табл. 1 представлены характеристики полимеров.

В качестве анионного красителя применяли универсальный краситель прямой синий светопрочный (ПСС) – натриевую соль органической сульфокислоты: *n,n*-дифенил-*m,m*-диметокси-*n,n*-бисдиазо-N-2-(6-амино-1-гидрокси-3-нафтилсульфонат натрия)-N-2-(1-гидрокси-4-нафтилсульфонат натрия).

Спектры поглощения двойных и многокомпонентных систем снимали на спектрофотометре СФ-46.

Эксперименты с многокомпонентной системой осуществляли по следующей методике. Определенную порцию раствора КП (с концентрацией $c = 1 \times 10^{-1}$ г/дл) и раствор ПСС (с концентрацией $c_{kp} = 2.2 \times 10^{-2}$ мас. %) смешивали в мерном цилиндре на 50 мл. Перед смешением растворы КП и ПСС предварительно оттитровывали до заданного значения pH в интервале 2–12.

Измерения pH проводили на иономере ЭВ-74. Концентрацию КП в системе изменяли в диапазоне 5×10^{-4} – 1×10^{-2} г/дл, поэтому объем раствора полимера был достаточно малым по сравнению с общим объемом системы (50 мл). После перемешивания систему оставляли в покое в течение 0.5 или 24 ч, затем осторожно отбирали надосадочную жидкость (супернатант) и снимали спектр поглощения. Для полного разделения системы надосадочную жидкость, отобранный через 24 ч, фильтровали через бумажный фильтр (“белая лента”). Все измерения проводили при 17–20°C.

Степень фазового разделения характеризовали отношением $A = (K_0 - K_\phi)/K_0$, где K_0 – коэффи-

Таблица 1. Характеристики полимеров

Полимер	Содержание катионных звеньев, мол. %	[η], дЛ/г		$M_\eta \times 10^{-6}$
		1 M NaCl	1 M KBr	
КП-1	100	1.7	1.6	6.5
КП-2	80	2.5	1.8	8.0
КП-3	16	1.5	1.3	4.8
КП-4	100	4.0	–	2.5
ПАА	–	10.5	–	4.7

циент поглощения раствора красителя при длине волны $\lambda = 560$ нм, K_ϕ – коэффициент поглощения надосадочной жидкости (или фильтрата) в системе КП–ПСС–вода при $\lambda = 560$ нм. Концентрацию КП в надосадочной жидкости (фильтрате) при максимальной (практически полной) степени фазового разделения определяли высокочувствительным методом [7].

Средний размер частиц дисперсной фазы в условиях стабилизации системы КП–ПСС–вода при коллоидной степени дисперсности при разных pH определяли методом спектра мутности [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования мы изучили поведение двойных систем, составляющих полинарные системы.

Для водных растворов КП наблюдается полиэлектролитный эффект: кривые η_{ud}/c – с имеют отрицательный наклон. Степень проявления полиэлектролитного набухания макромолекул при неизоионном разбавлении водных растворов зависит от величины заряда и MM (ко)полимеров.

Как и ожидалось, при больших ионных силах (1.9 M NaCl) значения η_{ud}/c для растворов КП резко уменьшаются, полиэлектролитный эффект исчезает и зависимость η_{ud}/c от c становится линейной. Данные по $[\eta]$ для растворов сополимеров и рассчитанные значения M_η приведены в табл. 1.

При разбавлении водного раствора ПАА полиэлектролитный эффект отсутствует, а добавление соли к раствору не изменяет величину η_{ud}/c .

Влияние pH на η_{ud}/c растворов КП изучали при ионной силе $c_s = 0.01$ моль/л. Эксперименты пока-

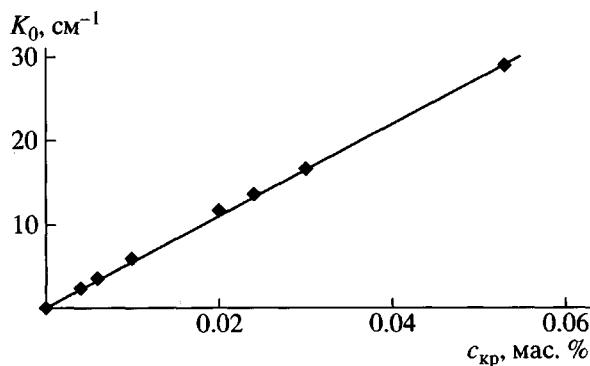


Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициента поглощения при $\lambda = 560$ нм для водных растворов ПСС при pH 7.

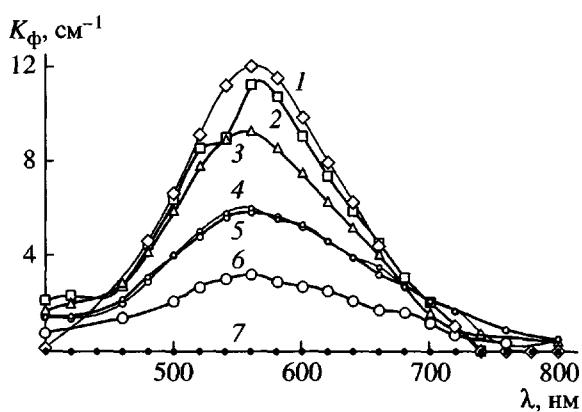


Рис. 2. Спектры поглощения для систем КП-4–ПСС–вода при pH 7. Концентрация красителя 0.02 мас.%; концентрация полимера $c \times 10^3 = 0$ (1), 1.06 (2), 3.2 (3), 5.3 (4), 9.5 (5), 10.6 (6) и 4.5 г/дл (7). Супернатант отобран через 24 ч после приготовления системы и затем отфильтрован.

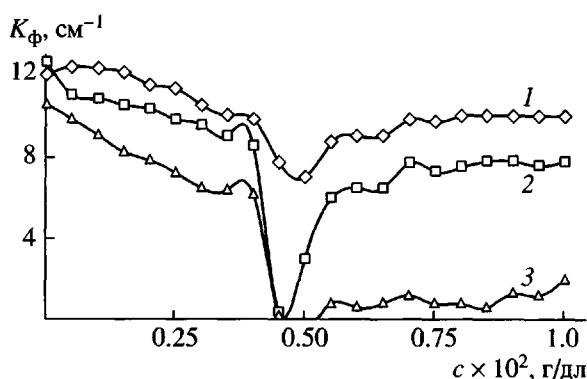


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения супернатанта от концентрации полимера для системы КП-2–ПСС–вода через 0.5 (1) и 24 ч (2, 3) после смешения компонентов. Нефильтрованный (1, 2) и фильтрованный супернатант (3). Концентрация красителя 0.02 мас.%; pH 7; $\lambda = 560$ нм.

зали, что η_{ud}/c практически не изменяется при вариации pH от 2 до 12, т.е. конформация макромолекул не зависит от pH среды при данной ионной силе раствора.

Таким образом, результаты вискозиметрического исследования свидетельствуют о молекулярной степени дисперсности КП. Изменение таких факторов как химическая структура полимера, концентрация раствора, pH и ионная сила среды не приводит к появлению коллоидных частиц.

Спектр поглощения водного раствора ПСС при pH 7 в диапазоне концентрации красителя 0.006–0.053 мас. % имеет один максимум при $\lambda = 560$ нм (для примера см. кривую 1 на рис. 2). Характер спектра, исчезающее малое значение оптической плотности растворов при $\lambda \geq 800$ нм, выполнимость закона Бугера–Ламберта–Бера (рис. 1) свидетельствуют о молекулярной степени дисперсности раствора красителя.

Положение максимума в спектре ППС при $\lambda = 560$ нм сохраняется при изменении pH среды от 1 до 12. В диапазоне pH 7–12 не изменяется и коэффициент поглощения в максимуме K_0 , т.е. отсутствует эффект метахромазии, приписываемый агрегации молекул красителя на молекулярной цепи полимера [1]. При подкислении раствора значение K_0 уменьшается, однако закон Бугера–Ламберта–Бера остается справедливым в изученном диапазоне концентрации красителя.

Растворы красителя в диапазоне концентраций 0.005–0.05 мас. % в нейтральной и щелочной средах устойчивы при длительном хранении (до 240 ч), что также подтверждает молекулярную структуру растворов. В том же диапазоне концентрации ПСС при pH 1 система ПСС–вода–HCl неустойчива во времени, и происходит агрегация молекул ПСС.

Практически сразу после смешения компонентов системы КП–ПСС–вода при pH 2–12 наблюдался процесс фазового разделения. В качестве примера на рис. 2 приведены спектры поглощения супернатанта для системы КП-4–ПСС–вода при pH 7, измеренные после выдерживания системы в течение 24 ч и фильтрования супернатанта. На рис. 3 представлена зависимость коэффициента поглощения в максимуме K_Φ от концентрации полимера для системы КП-2–ПСС–вода при pH 7, $c_{kp} = 0.02$ мас. %.

При изменении pH от 2 до 12 характер зависимости K_Φ от c не изменяется. Наблюдается достаточно широкий диапазон концентраций полимера, в котором степень разделения составляет

~100%. Оптимальные для полного связывания и отделения красителя концентрации полимера $c_{\text{опт}}$ в системе КП-2–ПСС–вода при pH 2–12 приведены в табл. 2.

На рис. 4 показано влияние химической структуры полимеров на характер фазового разделения. Видно, что полиэлектролиты с высоким содержанием катионных звеньев (80–100 мол. %) связывают краситель практически полностью. При содержании катионных звеньев 16 мол. % степень разделения составляет ~20%. Для неионогенного ПАА степень разделения ~5%.

По данным спектрофотометрии, полное фазовое разделение наблюдается при мольном соотношении звеньев КП и красителя $n_0/n_{\text{kp}} = 1/2$ для гомополимера КП-4 (рис. 5). Полное связывание полимера было подтверждено высокочувствительным методом определения концентрации КП [7]. Таким образом, стехиометрический комплекс полимер–краситель оказывается нерастворимым, как нерастворимы стехиометрические комплексы противоположно заряженных макромолекул [9, 10].

Как видно из рис. 4, эффективное фазовое разделение имеет место в некотором диапазоне концентрации полимера. При меньших и больших концентрациях – вне этого “коридора разделения” – происходит стабилизация системы на коллоидном уровне степени дисперсности. В области стабильности коллоидного состояния системы КП-2–ПСС–вода при недостатке и избытке полимера средние размеры частиц оказались одинаковыми ($\bar{r}_\lambda \approx 0.1$ мкм) в широком диапазоне pH 3–9.

В данном случае прослеживается определенная аналогия с более простым случаем фазового разделения типа жидкость–жидкость, происходящим при вариации содержания второго компонента в некотором интервале $x_{2I} < x_2 < x_{2II}$. При $x_2 < x_{2I}$ и $x_2 > x_{2II}$ устойчив молекулярный раствор. В отличие от этого в обсуждаемых здесь многокомпонентных системах вне коридора разделения стабилизируется коллоидно-дисперсный раствор.

Такие системы, в которых при определенных условиях происходит стабилизация коллоидной степени дисперсности компонентов или фазовое разделение, в последнее время привлекают большое внимание исследователей в связи с проблемой флокуляции и стабилизации коллоидных частиц при добавлении в систему макромолекул [11].

В данной работе проведен фазовый анализ систем катионный полиэлектролит (флокулянт)–анионный краситель–вода в зависимости от химичес-

Таблица 2. Условия практически полного отделения красителя в системе КП-2–ПСС–вода. Концентрация красителя $c_{\text{kp}} = 0.02$ мас. %

pH	$K_0, \text{см}^{-1}$	$c_{\text{опт}} \times 10^3, \text{г/дл}$	A, %
2	9.55	4.5	100.0
3	9.54	4.0	99.7
7	10.97	4.5	99.7
9	12.05	4.0	99.3
12	9.82	6.0	99.5

кой структуры полимера, его концентрации в системе, pH среды и найдены такие условия фазового разделения, при которых в первой фазе оказывается практически чистая вода.

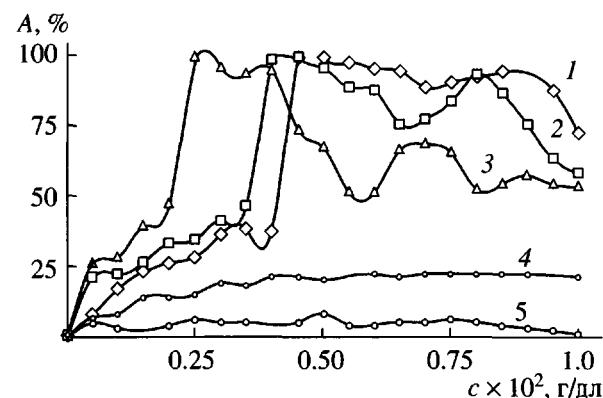


Рис. 4. Зависимость степени разделения систем полимер–ПСС–вода от концентрации полимера КП-2 (1), КП-4 (2), КП-1 (3), КП-3 (4) и ПАА (5). Концентрация красителя 2.2×10^{-2} мас. %; pH 7.

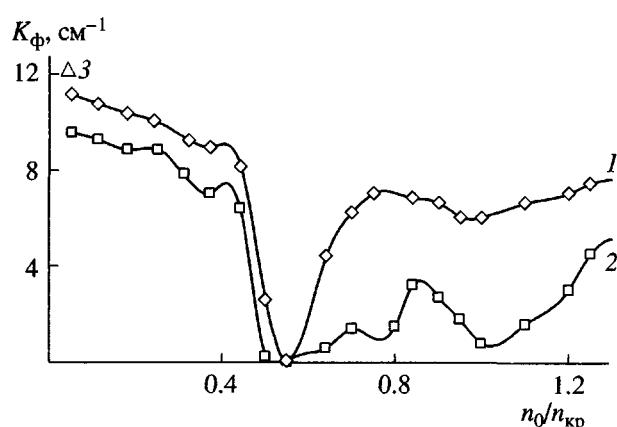


Рис. 5. Коэффициент поглощения супернатанта до (1) и после (2) фильтрования как функция n_0/n_{kp} для системы КП-4–ПСС–вода через 24 ч после приготовления; 3 – коэффициент поглощения водного раствора красителя K_0 . $\lambda = 560$ нм.

Введение в систему соли расширяет "коридор разделения", что подробно обсуждается в отдельной статье, подготовленной к печати.

Авторы выражают благодарность В.В. Орлянскому (Научно-производственное предприятие "КФ", г. Волжский Волгоградской обл.) и Т.А. Байбурдову (Государственное унитарное предприятие "Саратовский научно-исследовательский институт химии и технологии акриловых мономеров и полимеров с опытным заводом", г. Саратов) за предоставление промышленных образцов флокулянтов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бектуров Е.А., Легкунец Р.Е.* Ассоциация полимеров с малыми молекулами. Алма-Ата: Наука, 1983.
2. *Кленин В.И.* Термодинамика систем с гибкоцепочечными полимерами, Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
3. *Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Т. 1.
4. *Роганов В.В., Бимендина Л.А., Бектуров Е.А.* Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим. 1970. № 3. С. 24.
5. *Mabire F., Audebert R., Quivoron C.* // Polymer. 1984. V. 25. № 9. P. 1317.
6. *Кленина О.В., Фомина В.И., Файн Э.Г., Гнатюк П.П., Малий В.А.* // Тез. докл. II Всесоюз. науч.-техн. конф. "Свойства и применение водорасстворимых полимеров". Ярославль: Изд-во Ярославского политехн. ин-та, 1991. С. 115.
7. *Хлебцов Н.Г., Фомина В.И., Кленина О.В., Шварцбурд Б.И.* А. с. 1326957 СССР // Б.И. 1987. № 28. С. 8.
8. *Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И.* Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1974.
9. *Зезин А.Б., Рогачева В.Б.* // Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973. С. 3.
10. *Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Успехи химии, 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
11. *Hennep D.* Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М.: Мир, 1986.

Phase Separation in a Cationic Polyelectrolyte-Anionic Dye-Water System

V. I. Klenin, V. I. Fomina, and N. A. Solonina

Saratov State Technical University,
Astrakhanskaya ul. 83, Saratov, 410026 Russia

Abstract—The phase separation in the cationic polyelectrolyte (flocculant)—anionic dye—water system as dependent on the chemical structure and concentration of polymer and pH of medium was studied. It was shown that polyelectrolytes with a high content of cationic units (80–100 mol %) bind dye almost within a wide pH range from 2 to 12. The separation effect (flocculation) is observed over a certain range of polyelectrolyte concentrations, outside this range the system under study is stabilized on the colloidal level of dispersity. Double systems (cationic polyelectrolyte—water and anionic dye—water) comprising polyinary systems were studied.