

В. Е. Проскурина, Р. З. Тухватуллина, Р. Р. Фаизова,
Е. Ю. Громова, Ю. Г. Галяметдинов

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМ И ИХ ФЛОКУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА

Ключевые слова: анионный, катионный сополимер акриламида, гибридная полимер-неорганическая наносистема, флокуляция, кинетика седиментации, флокулирующий эффект, флокулирующая активность.

Разработан метод и условия синтеза гибридных органо-неорганических наносистем на основе коллоидного золя $Al(OH)_3$ и ионогенных ПААФ. Установлена корреляция между флокулирующими показателями гибридных нанокомпозигов и размерами, образующихся флоккул.

Keywords: anionic, cationic acrylamide copolymer, hybrid organic-inorganic nanosystem, flocculation, sedimentation kinetics, flocculating activity, flocculating effect.

The conditions for the synthesis of hybrid organic-inorganic nanosol based on the $Al(OH)_3$ and ionic polyacrylamide flocculants were selected. The optimum ratio of initial components of the reaction and the synthesis temperature $T = 70^\circ C$ were identified. High performance flocculating ionic copolymers of acrylamide were observed

Введение

Перспективным направлением в науке о поведении и управлении свойствами дисперсных систем является получение новейших типов функциональных материалов на основе органо-неорганических гибридов. Гибридные материалы широко применяются в различных областях науки и техники: при изготовлении тонких пленок, волокон, электроизоляционных и флуоресцирующих покрытий на различных подложках [1], металлоксидных газовых сенсоров [2], в медицине при создании нанороботов, в качестве агентов для целенаправленной доставки лекарственных средств [3], а также при очистке природных и промышленных сточных вод от дисперсных примесей в процессах фильтрации, флокуляции, флотации. Достоинством гибридных наносистем является возможность сочетания в них высокой термической и химической стабильности, а также люминесцентных, фоточувствительных и электрохимических свойств, которые можно варьировать в широком диапазоне [4].

Цель настоящей работы – синтезировать гибридные полимер-неорганические композиты на основе ионогенных сополимеров акриламида и коллоидного золя $Al(OH)_3$ и установить основные закономерности их флокулирующего действия на модельной дисперсной системе – суспензии TiO_2 .

Экспериментальная часть

При рассмотрении особенностей флокуляции модельной дисперсной системой являлась суспензия диоксида титана (анатаз) (ТУ 6-09-2166-77) со средним радиусом частиц ДФ $R=1,5 \cdot 10^{-6}$ м и с плотностью – $\rho=3,59 \cdot 10^3$ кг/м³.

В качестве анионного (А) ПААФ был использован высокомолекулярный статистический сополимер акриламида с акрилатом натрия с молекулярной массой $M=4,71 \cdot 10^6$ и молярной концентрацией ионогенных звеньев $\beta=11,4$ мол.%; в качестве катионного (К) ПААФ – статистический сополимер акриламида с гидрохлоридом

диметиламиноэтилметакрилата с $M=4,08 \cdot 10^6$ и $\beta=13,9$ мол.%

Кинетику седиментации суспензии TiO_2 изучали в режиме свободного (нестесненного) оседания на весовом седиментометре СВ-1 при $C_{ДФ}=0,8\%$.

Средний размер частиц коллоидного золя $Al(OH)_3$, синтезированного при взаимодействии водных растворов $AlCl_3$ и $(NH_4)_2CO_3$ определяли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer Nano-ZS. Анализатор оснащен гелий-неоновым лазером (633 нм, 4мВт). Графическую интерпретацию результатов измерения получали с помощью программного обеспечения «DTS Application Software» компании Malvern Instruments для работы под управлением операционной системы Windows™.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследований были подобраны условия синтеза гибридной полимер-неорганической наносистемы, на основе коллоидного золя $Al(OH)_3$ и ионогенных сополимеров акриламида.

Синтез проводили в две стадии: на первой стадии методом химической конденсации, согласно уравнению реакции: $2AlCl_3 + 3(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 \downarrow + 6NH_4Cl + 3CO_2$ получали наночастицы гидрозоль металлов путем подбора оптимального соотношения исходных компонентов ($(NH_4)_2CO_3$ и $AlCl_3$), $pH=6$, $T=70^\circ C$, при интенсивном перемешивании системы. На второй стадии – синтез гибридных полимер-неорганических композитов осуществляли в одном случае – полимеризацией акриламида при температуре $50^\circ C$ в коллоидном растворе $Al(OH)_3$ с использованием иницилирующей системы на основе $(NH_4)_2S_2O_8$ и $NaHSO_3$, а в другом – путем смешения водных растворов коллоидного золя и ионогенных сополимеров акриламида (АА). Были синтезированы следующие гибридные полимер-неорганические наносистемы, на основе коллоидного золя $Al(OH)_3$ и анионного сополимера АА – анионный гибрид (АГ); $Al(OH)_3$ и

катионного сополимера АА – катионный гибрид (КГ); $Al(OH)_3$ и анионного и катионного сополимеров АА – смешанный гибрид ((А+К)Г).

Методом динамического светорассеяния были определены размеры структурных единиц коллоидного золя $Al(OH)_3$ и величина электрокинетического потенциала $\zeta=+20$ мВ. Варьируя соотношения исходных компонентов $(NH_4)_2CO_3$ и $AlCl_3$ (табл.1) был получен нанозоль $Al(OH)_3$ с различным размером частиц.

Таблица 1 – Зависимость размеров частиц гидрозоля $Al(OH)_3$ от соотношения исходных реагентов $(NH_4)_2CO_3$ и $AlCl_3$

Соотношение исходных реагентов $(NH_4)_2CO_3$ и $AlCl_3$ соответственно	$\bar{R}$, нм
1:1,1	37,7
1:1,2	438
1:1,3	25,9
1:1,4	512
1:1,5	383

На основании данных таблицы в качестве оптимального было выбрано соотношение исходных компонентов $(NH_4)_2CO_3$ и $AlCl_3$ 1÷1,5, так как образуется коллоидный золь со стабильным размером частиц [5].

На втором этапе исследований, на количественном уровне проанализировано влияние природы и концентрации полимерных флокулянтов на седиментационную устойчивость суспензии TiO_2 . На рис. 1 в качестве примера приведены кинетические кривые седиментации суспензии TiO_2 в присутствии катионного ПААФ (К) при условии варьирования в широких пределах концентрации полимерной добавки.

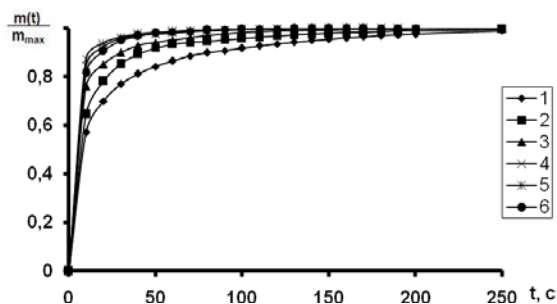


Рис. 1 – Кинетические кривые седиментации суспензии TiO_2 в присутствии различных концентраций катионного ПААФ (К). $[K] \cdot 10^5$, %: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 7; 4 – 17; 5 – 37; 6 – 62

Приведенные на рис. 2 кинетические кривые иллюстрируют характер влияния концентрации катионного гибрида на устойчивость суспензии TiO_2 . Отчетливо прослеживается, что введение в дисперсионную среду очень малых концентраций катионного гибрида C порядка $2 \cdot 10^{-5}$ % приводит к заметному ускорению процесса седиментации частиц диоксида титана и при $C=17 \cdot 10^{-5}$ % наблюдается максимальная скорость оседания частиц дисперсной фазы. Аналогичные эксперименты были проведены в присутствии анионного ПААФ, анионного и смешанного гибридных нанокомпозитов.

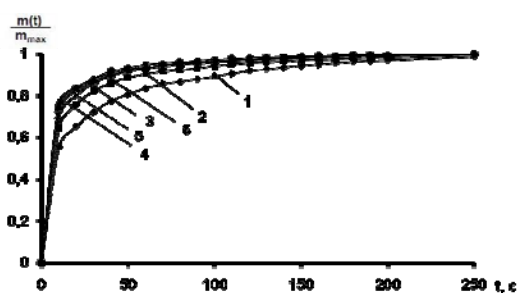


Рис. 2 – Кинетические кривые седиментации суспензии TiO_2 в присутствии различных концентраций катионного гибрида (КГ). $[KГ] \cdot 10^5$, %: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 7; 4 – 17; 5 – 37; 6 – 62

Переход от кинетических кривых седиментации к количественным параметрам: флокулирующий эффект D и флокулирующая активность λ осуществлялся по формулам [6]:

$$D = \frac{\bar{u}_i}{\bar{u}_0} - 1,$$

$$\lambda = \left[\frac{\bar{u}_i}{\bar{u}_0} - 1 \right] \cdot \frac{1}{C} = \frac{D}{C}.$$

где $\bar{u}_0$, $\bar{u}_i$ – средние скорости седиментации (для создания идентичных условий при проведении сопоставительных оценок по скоростям седиментации в ДС все последующие расчеты проведены для фиксированных значений $\frac{m(t)}{m_{max}} = 0,8$)

анализируемых суспензий соответственно в отсутствие и при введении флокулирующих систем с концентрацией C . В таблице 2 обобщены данные по закономерностям процессов флокуляции суспензии TiO_2 в присутствии индивидуальных сополимеров акриламида и гибридных образцов.

Таблица 2 – Обобщенные данные по флокуляции суспензии TiO_2 (анатаза)

Флокулирующие системы	$C \cdot 10^5$, %	D	$\lambda \cdot 10^{-3}$, м ³ /кг
А	2,0	-0,527	-2,64
	7,0	3,38	4,83
	17,0	2,50	1,47
	37,0	3,38	0,914
	62,0	3,38	0,545
К	2,0	1,63	8,15
	7,0	3,46	4,94
	17,0	8,66	5,09
	37,0	10,6	2,86
	62,0	5,44	0,877
АГ	2,0	0,023	0,115
	7,0	0,128	0,183
	17,0	0,128	0,075
	37,0	0,222	0,060
	62,0	0,189	0,030
КГ	2,0	2,0	10,0
	7,0	1,82	2,61
	17,0	2,43	1,43
	37,0	1,40	0,378
	62,0	2,0	0,322
(А+К)Г	2,0	0,129	0,645
	7,0	-0,167	-0,239
	17,0	-0,271	-0,159
	37,0	-0,461	-0,125
	62,0	-0,563	-0,091

Из анализа табл. 2 можно сделать заключение о более высоких флокулирующих показателях катионных образцов по сравнению с анионными. Основная причина этих различий связана с образованием химических связей между положительно заряженными повторяющимися катионными звеньями макромолекул К и анионными фрагментами на поверхности у частиц TiO_2 [7–9]. Повышению роли химических взаимодействий макромолекул адсорбата с анионами адсорбента способствуют два обстоятельства: сравнительно высокая термодинамическая гибкость акриламидных звеньев в макромолекулах сополимеров АА и повышенная плотность отрицательных зарядов на поверхности частиц ДФ ($\zeta = -38\text{мВ}$). Для смешанного гибрида проявляется эффект стабилизации $D < 0$ и $\lambda < 0$. По данным седиментационного анализа максимальные по величине флокулирующие эффекты зафиксированы в присутствии катионного гибрида, по сравнению с гибридными флокулирующими системами (АГ) и ((А+К)Г), что обусловлено появлением новых селективных взаимодействий между функциональными группами макромолекул полимера, наночастиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ в объеме дисперсионной среды и на поверхности частиц TiO_2 . Данный эффект подтверждается данными о средних размерах флокул без учета их асимметрии, определенных методом динамического светорассеяния (табл. 3).

Таблица 3 – Обобщенные данные по размерам агрегатов в присутствии ионогенных флокулирующих систем при $C=17 \cdot 10^{-5}\%$

Флокулирующие системы	$\bar{R}$, нм
А	1703
К	2774
АГ	1505
КГ	2602
(А+К)Г	1620

Необходимо отметить, что на стадии образования и увеличения в размерах флокул происходят сопутствующие этому динамическому процессу перестройка структуры ДЭС (сопровождающаяся, в частности, изменением его ζ -

потенциала) и конформации макромолекул (или макроионов) ПААФ при их переходе из дисперсионной среды в объем растущей флокулы с образованием в основном мостиковых контактов с частицами ДФ.

В заключение необходимо отметить, что синтезированные гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты имеют широкий спектр функциональности в характере воздействия на устойчивость суспензии TiO_2 . Установленные в работе данные по концентрационным и структурным корреляциям для гибридных полимер-неорганических нанокомпозитов различного состава позволяют направленно и эффективно управлять свойствами дисперсных систем.

Литература

1. Клёсов, А.А. Древесно-полимерные композиты / А.А. Клесов. – Санкт-Петербург: Издательство НОТ, 2010. – 736с.
2. Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер. Издательство Техносфера. Серия: Мир материалов и технологий, 2010. – 352с.
3. Maniruzzaman, M. Titanium dioxide-cellulose hybrid nanocomposite and its glucose biosensor application / M. Maniruzzaman et al // Materials Science and Engineering. – 2012. – V.177. №7. P. 844–848.
4. Методы получения наноразмерных материалов / Курс лекций. – Екатеринбург, 2007. – 79с.
5. Проскурина, В.Е. Моделирование процессов флокуляции с использованием гибридных полимер-неорганических наносистем / В.Е. Проскурина [и др.] // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – № 12. – С. 95–98.
6. Мягченков, В.А. Сополимеры акриламида с функцией флокулянтов: монография / В.А. Мягченков, В.Е. Проскурина. М-во образ. и науки РФ, КГТУ. Казань: КГТУ, 2011. – 296с.
7. Lee, K.E. Flocculation of kaolin in water using novel calcium chloride-polyacrylamide (CaCl_2 -PAM) hybrid polymer / K.E. Lee et al // Sep. Purif. Technol. – 2010. – V.75. P. 346–351.
8. Yang, Z. L. Synthesis and characterization of hydrophobically associating cationic polyacrylamide / Z.L. Yang et al // Chem. Eng. J. – 2010. – V. 161. – P. 27–33.
9. Lee, K.E. Flocculation activity of novel ferric chloride-polyacrylamide (FeCl_3 -PAM) hybrid polymer / K.E. Lee et al // Desalination. – 2011. – V. 266. – P. 108–113.

© В. Е. Проскурина - канд. хим. наук, доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, v_proskurina@mail.ru; Р. З. Тухватуллина - магистр той же кафедры, rumiushka666@mail.ru; Р. Р. Фаизова - магистр той же кафедры, regin-re@mail.ru; Е. Ю. Громова - канд. хим. наук, доц. той же кафедры, Ю. Г. Галяметдинов - д-р хим. наук, проф., зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru.