

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФЛОКУЛЯЦИИ ЛАТЕКСА КАТИОННЫМ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОМ

© 2000 г. В. Н. Вережников, Т. Н. Пояркова, С. С. Никулин, Н. А. Курбатова

Воронежский государственный университет

394693 Воронеж, Университетская пл., 1

Поступила в редакцию 03.09.98 г.

Изучена зависимость доли осажденного полимера (ϕ) от концентрации катионного полиэлектролита ($C_{ПЭ}$) поли-*N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмонийхлорида в процессе флокуляции полистирольного латекса при различном содержании дисперсной фазы ($C_{д.ф.}$). Показано, что при малых значениях $C_{д.ф.}$ кривые $\phi-C_{ПЭ}$ имеют максимум (оптимум) флокуляции, однако при повышении $C_{д.ф.}$ они утрачивают ветвь рестабилизации, так что первоначальный рост ϕ с увеличением $C_{ПЭ}$ завершается достижением практически постоянного предельного значения. Чем меньше средняя молекулярная масса ПЭ, тем до более высокого значения $C_{д.ф.}$ сохраняется оптимум флокуляции. Обнаруженное явление объяснено с учетом представлений о роли процесса релаксации в адсорбционных слоях ПЭ на поверхности латексных частиц, в результате которого макромолекулы ПЭ утрачивают способность к захвату частиц по механизму мостикообразования.

Процесс флокуляции латексов катионными полиэлектролитами (ПЭ) представляет значительный интерес как один из перспективных методов бессолевого выделения эмульсионных каучуков [1]. Метод привлекателен малым расходом реагента (на два порядка меньше, чем в случае распространенного промышленного коагулянта – хлорида натрия), а также почти полным связыванием ПЭ полимером без ухудшения свойств целевого продукта. Это обеспечивает экологические и экономические преимущества перед существующей технологией.

Механизм и кинетику флокуляции отрицательно заряженных золь (суспензий) катионными ПЭ изучали в ряде работ [2–6], в которых установлены основные факторы, определяющие относительную роль нейтрализационного и мостичного механизма дестабилизации [7]. Однако эти исследования проводили, как правило, на модельных сильно разбавленных системах. Между тем существенная особенность процессов выделения каучуков флокуляцией (в отличие от других приложений этого метода – очистки природных и сточных вод, осветления суспензий, концентрирования биocolлоидов и др.) заключается в значительном (до 10 мас. %) содержании дисперсной фазы в реакционной системе [8, 9]. Влияние концентрации дисперсной фазы ($C_{д.ф.}$) на закономерности и механизм флокуляции изучено недостаточно. Известно [7, 10], что для разбавленных дисперсий количество полимера, вызывающее максимальную флокуляцию, прямо про-

порционально концентрации твердой фазы, что указывает на полное поглощение частицами всего введенного в дисперсию флокулянта. Однако в концентрированных системах эта закономерность, как правило, не соблюдается. Так, в работе [4] найдено, что при флокуляции полистирольного латекса поли-2-метил-5-винилпиридинийхлоридом флокулирующая концентрация полимера растет не прямопропорционально $C_{д.ф.}$, а гораздо медленнее (лишь в 10 раз при увеличении $C_{д.ф.}$ от 0.01 до 1 г/л). Авторы [4] предположили поэтому, что связывание первичных частиц в разбавленных и концентрированных дисперсиях происходит несколько отличным способом, а относительное количество макромолекул в агрегатах уменьшается с ростом $C_{д.ф.}$

В данной работе ставилась задача выявить характер зависимости эффективности флокулирующего действия катионного ПЭ от его концентрации в латексе в области значений $C_{д.ф.}$ близких к реальным условиям процесса выделения полимеров методом флокуляции, и оценить относительную роль различных механизмов дестабилизации дисперсии в этих условиях.

Объектом исследования служил латекс полистирола, синтезированный в лаборатории (эмульгатор – тетрадецилсульфат натрия (ТДС), 4 мас. ч. на 100 мас. ч. мономера, инициатор – персульфат калия). Образцы с различной степенью адсорбционной насыщенности (P_s) готовили путем введения в латекс дополнительных количеств эмульгатора. Адсорбционную насыщенность исходного

Таблица 1. Характеристика образцов латекса

Номер образца	Массовая доля полимера, %	Концентрация ТДС, ммоль/л	P_i , %	σ , мДж/м ²	Средний радиус частиц, мм
1	28.5	27.2	47	68.2	38
2	14.3	42.8	73	54.8	38
3	14.3	58.6	100	48.6	38

образца определяли методом адсорбционного титрования, средний размер частиц – методом светорассеивания [11].

Характеристика образцов латекса приведена в табл. 1.

В качестве флокулирующих агентов использовали фракции поли-*N,N*-диметил-*N,N*-диаллил-аммонийхлорида (ПДМДААХ), выделенные из промышленного образца дробным осаждением из водного раствора ацетоном. Среднюю молекулярную массу фракций M_V определяли вискозиметрическим методом (значения констант Марка–Хувинка: $K = 1.12 \times 10^{-4}$; $\alpha = 0.82$ [12]).

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли с помощью вискозиметра Оствальда в 0.1 М растворе NaCl для подавления эффекта полиэлектролитного набухания. Использовали три фракции, имеющие значения $[\eta] = 1.34; 0.88$ и 0.42 дл/г, что соответствует средним значениям молекулярных масс $9.4 \times 10^4; 5.6 \times 10^4$ и 2.3×10^4 . Электрофоретические измерения проводили методом макроэлектрофореза [11]. В качестве контактной жидкости использовали водный раствор ТДС с той же электропроводностью, что и латекс. Величину ξ -потенциала рассчитывали по уравнению Гельмгольца–Смолуховского.

Эффективность флокулирующего действия ПЭ оценивали по относительному количеству осажденного полимера (ϕ , %) в расчете на его общую массу в исследуемом образце.

На рис. 1 представлены типичные зависимости ϕ и ξ -потенциала частиц латекса от концентрации полиэлектролита ($C_{ПЭ}$) при различной концентрации дисперсной фазы в флокулируемой системе.

В случае разбавленной дисперсии ($C_{д.ф.} = 2$ г/л, рис. 1а) кривые $\phi-C_{ПЭ}$ имеют максимум – оптимум флокуляции, характерный для процессов флокуляции зелей (суспензий) как заряженными, так и незаряженными полимерами [7]. Однако при увеличении $C_{д.ф.}$ до 10 г/л (рис. 1б) для более высокомолекулярных образцов ПЭ ($M_V = 9.4 \times 10^4$ и 5.6×10^4) наблюдается исчезновение максимума. На кривых флокуляции сохраняется участок первоначального быстрого роста эффективности флокуляции с увеличением $C_{ПЭ}$, после чего величина ϕ достигает практически постоянного значения. Для фракции ПЭ с наименьшей молекулярной массой оптимум флокуляции сохраняется. Од-

нако он исчезает и для этой фракции при дальнейшем увеличении $C_{д.ф.}$. При $C_{д.ф.} = 25$ г/л (рис. 1в) во всем исследованном интервале молекулярных масс ПЭ оптимум флокуляции не обнаруживается.

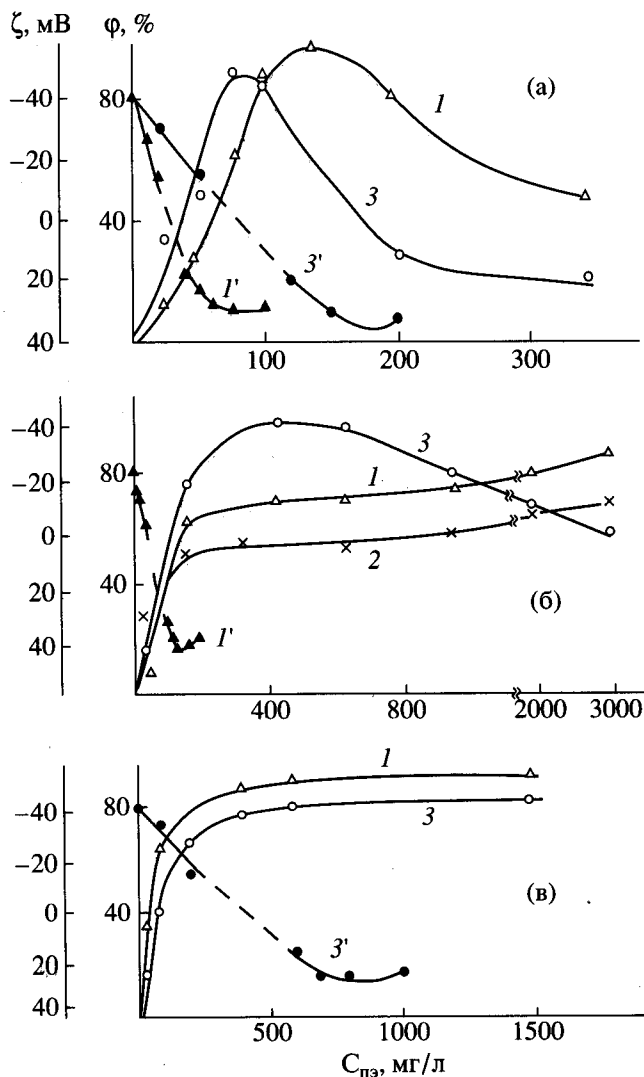


Рис. 1. Зависимости доли осажденного полимера ϕ (1–3) и ξ -потенциала латекса (1'–3') от концентрации ПДМДААХ. Концентрация дисперсной фазы в латексе ($C_{д.ф.}$), г/л: а) 2; б) 10; в) 25. Средняя молекулярная масса полиэлектролита ($M \times 10^4$): 1, 1' – 9.43; 2 – 5.63; 3, 3' – 2.28.

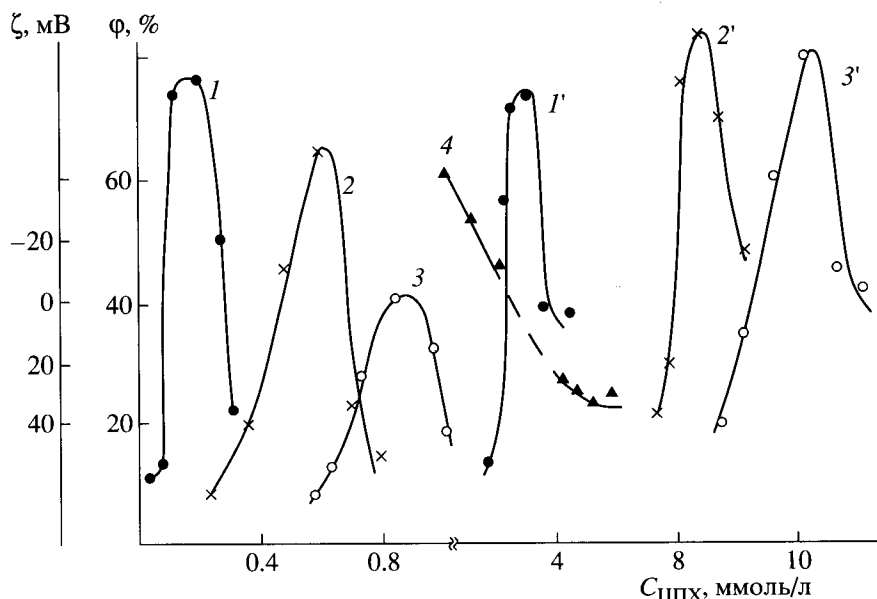


Рис. 2. Зависимости доли осажжденного полимера (1-3, 1'-3') и ζ -потенциала частиц латекса (4) от концентрации ЦПХ. Концентрация дисперсной фазы ($C_{д.ф.}$): 1-3 - 2 г/л, 1'-3' - 25 г/л. Степень адсорбционной насыщенности латекса, %: 1, 1' - 47; 2, 2' - 73; 3, 3' - 100.

Таким образом, наблюдается определенная закономерность в изменении характера кривых $\phi - C_{ПЭ}$: чем меньше молекулярная масса полиэлектролита, тем до более высокой концентрации дисперсной фазы сохраняется оптимум флокуляции. В связи с этим можно предположить, что в предельном случае низкомолекулярного ("мономерного") катионного реагента оптимум флокуляции должен наблюдаться вне зависимости от содержания полимера в латексе. В качестве такого реагента испытан цетилпиридинийхлорид (ЦПХ). Действительно (рис. 2), во всем исследованном интервале значений $C_{д.ф.}$ кривые флокуляции имеют резкий максимум, который монотонно смещается в сторону больших $C_{ЦПХ}$ при увеличении степени адсорбционной насыщенности латекса. Отсюда можно заключить, что наблюдаемая для образцов ПДМДААХ трансформация кривых $\phi - C_{ПЭ}$ с увеличением концентрации дисперсной фазы в латексе связана с полимерной природой флокулянта.

Обычно оптимум флокуляции при действии ПЭ на дисперсии с противоположным зарядом частиц рассматривается как результат наложения двух процессов - дестабилизации за счет нейтрализации поверхностного заряда частиц и действия мостичного механизма их связывания с последующей стабилизацией (рестабиллизацией) вследствие перезарядки поверхности, а также образования полимолекулярного адсорбционного слоя гидрофильного полимера на поверхности частиц [4, 5]. При этом предполагается, что концентрация ПЭ, при которой наблюдается экстремум на кривых

флокуляции, отвечает полной нейтрализации поверхностного заряда [5]. Между тем, как следует из рис. 1, это не всегда так. Подобное совпадение обнаруживается лишь для наиболее низкомолекулярной фракции ($M = 2.3 \times 10^4$), а также для "мономерного" коагулянта ЦПХ (см. рис. 2). Для более высокомолекулярных фракций ($M = 9.4 \times 10^4$ и 5.6×10^4) концентрация ПЭ, отвечающая максимуму флокуляции (или же достижению примерно постоянного предельного значения ϕ) значительно превышает концентрацию в изоэлектрической точке (ИЭТ). Ее находили приближенно путем интерполяции кривых $\xi - C_{ПЭ}$ на значении $\xi = 0$.

Таким образом, в этом случае в некоторой зоне концентраций ПЭ выше изоэлектрической точки продолжается нарастание эффективности осаждения вопреки усилению электростатического фактора устойчивости перезаряженного золь. Это свидетельствует о доминировании в данном случае мостичного механизма связывания частиц и незначительной роли нейтрализационного фактора, что согласуется с выводами работы [4].

Располагая данными о содержании ПАВ - стабилизатора в латексе, мы рассчитали, при каком соотношении (γ) катионных групп ПЭ и анионов ТДС на поверхности латексных частиц достигается нейтрализация поверхностного заряда и оптимальная флокулирующая концентрация (ОФК):

$$\gamma = n \frac{C_{ПЭ}}{C_{ПАВ}},$$

где n - количество катионных групп, содержащихся в 1 г ПДМДААХ (в предположении их пол-

ной диссоциации), моль N^+ /г ПЭ. Величину n находили как значение обратное молекулярной массе элементарного звена ПДМДААХ. Величина $C_{ПАВ}$ обозначает концентрацию ТДС в латексе, моль/л. Полученные величины представлены в табл. 2. Видно, что для высокомолекулярной фракции ПДМДААХ снижение ξ -потенциала до нуля наблюдается при $\gamma = 1$, тогда как для достижения оптимума флокуляции требуется некоторый избыток ПЭ ($\gamma = 4.2$). Это можно объяснить тем, что часть макрокатионов вследствие связывания анионов ПАВ переходит в нерастворимую форму, и они не могут участвовать в процессах мостикообразования.

Для низкомолекулярной фракции, как нами уже отмечалось, характерно совпадение ОФК и изоэлектрической точки, однако в разбавленном латексе ($C_{д.ф.} = 2$ г/л) величина γ равна 2.5–2.6. По-видимому, низкомолекулярный полимер обладает малой адсорбционной способностью [13], и значительная его часть остается в водной фазе латекса. Повышение концентрации дисперсной фазы на порядок (до 25 г/л) и соответствующее увеличение адсорбирующей поверхности обеспечивает более полное “извлечение” макромолекул из дисперсионной среды и снижение γ до значений, близких к единице. В случае ЦПХ, как и следовало ожидать, величина ОФК растет прямо пропорционально концентрации эмульгатора в латексе (рис. 3) при увеличении $C_{д.ф.}$, а также – степени адсорбционной насыщенности латекса. Угол наклона соответствующей прямой равен единице.

Обнаруженное нами явление исчезновения максимума на кривых флокуляции при увеличении $C_{д.ф.}$ может быть объяснено в соответствии с развитой в работе [14] новой кинетической моделью мостичной коагуляции, учитывающей роль релаксационных процессов в адсорбционных слоях полимеров. В основе этой модели лежат представления о “сглаживании” полимерных молекул

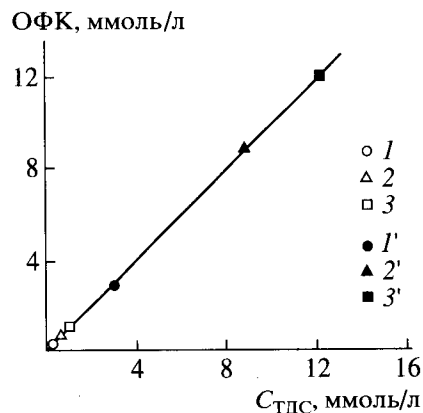


Рис. 3. Зависимость оптимальной флокулирующей концентрации ЦПХ от концентрации эмульгатора в латексе. $C_{д.ф.}$, 1–3 – 2 г/л; 1'–3' – 25 г/л. Степень адсорбционной насыщенности, % – 47 (1, 1'), 73 (2, 2'), 100 (3, 3').

со временем в результате чего уменьшается длина простирающихся в объем раствора “хвостов” и “петель”, за счет которых осуществляется адсорбционный захват соседних частиц. Этот процесс приводит к утрате способности к мостикообразованию и способствует формированию плотного адсорбционного слоя полимера, обладающего стабилизирующим действием.

С увеличением $C_{д.ф.}$ уменьшается среднее расстояние между частицами, возрастает частота их столкновения, что препятствует развитию релаксационных процессов в адсорбционных слоях и, напротив, способствует проявлению эффекта мостикообразования. При определенной концентрации дисперсной фазы это приводит к подавлению эффекта рестабилизации золя, и степень флокуляции достигает предельного значения, практически не меняющегося с дальнейшим увеличением концентрации флокулянта.

Таблица 2. Соотношение катионных групп ПДМДААХ и анионов ТДС в латексе в изоэлектрической точке и в оптимуме флокуляции

Концентрация полимера в латексе, г/л	Средняя молекулярная масса ПДМДААХ $M \times 10^{-4}$	$C_{пэ}$, г/л		$C_{ПАВ}$, ммоль/л	γ
		ОФК	в ИЭТ		
2	9.4	0.130		0.19	4.2
			0.027	0.19	0.9
				0.19	2.6
10	2.3	0.085	0.080	0.19	2.5
				0.95	2.6
			0.100	0.95	0.8
25	9.3	0.500		2.4	1.3
			0.420	2.4	1.1

Скорость адсорбции макромолекул обычно возрастает с уменьшением молекулярной массы [13]. Поэтому можно ожидать, что для низкомолекулярной фракции полимера возможность образования стабилизирующих адсорбционных слоев и рестаблизации золь будет сохраняться до более высоких значений $C_{д.ф.}$, что подтверждается данными рис. 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О.* Химия и технология синтетического каучука. Л.: Химия, 1987.
2. *Баран А.А.* // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1979. № 7. С. 529.
3. *Баран А.А., Тусунбаев Н.К., Соломенцева И.М. и др.* // Коллоид. журн. 1980. Т. 42. № 1. С. 11.
4. *Соломенцева И.М., Тусунбаев Н.К., Баран А.А. и др.* // Укр. хим. журн. 1980. Т. 46. № 9. С. 929.
5. *Gregory J.* // J. Colloid Interface Sci. 1973. V. 42. № 3. P. 448.
6. *Верезников В.Н., Кашилинская П.Е., Пояркова Т.Н.* // Коллоид. журн. 1991. Т. 53. № 5. С. 822.
7. *Баран А.А., Соломенцева И.М.* // Хим. и технол. воды. 1983. Т. 5. № 2. С. 120.
8. *Гаршин А.П., Никулин С.С., Шаповалова Н.Н. и др.* // Производство и использование эластомеров. 1994. № 11. С. 2.
9. *Гаршин А.П., Никулин С.С., Шаповалова Н.Н. и др.* // Производство и использование эластомеров. 1994. № 12. С. 9.
10. *Баран А.А., Тесленко А.Я.* Флокулянты в биотехнологии. Л.: Химия, 1990.
11. *Нейман Р.Э., Киселева О.Г., Егоров А.К. и др.* Коллоидная химия синтетических латексов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984.
12. *Wandrey C., Jaeger W., Reinisch G.* // Acta Polymerica. 1982. V. 33. № 2. P. 156.
13. *Лунатов Ю.С., Сергеева Л.М.* Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972.
14. *Pelssers E., Cohen-Stuart M., Flier G.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. V. 86. № 9. P. 1355.