

## ФЛОКУЛЯЦИЯ ЛАТЕКСА НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА СОПОЛИМЕРАМИ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

А. Я. Тесленко, А. А. Баран, О. Д. Куриленко, И. М. Соломенцева

Высокомолекулярные флокулянты находят все более широкое применение в различных отраслях современной технологии [1—6]. Наиболее эффективными флокулянтами являются полиэлектролиты, заряженные противоположно частицам дисперсной фазы. Однако механизм их флокулирующего действия изучен недостаточно, что затрудняет их использование для направленного регулирования устойчивости дисперсий.

В данной работе изучены закономерности флокуляции латекса натурального каучука (НК) новым классом синтезированных катиоактивных полимеров и проведено сравнение флокулирующего действия данных полиэлектролитов и промышленных отечественных и зарубежных образцов. Используемый латекс НК с радиусом частиц 200—500 нм и электрокинетическим потенциалом частиц, равным 50 мВ (по Смолюховскому), не только представляет собой удобную для исследований систему, но также может служить коллоидно-химической моделью биологической дисперсии *E. coli*, что позволяет использовать полученные результаты и для разделения фаз в биологических системах.

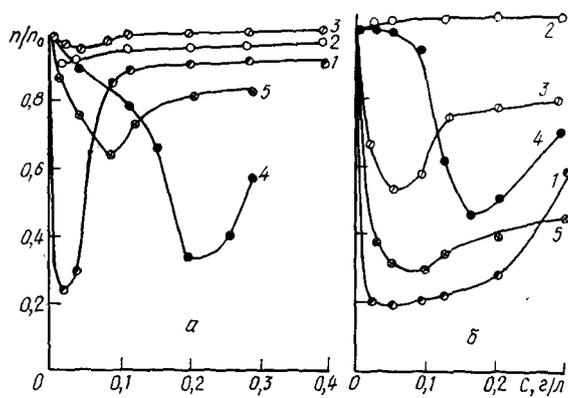
Таблица 1  
Характеристика применяемых флокулянтов

Номер образца	Флокулянт	Весовое соотношение компонентов в сополимерах	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$M \cdot 10^{-3}$
1	ДМАЭ	—	1,72	350
2	ДЭАЭ	—	1,70	347
3	ДЭАЭ/АА	90/10	1,80	380
4	ДЭАЭ/АА	80/20	1,40	290
5	ДЭАЭ/АА	70/30	1,48	302
6	ДЭАЭ/АА	60/40	1,60	336
7	ДЭАЭ/АА	50/50	3,45	833
8	ДЭАЭ/АА	10/90	0,70	112
9	ДЭАЭ/АК	79/21	1,95	440
10	ДЭАЭ/АК	71/29	1,90	410
11	ДЭАЭ/АК	61/39	1,35	295
12	ДЭАЭ/Н-ВП	75/25	1,40	307
13	ДЭАЭ/Н-ВП	50/50	2,20	675
14	ДЭАЭ/Н-ВП	24/76	1,49	329
15	ДЭАЭ/Н-ВП	10/90	0,85	238
16	ПЭО	—	12,30	2600
17	ПВС	—	0,54	41
18	Wisprofloc	—	—	—
19	Flocnit	—	—	—

В качестве флокулянтов были использованы гибкоцепные полиэлектролиты — гомополимеры диэтиламиноэтилметакрилат (ДЭАЭ) и диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭ), а также их сополимеры с акриламидом (ДЭАЭ/АА), акриловой кислотой (ДЭАЭ/АК) и винилпирролидоном (ДЭАЭ/Н-ВП), синтезированных по ВНИИ особо чистых биопрепаратов (Ленинград) и исследованные по методикам [7]. Для сравнения были взяты также промышленные образцы неионогенных полимеров — полиэтиленоксида (ПЭО) и поливинилового спирта (ПВС), а также импортные флокулянты wisprofloc и flocnit.

Характеристические вязкости  $[\eta]$  и средневязкостные молекулярные массы  $[M]$  синтезированных и промышленных образцов приведены в табл. 1. Значения  $M$  рассчитывали на основании данных об  $[\eta]$  в водной среде (для незаряженных полимеров) и в 0,1 М растворе NaCl (для полиэлектролитов) по формулам Марка-Куна—Хоувинка [8]. Для вычисления молекулярных масс синтезированных полиэлектролитов воспользовались константами  $K$  и  $\alpha$ , приведенными в [9].

Об эффективности флокуляции судили по отношению оптической плотности сфлуктурированной дисперсии ( $n$ ) к таковой для исходной системы ( $n_0$ ). Концентрация латекса во всех случаях составляла 1 г/л, а время контакта полиэлектролита с частицами, по истечении которого определяли  $n$ , было равно 24 ч. Дисперсионной



Зависимость относительной оптической плотности дисперсии НК в водной (а) и минеральной питательной (б) средах от содержания в системе полимеров: 1 — ДМАЭ; 2 — ДЭАЭ; 3 — ДЭАЭ/АА (№ 5); 4 — ДЭАЭ/АК (№ 10); 5 — ПВС.

средой служила вода либо раствор, воспроизводящий состав минеральной питательной среды (МПС)\*. Оптическую плотность коллоидных систем определяли на фотоэлектроколориметре-нефелометре ФЭК-56М. Электрофоретическую подвижность частиц измеряли методом подвижной границы в ячейке, описанной в [10].

На рисунке представлены зависимости относительной оптической плотности дисперсии НК (в воде и МПС соответственно) от концентрации добавленного полимера. Такие же экстремальные зависимости (с большей или меньшей глубиной минимума) были получены и для других образцов. Эти кривые показывают, что по мере увеличения содержания ВМС в системе сначала происходит ее флокуляция, охватывающая в зависимости от молекулярной массы и заряда макроиона определенный интервал концентрации реагента в дисперсии, а затем начинается стабилизация системы, что приводит к росту  $n/n_0$ . Эффективность флокуляции характеризуется по меньшей мере тремя параметрами: глубиной минимума на кривых  $n/n_0(c)$  (она свидетельствует о степени осветления дисперсии за данный промежуток времени), минимальной концентрацией полимера  $C_{\text{мин}}$ , вызывающей максимальную флокуляцию, и протяженностью области дестабилизации (чем больше интервал концентраций полимера, в котором происходит интенсивная флокуляция, тем легче управлять этим процессом и тем меньше опасность ухудшения агрегации частиц при незначительном отклонении от оптимальной концентрации полимера). Поэтому хорошими флокулянтами следует считать высокомолекулярные вещества, удовлетворяющие всем трем перечисленным требованиям: максимальной очистке системы от дисперсных частиц, минимальному расходу реагента и обеспечению достаточно большой протяженности области флокуляции.

Сопоставление рисунков а и б приводит к выводу о некоторой корреляции между флокулирующим действием полимеров в водной и минеральной питательной средах (для большинства образцов ПЭ значения оптимальных флокулирующих концентраций в воде и МПС близки). В то же время почти во всех случаях в присутствии электролитов область флокуляции имеет большую протяженность, а иногда наблюдается и лучшее осветление системы (ср. кривые 1, 3 и 5). Лишь

\* Состав минеральной питательной среды:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ —0,1,  $\text{MgSO}_4$ —0,013,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ —0,3,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ —0,6, глюкоза — 0,5 %.

Таблица 2

## Основные параметры, характеризующие процесс флокуляции

Номер образца	Флокулянт	Водная среда			Минеральная питательная среда		
		С <sub>нач</sub> г/л	С <sub>кон</sub> г/л	( $n/n_0$ ) <sub>мин</sub>	С <sub>нач</sub> г/л	С <sub>кон</sub> г/л	( $n/n_0$ ) <sub>мин</sub>
1	ДМАЭ	1,0 · 10 <sup>-2</sup>	4,0 · 10 <sup>-2</sup>	0,92	1,6 · 10 <sup>-2</sup>	—	—
2	ДЭАЭ	1,0 · 10 <sup>-2</sup>	8,0 · 10 <sup>-2</sup>	0,25	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	3,0 · 10 <sup>-1</sup>	0,20
3	ДЭАЭ/АА	1,2 · 10 <sup>-2</sup>	1,2 · 10 <sup>-1</sup>	0,85	4,0 · 10 <sup>-2</sup>	3,0 · 10 <sup>-1</sup>	0,40
4	ДЭАЭ/АА	1,5 · 10 <sup>-2</sup>	1,0 · 10 <sup>-1</sup>	0,60	4,0 · 10 <sup>-2</sup>	4,0 · 10 <sup>-1</sup>	0,40
5	ДЭАЭ/АА	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	6,0 · 10 <sup>-2</sup>	0,95	2,8 · 10 <sup>-2</sup>	1,2 · 10 <sup>-1</sup>	0,50
6	ДЭАЭ/АА	1,2 · 10 <sup>-2</sup>	8,0 · 10 <sup>-2</sup>	0,90	4,0 · 10 <sup>-2</sup>	3,0 · 10 <sup>-1</sup>	0,80
7	ДЭАЭ/АА	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	1,6 · 10 <sup>-1</sup>	0,35	4,0 · 10 <sup>-2</sup>	2,4 · 10 <sup>-1</sup>	0,28
8	ДЭАЭ/АА	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	4,0 · 10 <sup>-2</sup>	0,95	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	2,2 · 10 <sup>-1</sup>	0,75
9	ДЭАЭ/АК	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	8,0 · 10 <sup>-2</sup>	0,63	3,6 · 10 <sup>-1</sup>	—	—
10	ДЭАЭ/АК	4,0 · 10 <sup>-2</sup>	3,2 · 10 <sup>-1</sup>	0,35	2,0 · 10 <sup>-1</sup>	2,8 · 10 <sup>-1</sup>	0,45
11	ДЭАЭ/АК	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	3,0 · 10 <sup>-1</sup>	0,30	1,6 · 10 <sup>-1</sup>	1,6 · 10 <sup>-1</sup>	0,40
13	ДЭАЭ/Н-ВП	4,2 · 10 <sup>-3</sup>	1,6 · 10 <sup>-1</sup>	0,40	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	—	—
14	ДЭАЭ/Н-ВП	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	3,0 · 10 <sup>-1</sup>	0,90	1,2 · 10 <sup>-1</sup>	8,2 · 10 <sup>-1</sup>	0,95
15	ДЭАЭ/Н-ВП	8,0 · 10 <sup>-3</sup>	1,2 · 10 <sup>-1</sup>	0,70	2,1 · 10 <sup>-2</sup>	3,0 · 10 <sup>-1</sup>	0,90
16	ПЭО	5,0 · 10 <sup>-2</sup>	7,0 · 10 <sup>-1</sup>	0,64	2,0 · 10 <sup>-1</sup>	—	—
17	ПВС	1,0 · 10 <sup>-1</sup>	6,4 · 10 <sup>-1</sup>	0,50	3,0 · 10 <sup>-1</sup>	—	—
18	Wisproflor	4,4 · 10 <sup>-2</sup>	3,2 · 10 <sup>-1</sup>	0,70	1,2 · 10 <sup>-1</sup>	—	—
19	Flocnit	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	2,1 · 10 <sup>-1</sup>	0,65	8,0 · 10 <sup>-2</sup>	4,2 · 10 <sup>-1</sup>	0,25

\* При ( $n/n_0$ )<sub>мин</sub>

флокулирующее действие гомополимера ДМАЭ, чрезвычайно слабое в водной среде, еще более ухудшается при переходе к минеральной питательной среде.

Для объяснения указанных эффектов следует учесть, что электролиты минеральной питательной среды изменяют различные характеристики полимерсодержащих дисперсий: снижают электрокинетический потенциал частиц, приводят к экранировке заряда полиэлектролитов, сопровождающейся уменьшением размеров макроионов. Это, с одной стороны, снижает сродство полимера к поверхности, а с другой — приводит к возможности размещения на ней большего количества макромолекулярных клубков. Поскольку природа исследованных макромолекул неодинакова, указанные факторы будут изменяться в различной мере. Все же в большинстве случаев наблюдается тенденция как к смещению нисходящей ветви кривой  $n/n_0(c)$  влево (вследствие уменьшения электростатического отталкивания между частицами), так и к отодвиганию ее восходящей ветви в сторону больших концентраций ПЭ (которые необходимы для стабилизации электролитсодержащих дисперсий).

Для сопоставления флокулирующего действия различных полимеров в табл. 2 сведены основные параметры, характеризующие эффективность флокуляции латекса НК исследованными высокомолекулярными веществами ( $C_{нач}$ ,  $C_{кон}$  — концентрации полимера, соответствующие области начала и конца флокуляции). На основании полученных данных можно сделать следующие выводы. Среди синтезированных полиэлектролитов имеются образцы, являющиеся эффективными флокулянтами латекса, превосходящими по своему действию выпускаемые в СССР неионогенные вещества — поливиниловый спирт и полиэтиленоксид, а также ряд импортных препаратов. По флокулирующему действию в водной среде, характеризуемому максимальным уменьшением относительной оптической плотности суспензии, испытанные вещества располагаются в примерный ряд: ДЭАЭ > ДЭАЭ/АК (№ 11) > ДЭАЭ/АК (№ 10) > ДЭАЭ/АА (№ 7) > ДЭАЭ/Н-ВП (№ 13) > floccinit (№ 19) > ДЭАЭ/АА (№ 4) > ДЭАЭ/АК (№ 9) > wisprofloc > ПВС > ПЭО > ДЭАЭ/Н-ВП (№ 15). Остальные полиэлектролиты являются очень слабыми флокулянтами. В минеральной питательной среде наиболее эффективными флокулянтами являются ДЭАЭ > ПВС > ДЭАЭ/АА (№ 7) > ДЭАЭ/АА (№ 4) > ДЭАЭ/АА (№ 3) > ДЭАЭ/АК (№ 11) > ДЭАЭ/АК (№ 10).

Как видно, самым эффективным флокулянтом и в водной, и в минеральной питательной средах явился гомополимер ДЭАЭ, действие которого в несколько раз превышает таковое для другого синтезированного гомополимера — ДМАЭ. Введение в полимерную цепь сомономеров — акриламида, N-винилпирролидона или акриловой кислоты — почти во всех случаях ухудшает флокулирующую активность исходного полиэлектролита: увеличивается  $n/n_0$  при одновременном росте дозы реагента, приводящей к максимальному осветлению дисперсии. Сравнение рядов эффективности флокулянтов в водной и минеральной питательной средах приводит к выводу об их существенном различии и в связи с этим о невозможности предсказания флокулирующего действия ПЭ в водно-солевой среде на основании данных, полученных для водных дисперсий. Большинство полимеров имеют молекулярные массы, близкие к гомополимеру ДЭАЭ (см. табл. 1). Поэтому основное различие между ними будет обусловлено, вероятно, их электрическими характеристиками. Наиболее сильно должен снижаться заряд цепи ДЭАЭ с увеличением количества привитой к ней АК, несущей отрицательный заряд. В несколько меньшей степени, но в том же направлении будут изменять положительный заряд ДЭАЭ неионогенный N-винилпирролидон и слабोकатионный акриламид. Однако непосредственной связи между величинами зарядов макроионов и их флокулирующей активностью не наблюдается, хотя имеются некоторые исключения, например, для сополимеров ДЭАЭ/АА.

В то же время наиболее высокомолекулярные образцы — ДЭАЭ/АА (№ 7) и ДЭАЭ/Н-ВП (№ 13) оказывают более сильное агрегирующее воздействие на латекс, чем образцы с близким зарядом, но меньшей молекулярной массой (см. табл. 2, а также ряд эффективности флокулянтов). По-видимому, механизм флокуляции данной системы сложный: он определяется уменьшением электростатического отталкивания между частицами при адсорбции на их поверхности противоположно заряженных макроионов, а также образованием полимерных мостиков между частицами, приводящим к флокуляции. Вероятно, для сильно заряженных макромолекул доминирует первый механизм, в случае высокомолекулярных образцов — второй. Полученные результаты подтверждают раздвигаемые нами представления [11—13] о соотношении различных механизмов флокуляции дисперсных систем полимерами в зависимости от их геометрических и электрических параметров.

1. Кузькин С. Д., Небера В. П. Синтетические флокулянты в процессах обезвоживания.— М.: Наука, 1963.— 265 с.
2. Вейцер Ю. И., Минц Д. М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды.— М.: Стройиздат, 1975.— 189 с.
3. Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами.— М.: Наука, 1977.— 355 с.
4. Hebert T. T. Precipitation of plant viruses by polyethylene glycol.— *Phitopatology*, 1963, 53, p. 362—369.
5. Venekamp J. H., Mosch W. H. Purification of potato virus X, potato virus Y, tobacco mosaic virus by chromatography on cellulose columns with polyethylene glycol-containing solutions as solvents.— *Virology*, 1964, 22, p. 503—517.
6. Тихоненко Т. И. Методические основы биохимии вирусов.— М.: Медицина, 1973.— 384 с.
7. Аскарлов М. А., Джалилов А. С. Синтез ионогенных полимеров.— Ташкент: ФАН, 1978.— 159 с.
8. Справочник по химии полимеров / Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский.— Киев: Наук. думка, 1971.— 536 с.
9. Водорастворимые полиэлектролиты на основе  $\beta$ -аминоэфиров метакриловой кислоты / Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, Н. И. Скрипченко, И. Г. Страховский.— *Высокомолекуляр. соединения. А*, 1971, 13, № 9, с. 2139—2143.
10. Стабилизация гидрофобных золь добавками водорастворимых полимеров. 1. Изучение адсорбции поливинилового спирта и структуры адсорбционного слоя на частицах сульфида сурьмы / А. А. Баран, И. И. Кочерга, И. М. Соломенцева, О. Д. Курilenko.— *Коллоид. журн.*, 1976, 38, № 1, с. 16—24.
11. Флокуляция отрицательного золь иодистого серебра добавками катионных полиэлектролитов / А. А. Баран, Н. К. Тусупбаев, И. М. Соломенцева и др.— *Коллоид. журн.*, 1980, 42, № 1, с. 11—18.
12. Исследование флокуляции полистирольного латекса катионными полиэлектролитами методом поточной ультрамикроскопии / И. М. Соломенцева, Н. К. Тусупбаев, А. А. Баран, Қ. Б. Мусабеков.— *Укр. хим. журн.*, 1980, 46, № 9, с. 928—932.
13. Изучение кинетики и механизма флокуляции золь оксида железа анионными полиэлектролитами / И. М. Соломенцева, А. А. Баран, В. В. Шамкин и др.— *Химия и технология воды*, 1980, 2, № 4, с. 333—336.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила  
21 апреля 1982 г.