

УДК 541(64+49):546.623

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА И СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

© 2003 г. И. А. Новаков*, Ф. С. Радченко*, И. М. Паписов**

*Волгоградский государственный технический университет
400131 Волгоград, пр. Ленина, 28

**Московский автомобильно-дорожный институт (государственный технический университет)
128829 Москва, Ленинградский пр., 64

Поступила в редакцию 07.10.2002 г.
Принята в печать 07.04.2003 г.

Установлено образование поликомплексов в результате смешения водных растворов полиакриламида и пентагидроксохлорида алюминия. Поликомплексы образуются также в ходе радикальной полимеризации акриламида в присутствии пентагидроксохлорида алюминия. Изучена кинетика полимеризации в предположении о матричном механизме процесса.

ВВЕДЕНИЕ

Металлополимерные комплексы являются относительно новой областью химии высокомолекулярных соединений, которая интенсивно развивается [1]. Часто они находят специфическое применение, например, в процессах флокуляции и коагуляции. Так, появились разработки новых композиций органо-минеральной природы, получаемых взаимодействием полиэлектролитов с солями поливалентных металлов [2, 3]. Ранее нами был синтезирован высокоэффективный флокулянт путем полимеризации акриламида в среде пентагидроксохлорида алюминия (ПГХА) [4]. Цель настоящей работы – изучение возможности получения поликомплексов полиакриламида (ПАА) с ПГХА и другими солями алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) при смешении этих реагентов и путем радикальной полимеризации акриламида в среде водных растворов данных солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали акриламид (ч.д.а.), дважды перекристаллизованный, фирмы “Serva” (USA). Персульфат калия (ч.) применяли без дополнительной очистки. ПГХА получали из алюминиевых сплавов по методу [5] в виде водного раствора. Содержание Al^{3+} составляло 12.6 мас. %, отношение $\text{Cl} : \text{Al} = 0.46$. Для получения чистого препарата ПГХА из водного раствора осаждали в

E-mail: rektor@vstu.ru (Новаков Иван Александрович).

акетон, отфильтровывали и сушили в вакууме при 60°C до постоянной массы. По данным весового и термического анализов (ДТА, ТГА) он соответствовал формуле $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Комплексонометрический анализ ПГХА на содержание Fe^{2+} показал отсутствие последнего. Соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ перекристаллизовывали из водных растворов.

ПАА получали радикальной полимеризацией акриламида. В качестве инициатора использовали персульфат калия. ПАА имел характеристическую вязкость 3.3 дL/g (растворитель вода, 30°C). Потенциометрическое титрование на содержание кислотных групп показало их отсутствие.

Смеси ПАА с солями алюминия готовили при комнатной температуре добавлением к 3%-ному водному раствору ПАА заданного количества водного раствора соли алюминия таким образом, чтобы конечная концентрация ПАА равнялась 1.5% и мольное отношение – звено акриламида : $\text{Al}^{3+} = 1 : 2$.

Во всех экспериментах использовали бидистиллированную воду, перед полимеризацией ее кипятили и охлаждали под аргоном.

Полимеризацию акриламида проводили в стеклянных дилатометрах с обогреваемой рубашкой. Исходную смесь водного раствора ПГХА и акриламида заданного состава термостатировали в токе аргона в течение 15 мин, после чего с помощью шприца вводили водный раствор персульфа-

та калия. Капилляр, заполненный вакуумным маслом в качестве буфера, предварительно калибровали. По окончании полимеризации полимер высаживали из раствора метанолом. Соотношение вода–метанол выбирали таким, чтобы обеспечить полную растворимость ПГХА, оно составляло примерно 1 : 4. Выделенный полимер сушили в вакууме при 35–40°C до постоянной массы.

Элементный анализ поликомплексов проводили на содержание Al сжиганием и прокаливанием навески, N – по микрометоду Дюма, Cl – по методу Шенигера. Выполняли также анализ проб предварительно растворенных в воде на Al – комплексонометрически (с трилоном-Б), на Cl – меркуриметрическим методом.

УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-46 в интервале длины волн 900–193 нм; толщина кюветы 1 см.

Квазиупругое рассеяние лазерного света проводили на гониометре ALV-5 фирмы ALV с Не-Не-лазером в качестве источника мощностью 25 мВт. Автокорреляционную функцию флуктуации интенсивности рассеянного света измеряли с помощью коррелометра ФотоКорр-М. Обработку автокорреляционной функции выполняли методом кумулянтов (при этом определяли Z-средний коэффициент трансляционной диффузии). Для расчета распределения рассеивающих частиц по коэффициентам диффузии использовали метод регуляризации по Тихонову. Гидродинамические радиусы рассеивающих частиц рассчитывали из коэффициентов диффузии по уравнению Стокса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При смешении 3%-ного водного раствора ПАА с ПГХА образовывался прозрачный гель, причем гель получался даже при незначительных добавках ПГХА – менее 0.05 мас. % по отношению к раствору ПАА. Следует отметить, что с растворами $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ПАА гель не образовывал. Для сравнения была проведена radicalная полимеризация акриламида в водных растворах ПГХА и указанных солей алюминия. Полученные продукты (смеси и полимеризаты), представляющие собой прозрачные гелеобразные жидкости, были разбавлены бидистиллированной водой до концентрации ПАА, равной

0.5 г/дл. Следует отметить, что при данной концентрации во всех образцах гель полностью растворялся. Приготовленные таким образом разбавленные водные растворы образцов оттитровывали 4 М раствором NaCl . При этом оказалось, что в обоих случаях (смеси и полимеризата ПАА с ПГХА) из раствора выпадает осадок в виде волокнистой массы. В то же время смеси и полимеризаты ПАА с другими солями алюминия, а также ПАА и ПГХА, взятые порознь, не высаливаются даже в концентрированных растворах NaCl . Это указывает на взаимодействие ПАА с ПГХА и отсутствие аналогичного взаимодействия ПАА с другими солями алюминия. Полимеризаты и смеси были высажены из раствора в метанол и подвергнуты элементному анализу.

В табл. 1 приведены результаты анализов на алюминий, азот и хлор переосажденных полимеров. Видно, что полимеры, полученные смешением ПАА с ПГХА и полимеризацией акриламида с ПГХА содержат в своем составе алюминий и хлор, в то время как в других образцах данные элементы отсутствуют. Это указывает на то, что алюминий и хлор в смеси и полимеризате ПАА с ПГХА находятся в химически связанном состоянии. Важным является тот факт, что атомное отношение хлора к алюминию во всех поликомплексах составляет около 0.4, что весьма близко к данному отношению в самом ПГХА. Это позволяет предположить, что в комплексообразовании участвует соль $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$. Следует отметить, что результаты анализов на алюминий и хлор, проведенных сжиганием проб полимеризата акриламида с ПГХА, существенно отличаются от результатов анализов тех же проб, полученных объемным (комплексонометрическим) методом, в то время как у поликомплекса, синтезированного смешением данных компонентов, результаты практически совпадают. Это свидетельствует о большей прочности поликомплексов, синтезированных radicalной полимеризацией.

Переосажденные образцы были изучены методом УФ-спектроскопии. Спектры снимали в водных растворах с концентрацией полимера 3×10^{-4} моль/л. В интервале длины волн 193–900 нм растворы ПГХА и других солей алюминия оказались оптически прозрачными. Из литературы известно, что УФ-спектры основных хлоридов алюминия имеют полосу поглощения при 187 нм [6]. Наблюдаемое поглощение в спектре ПАА лежит

Таблица 1. Элементный анализ продуктов взаимодействия ПАА и солей алюминия, полученных смешением и полимеризацией акриламида в водных растворах солей

Образец	Элементный состав, %					Отношение Cl : Al ³⁺ , г-атом	
	Al		N	Cl			
	1	2	1	1	2		
ПАА + ПГХА	15.5	16.1	10.3	8.0	7.8	0.39	
ПАА + ПГХА*	13.7	4.4	8.1	7.5	0.27	0.42	
ПАА + Al ₂ (SO ₄) ₃	0	0	18.7	0	0	-	
ПАА + Al ₂ (SO ₄) ₃ *	0	0	19.0	0	0	-	
ПАА + Al(NO ₃) ₃	0	0	19.1	0	0	-	
ПАА + Al(NO ₃) ₃ *	0	0	18.9	0	0	-	

Примечание. 1 – сжигание, 2 – комплексонометрия.

* Получены полимеризацией.

в интервале 193–240 нм. Для алюминийсодержащих комплексов наблюдается гипсохромный сдвиг, величина которого определяется прочностью поликомплекса (рис. 1, кривые 1–3). УФ-спектры полимеров ПАА с другими солями алюминия, полученными путем смешения и полимеризации, совпадают со спектром чистого ПАА.

Были изучены также УФ-спектры водных растворов акриламида и его смесей с ПГХА и другими солями алюминия. Спектр ПАА смешен в более коротковолновую область по сравнению со спектром акриламида (рис. 2, кривые 1, 2). Спектры смесей акриламида с ПГХА и другими солями алюминия налагаются на спектр акриламида.

Следовательно, комплексообразование акриламида со всеми указанными солями алюминия отсутствует. Это может быть связано с наличием мощных сольватных оболочек у реагентов и очень слабым взаимодействием акриламида с ионами данных солей.

Особенность водных растворов ПГХА состоит в том, что по существу они являются коллоидными растворами [7], в которых алюминий находится в виде полизарядных аквагидроксокомплексов различной ММ – в основном в виде комплекса [Al₁₈(H₂O)₁₂(OH)₄₈]⁶⁺. В зависимости от условий (концентрация, pH) значительная часть комплексов может находиться в виде полимерных частиц.

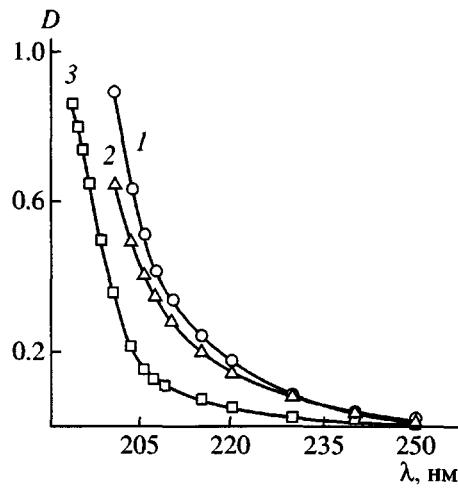


Рис. 1. УФ-спектры водных растворов ПАА (1), смеси ПАА и ПГХА (2), полимеризата акриламида в ПГХА (3). Концентрация полимеров 3×10^{-4} моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$.

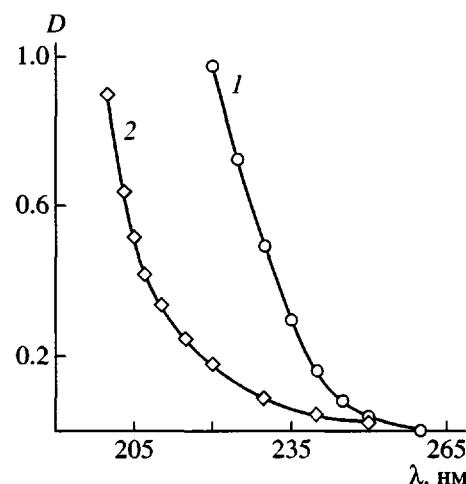


Рис. 2. УФ-спектры водных растворов акриламида (1) и ПАА (2). Концентрации акриламида и ПАА 3×10^{-4} моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$.

Таблица 2. Параметры процесса полимеризации акриламида в водных растворах ПГХА

Содержание ПГХА, мас. %	T, °C	[акриламид], моль/л	[I], моль/л	$w_n \times 10^{-4}$, моль/л с
0	45	0.469	0.00440	8.10
2.3	45	0.469	0.00440	8.10
4.6	45	0.469	0.00440	8.40
9.2	45	0.469	0.00440	8.10
23.0	45	0.469	0.00440	8.40
46.0	45	0.469	0.00430	8.10
9.2	45	0.282	0.00430	4.10
9.2	45	0.422	0.00430	7.80
9.2	45	0.563	0.00430	10.40
9.2	45	0.704	0.00430	14.80
9.2	45	0.469	0.0018	6.40
9.2	45	0.469	0.0037	8.00
9.2	45	0.469	0.0074	10.20
9.2	45	0.469	0.0147	15.60
9.2	35	0.469	0.00430	2.70
9.2	40	0.469	0.00430	6.75
9.2	45	0.469	0.00430	8.10
9.2	50	0.469	0.00430	11.00

Такие частицы имеют сферическую форму и размеры 20 нм и более [8]. ПГХА, использованный в настоящей работе, по данным квазиупругого рассеяния лазерного света, имеет в своем составе частицы размером 20 и 50 нм.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что при взаимодействии ПАА с ПГХА как при смешении, так и при полимеризации образуется поликомплекс, в то время как с другими солями алюминия взаимодействия ПАА не происходит. Следовательно, в данном случае взаимодействие ПАА идет не с ионами алюминия, а с полизарядными аквагидроксокомплексами алюминия. В результате образуется комплекс полимера с частицами ПГХА. При этом комплекс, полученный полимеризацией, обладает большей прочностью по сравнению с комплексом смешения.

Известно [9], что поликомплексы типа полимер-частица могут быть приготовлены путем смешения растворов полимера с дисперсией малых частиц, либо путем матричной полимеризации, когда происходит комплексообразование частицы с растущим макрорадикалом и дальнейший

его рост протекает под контролем частицы (такой случай реализуется при матричной сополимеризации 2-метил-N-винилпиридина с акриловой кислотой на полифосфате натрия [10]), либо в псевдоматричных процессах образования новой фазы (например, металлической) в полимерных растворах. Матричный эффект может выражаться в изменении скорости полимеризации, влиянии матрицы на длину, структуру формирующихся цепей, состав и свойства поликомплекса. При этом матричная полимеризация может влиять на один или несколько перечисленных выше параметров [11]. Учитывая, что в данной полимеризующейся среде присутствуют полизарядные аквагидроксокомплексы алюминия, которые взаимодействуют с ПАА и не взаимодействуют с акриламидом, нами было сделано предположение, что полимеризация акриламида в среде ПГХА может протекать по матричному механизму.

В связи с этим была исследована кинетика полимеризации акриламида в присутствии ПГХА. Установлено, что при полимеризации акриламида в водном растворе ПГХА наблюдается индукционный эффект, который линейно возрастает с увеличением концентрации ПГХА. Данный факт

может быть связан с тем, что в ПГХА присутствует ингибитор, природа которого неясна. При прочих равных условиях скорость полимеризации w_p практически не зависит от концентрации ПГХА и при 45°C составляет $(8.1-8.4) \times 10^{-4}$ моль/л с. Порядок реакции по мономеру равен 1.37, по инициатору – 0.42, эффективная энергия активации 87 кДж/моль. Данные о скорости полимеризации представлены в табл. 2. Полученные кинетические параметры близки к соответствующим величинам для полимеризации акриламида в воде [12], и введение ПГХА не оказывает на них существенного влияния.

Само по себе отсутствие кинетического матричного эффекта еще не указывает на нематричный механизм полимеризации (в принципе, при матричной полимеризации скорость может быть больше, меньше или равной скорости нематричного процесса [11]). Однако достаточно веским аргументом в пользу предположения о матричном механизме образования цепей ПАА в присутствии ПГХА является различная устойчивость поликомплексов, полученных путем смешения водных растворов ПАА с ПГХА и полимеризацией акриламида в водном растворе ПГХА тех же концентраций. Не исключено, что разная устойчивость связана с более совершенной структурой поликомплекса, формирующегося в процессе роста полимерных цепей на матрице [9], которой являются частицы ПГХА.

Авторы признательны **Б.А. Касаику** и Е.А. Литманович за помощь в проведении квазиупругого рассеяния лазерного света.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988.
- Santos P.S. Pat. 2322128 GB. 1988.
- Hongxiao T., Kexue H. // Chin. d. Environ. Sci. 2000. V. 21. № 1. P.18.
- Новаков И.А., Быкадоров Н.У., Радченко С.С., Отченашев О.П., Жохова О.К., Отченашев П.И., Кутягин Л.И., Богач Е.В., Мельготин И.М., Ускакч Л.И. Пат. 2174105. Россия. 2001 // Б.И. 2001. № 27.
- Новаков И.А., Быкадоров Н.У., Радченко С.С., Каргин Ю.Н., Мохов В.Ф., Жохова О.К., Пархоменко А.И., Отченашев П.И. Пат. 2083495. Россия. 1997 // Б.И. 1997. № 19.
- Фиалков Ю.Я., Шутько А.П., Мулик И.Я. // Хим. технология. 1973. № 3. С. 58.
- Радченко С.С., Быкадоров Н.У., Новаков И.А., Жохова О.К., Уткина Е.Е., Отченашев О.П., Радченко Ф.С. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 4. С. 529.
- Криворучко О.П., Коломийчук В.Н., Буянов Р.А. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 30. № 2. С. 306.
- Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 562.
- Каргина О.В., Мишустина Л.А., Сошинский А.А., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 3. С. 657.
- Кабанов В. А., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
- Барabanova A. I., Bunz E. B., Gromov B. F. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 4. С. 732.

Formation of Polycomplexes Based on Polyacrylamide and Aluminum Salts

I. A. Novakov*, F. S. Radchenko*, and I. M. Papisov**

*Volgograd State Technical University,
pr. Lenina 28, Volgograd, 400131 Russia

**Moscow State Automobile and Road Technical University,
Leningradskii pr. 64, Moscow, 128829 Russia

Abstract—It was found that the mixing of aqueous solutions of polyacrylamide and aluminum pentahydroxochloride leads to the formation of polycomplexes. Polycomplexes can also be produced through the free-radical polymerization of acrylamide carried out in the presence of aluminum pentahydroxochloride. The kinetics of polymerization was studied under the assumption that the process follows the matrix mechanism.