

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 5, с. 912–915

УДК 541(64+49):547.398.1

### ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИАКРИЛАМИДА И ПОЛИГИДРОКСОХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ<sup>1</sup>

© 2007 г. И. А. Новаков\*, Ф. С. Радченко\*, И. М. Паписов\*\*

\*Волгоградский государственный технический университет  
400066 Волгоград, пр. Ленина, 28

\*\*Московский автомобильно-дорожный институт  
(Государственный технический университет)  
125829 Москва, Ленинградский пр., 64

Поступила в редакцию 28.02.2006 г.  
Принята в печать 18.12.2006 г.

Методами вискозиметрии и турбидиметрии исследовано поведение водных растворов полимер-коллоидных комплексов на основе полиакриламида ( $M \sim 5.2 \times 10^5$ ) и коллоидных частиц полигидроксоксахорида алюминия в зависимости от исходного соотношения компонентов и концентрации низкомолекулярного электролита (NaCl). Высказаны предположения о составе полимер-коллоидных комплексов  $\phi$  (число коллоидных частиц, связанных с одной макромолекулой) в зависимости от соотношения компонентов. При  $\phi > 1$  полимер-коллоидные комплексы приобретают свойства полиэлектролита, а именно отталкивание при перекрытии диффузионных слоев противоионов коллоидных частиц, связанных с полимерной цепью, приводит к разворачиванию макромолекулярных клубков. Соответственно с повышением концентрации низкомолекулярной соли размер клубка уменьшается, и растворимость комплекса понижается. При  $\phi = 1$  концентрация низкомолекулярной соли не влияет на вязкость раствора комплекса и его растворимость.

#### ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие линейных макромолекул полиакриламида (ПАА) с частицами полигидроксоксахорида алюминия (ПГХА) в водных растворах приводит к образованию полимер-коллоидных комплексов (ПКК) [1]. Ранее было показано, что состав образующихся ПКК  $\phi$  ( $\phi$  – число частиц ПГХА, связанных с одной макромолекулой ПАА) зависит от соотношения реагентов  $z$  ( $z$  – отношение молей Al к осново-молиям ПАА в растворе) и для ПАА с  $M = 5.2 \times 10^5$  изменяется в диапа-

зоне  $0.5 \leq z \leq 4.0$  [2]. Однако количественно определить состав  $\phi$  образующихся ПКК на основе полученных данных невозможно, так как концентрация частиц ПГХА в исходном растворе неизвестна. Между тем, вопрос не тривиален, поскольку частицы ПГХА заряжены, и их связывание с нейтральными макромолекулами ПАА может придавать последним свойства, характерные для полиэлектролитов.

В настоящей работе методами турбидиметрии и вискозиметрии были исследованы свойства водных растворов ПКК при разном соотношении его компонентов  $z$  в зависимости от ионной силы раствора с целью установления состава  $\phi$  образующихся ПКК.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Научно-технической программы “Фундаментальные исследования в области естественных и точных наук” (код проекта Е 02-12.7-304).

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

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПГХА получали из алюминиевого сплава по методу [3] в виде водного раствора. Содержание алюминия 12.6 мас. %, атомное отношение Cl : Al = 0.46. ПГХА из водного раствора осаждали в ацетон, отфильтровывали и сушили в вакууме при 60°C до постоянной массы. По данным ДТА и ТГА он соответствовал формуле  $n[\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ .

ПАА синтезировали радикальной полимеризацией акриламида ("Serva", США) в водном растворе (3 мас. %). В качестве инициатора использовали персульфат калия квалификации ч.д.а. (концентрация 0.1 мас. %). Средневязкостная ММ полимера  $5.2 \times 10^5$  ( $[\eta] = 6.8 \times 10^{-4} M^{0.66}$  [4]). Анализ на содержание кислотных групп в ПАА, проведенный методом потенциометрического титрования, показал их отсутствие.

Водные растворы ПКК с различным мольным соотношением реагентов  $z$  готовили смешением водных растворов ПАА и ПГХА таким образом, чтобы концентрация ПАА в них была равной 0.1 г/дл. Перед вискозиметрическими и турбидиметрическими измерениями приготовленные растворы ПКК выдерживали в течение 1 суток при комнатной температуре.

Для изменения ионной силы растворов использовали NaCl квалификации ч.д.а.

Вязкость водных растворов ПАА и ПКК измеряли в вискозиметре Уббелоде ("Canon",  $d_{\text{кан}} = 0.25$  мм) при  $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ .

Турбидиметрическое исследование водных растворов ПКК проводили при помощи турбидиметра ФЭТ в терmostатированной кювете при  $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$ .

Во всех экспериментах использовали бидистиллированную воду.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость удельной вязкости водных растворов ПАА и ПКК с различным соотношением реагентов  $z$  от концентрации NaCl представлена на рис. 1. Концентрация ПАА во всех растворах одинаковая. Полученные экспериментальные данные показывают, что удельная вязкость водных растворов ПАА и ПКК с  $z = 0.5$  с ростом ионной силы одинаковым образом незначительно

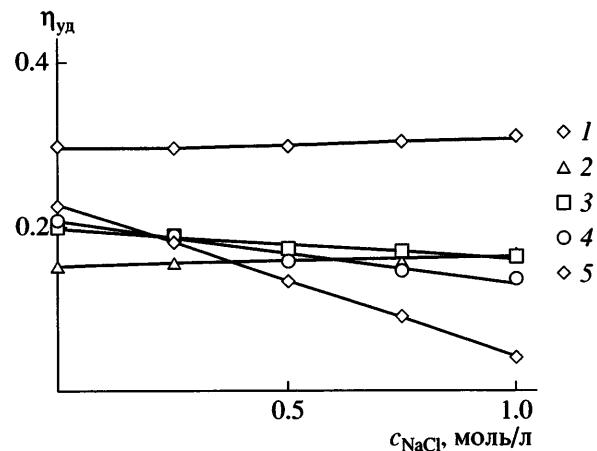
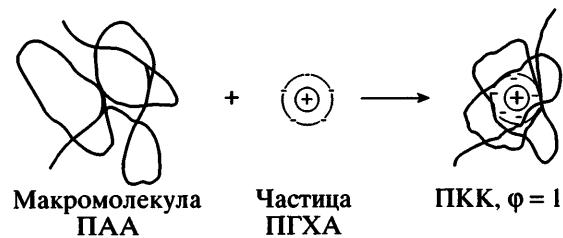


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости водных растворов ПКК и ПАА от концентрации NaCl при  $z = 0$  (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 1.5 (4) и 2.0 (5). [ПАА] = 0.1 г/дл,  $T = 30^\circ\text{C}$ .

увеличивается (прямые 1 и 2). Удельная вязкость водных растворов ПКК с  $z = 1.0, 1.5$  и  $2.0$  с повышением ионной силы уменьшается, причем чем больше  $z$ , тем выше темп падения удельной вязкости (прямые 3–5). Удельная вязкость водных растворов ПКК при нулевой ионной силе меньше, чем удельная вязкость водного раствора ПАА, и с ростом  $z$  увеличивается.

Такой характер полученных зависимостей позволяет предположить, что при  $z = 0.5$  величина  $\phi = 1$ . В данном случае на одной частице ПГХА адсорбируется одна молекула ПАА, что приводит к компактизации макромолекулярного клубка. Это подтверждается более низким значением удельной вязкости ПКК с  $z = 0.5$  по сравнению с ПАА при нулевой концентрации NaCl в растворе (рис. 1). Однако количество свободных участков цепи макромолекулы ПАА, не связанных с частицей ПГХА, достаточно велико. Такие участки образуют петли разного размера. Схема образования ПКК с  $\phi = 1$  приведена ниже.



Изменение ионной силы раствора должно оказывать примерно одинаковое влияние как на мак-

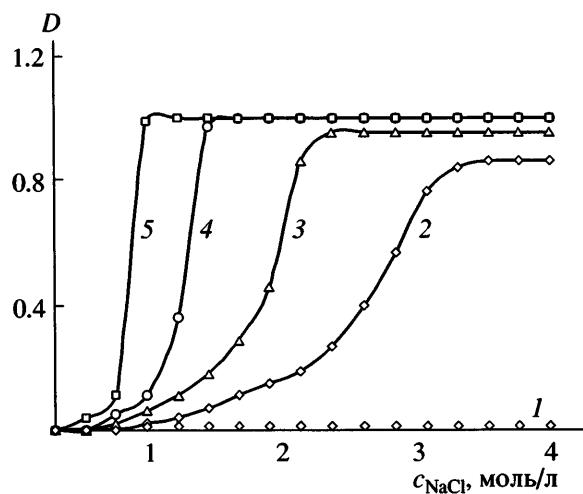
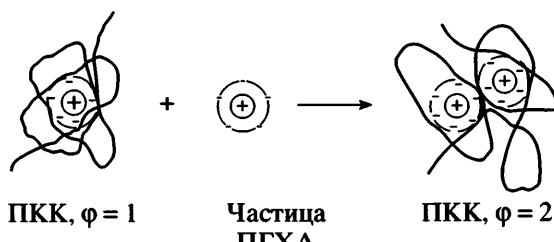


Рис. 2. Зависимость оптической плотности водных растворов ПКК от ионной силы раствора при  $z = 1.5$  (1), 2.0 (2), 4.0 (3), 6.0 (4) и 8.0 (5). [ПАА] = 0.1 г/дл,  $T = 30^\circ\text{C}$ .

ромолекулу ПАА, так и на свободные петли макромолекулы ПАА, связанной в ПКК с одной частицей ПГХА. Именно поэтому удельная вязкость водных растворов ПАА и ПКК с  $z = 0.5$  с ростом ионной силы раствора изменяется одинаковым образом (рис. 1, прямые 1 и 2). Следует отметить, что здесь и далее нами сделано допущение, что при любом  $z$  в состав образующегося ПКК входит только одна макромолекула ПАА, что, в принципе, нуждается в проверке. Увеличение мольного соотношения реагентов в области  $z > 0.5$  сопровождается изменением  $\phi$ , т.е. с одной макромолекулой ПАА связывается все больше коллоидных частиц ПГХА. Это приводит к разворачиванию макромолекулярных клубков вследствие отталкивания частиц ПГХА, возникающего при перекрытии диффузионных слоев противоионов. Схема образования ПКК с  $\phi = 2$  показана ниже.



Последнее подтверждается увеличением удельной вязкости водных растворов ПКК с  $z = 1.0, 1.5$  и 2.0 при нулевой концентрации NaCl (рис. 1).

Увеличение ионной силы раствора для таких ПКК сопровождается уменьшением толщины диффузионных слоев частиц ПГХА, вследствие чего они могут подойти друг к другу на более близкие расстояния, что и подтверждается снижением удельных вязкостей водных растворов ПКК с  $z = 1.0, 1.5$  и 2 (рис. 1, прямые 3–5). Что касается увеличения темпа падения удельной вязкости ПКК с ростом  $z$  при повышении концентрации NaCl, то, по-видимому, это связано с уменьшением количества свободных петель макромолекулы ПАА в ПКК, в результате чего их вклад в удельную вязкость снижается.

Следует отметить, что в работе [2] было проведено исследование зависимости приведенной вязкости водных растворов ПКК с указанными выше  $z$  от их концентрации в бессолевых растворах. При этом было показано отсутствие полиэлектролитного эффекта. Следовательно, при нулевой концентрации NaCl частицы ПГХА, связанные с макромолекулой ПАА, находятся друг от друга на расстоянии, превышающем эффективную толщину их диффузионных слоев.

Дальнейшее увеличение концентрации NaCl водных растворов ПКК с  $z = 0.5, 1.0, 1.5$  и 2.0 привело к интересному результату. Раствор ПКК с  $z = 2.0$  помутнел, в то время как водные растворы ПАА и ПКК с  $z = 0.5, 1.0$  и 1.5 оставались прозрачными. Проведенное турбидиметрическое исследование водных растворов ПКК с  $z = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0$  и ПГХА соответствующих им концентраций показало, что все водные растворы ПГХА и ПКК с  $z < 2$  не мутнеют даже при больших значениях ионной силы раствора ( $c_{\text{NaCl}} = 3.5$  моль/л). Высаливание ПКК из раствора начинается при  $z = 2$  и с ростом  $z$  наблюдается смещение турбидиметрических кривых в область меньших значений концентраций NaCl (рис. 2).

Полученные экспериментальные данные можно объяснить следующими соображениями. Для водных растворов ПГХА ионной силы NaCl недостаточно для коагуляции коллоидных частиц. Для частиц ПГХА, связанных с макромолекулой ПАА, ситуация иная. Они в отличие от свободных коллоидных частиц обладают меньшим числом степеней свободы, поэтому их коагуляция приведет к меньшей потере энтропии, чем в слу-

чае коагуляции свободных частиц ПГХА. Поэтому ионной силы NaCl для частиц ПГХА, связанных с макромолекулой ПАА, может оказаться вполне достаточно для их коагуляции. Ответ на вопрос, почему не высаливаются ПКК с  $z < 2$  и почему при  $2 \leq z \leq 4$  турбидиметрические кривые смещены в сторону меньших ионных сил, по-видимому, связан с тем, что участки макромолекул ПАА, входящие в свободные петли, могут выполнять роль "коллоидной защиты". Увеличение количества частиц ПГХА, связанных с макромолекулой, приводит к уменьшению числа таких петель, принадлежащих индивидуальной коллоидной частице, тем самым снижая защиту частиц от коагуляции.

Смещение турбидиметрических кривых в область меньших ионных сил для ПКК с  $z > 4$  (в работе [2] было показано, что в бессолевых растворах при  $z = 4$  состав ПКК  $\varphi$  максимален, и дальнейшее увеличение  $z$  не приводит к изменению состава  $\varphi$  ПКК), вероятно, связано с тем, что уменьшение диффузионных слоев коллоидных частиц ПГХА, обусловленное повышением ион-

ной силы раствора, позволяет свободным частицам ПГХА подойти к макромолекулам ПКК на более близкие расстояния и образовать связи со свободными звенями макромолекулы ПАА, имеющимися в петлях. В результате должно увеличиться значение  $\varphi$ . Проведенное турбидиметрическое исследование также показало, что возрастание ионной силы растворов ПКК различного состава  $\varphi$  не сопровождается диспропорционированием частиц ПГХА по макромолекулам ПКК.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Новаков И.А., Радченко Ф.С., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1340.
- Новаков И.А., Радченко Ф.С., Пастухов А.С., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 1. С. 73.
- 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 // Б. И. 1997. № 19.
- Микова О.Б., Громов В.Ф., Телешов Э.Н. // Пласт. массы. 1986. № 8. С. 10.

## A Study of the Composition of Polyacrylamide–Polyaluminum Chloride Polymer–Colloid Complexes

I. A. Novakov<sup>a</sup>, F. S. Radchenko<sup>a</sup>, and I. M. Papisov<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Volgograd State Technical University,  
pr. Lenina 28, Volgograd, 400066 Russia

<sup>b</sup> Moscow Automobile and Road Technical University,  
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125829 Russia

e-mail: rector@vstu.ru

**Abstract**—The behavior of aqueous solutions of polymer–colloid complexes based on polyacrylamide ( $M \sim 5.2 \times 10^5$ ) and colloid particles of polyaluminum chloride was studied depending on the initial component ratio and the concentration of a low-molecular-mass electrolyte (NaCl) by means of viscometry and turbidimetry. It was suggested that the composition of polymer–colloid complexes  $\varphi$  (the number of colloid particles attached to one macromolecule) depends on the component ratio. At  $\varphi > 1$ , the polymer–colloid complexes take on the polyelectrolyte properties, namely, repulsion in the case of overlap of the diffuse layers of counterions of colloid particles bound to the polymer chain leads to unfolding of macromolecular coils. Correspondingly, as the concentration of a low-molecular-mass salt increases, the coil size diminishes and the solubility of the complex drops. At  $\varphi = 1$ , the concentration of low-molecular-mass salt has no effect on the solubility of the complex and the viscosity of its solution.