

П. А. Гуревич, С. М. Шавалеева, А. Н. Глебов

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ Cr(III), Al(III) НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛАМИДА И ЕГО ГИДРОЛИЗОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Ключевые слова: комплексообразование, макромолекулярные комплексы, полиакриламид, гидролизованный полиакриламид, хром (III), алюминий (III), гелеобразование.

Изучено влияние макромолекулярных комплексов ионов Cr(III), Al(III) с полиакриламидом (ПАА) и его производными различной степени щелочного гидролиза (ГПАА), образующихся в водных растворах, на фазовое состояние системы. Определено, что на реализацию того или иного состояния влияют как концентрации компонентов, так и степень гидролиза полимера α_x .

Key words: complexation, macromolecular complexes, polyacrylamide, hydrolyzed polyacrylamide, chromium (III), aluminium (III), gelation.

The effects of influence of macromolecular complexes of Cr(III), Al(III) ions with polyacrylamide and his hydrolyzed derivatives by the different degrees of alkaline hydrolysis on phase state of water solutions has been investigated. Determined that either components concentration and degree of hydrolysis of polymer has effect on phase state of water solutions.

Введение

В последние годы интенсивно развивается область исследований гелеобразных состояний в водных растворах, позволяющих использовать их в различных областях народного хозяйства: для повышения нефтеотдачи природных пластов, для получения пленок и покрытий с заданными свойствами, в изготовлении лекарств пролонгированного действия [1-4]. Особенно актуальными являются исследования в области координационной химии, связанные с исследованием макромолекулярных комплексных частиц, образование которых в растворах позволяет не только получать гели при малых концентрациях компонентов, но и регулировать их реологические, оптические, электрические и другие свойства в широком диапазоне.

Влияние на состав и устойчивость образующихся комплексов оказывают как внутренние факторы — химические свойства металла-комплексообразователя и лиганда, так и внешние — природа растворителя, температура, ионная сила раствора [5,6]. Полимерная природа лиганда, обладающего боковыми группами, способными образовывать комплексные соединения с ионами металлов, накладывает некоторые ограничения на состав, структуру и свойства макромолекулярных комплексов. Влияние концентрации полимерного лиганда оказывается решающим, т.к. фиксированное расположение ионогенных групп в макромолекуле, дискретность распределения заряда, несоизмеримость валентности полимерного и низкомолекулярного ионов, различная вероятность их взаимного распределения в растворе влияют на ионизацию полимерной молекулы, и, значит, и на комплексообразование в целом [7]. Состав и структура образующихся комплексов влияют не только на химические, но и на физические свойства системы, например, на ее фазовое состояние.

В данной работе представлены результаты исследования влияния на фазовое состояние системы процессов комплексообразования ионов Cr(III), Al(III) с полиакриламидом (ПАА) и его производными различной степени щелочного гидролиза (ГПАА) в водных растворах.

Экспериментальная часть

Особенностью ПАА и ГПАА является наличие двух различным образом диссоциирующих функциональных групп, конкурирующих в комплексообразовании: $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$, а координация ионов металла с боковыми функциональными группами может протекать как по карбоксильным, так и по амидным группам [8, 9]. Причем, образование таких комплексов предполагает возможность двоякой координации ионов металла с полимерным лигандом: с боковыми функциональными группами, принадлежащими одной макромолекуле ПАА (ГПАА) и, соответственно, разным макромолекулам, а состав, устойчивость и свойства образующихся комплексов, в том числе фазовое состояние системы в целом, определяются концентрационными условиями системы (pH , α_t , $C_{\text{мет}}$, $C_{\text{полимер}}$).

В работе были использованы реактивы: NaOH , HNO_3 , NaNO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.» и «х.ч.», полиакриламид (ПАА) и гидролизованный полиакриламид (ГПАА) с $\text{MM}=5\text{--}6 \cdot 10^6$ и со степенями гидролиза $\alpha_t=0.05, 0.15, 0.30, 0.66, 0.90$. ГПАА получен щелочным гидролизом ПАА, степень гидролиза определена pH -метрическим титрованием полученных образцов. Поскольку было обнаружено, что физико-химические свойства свежеприготовленных растворов полимеров изменялись с течением времени и при механических воздействиях, достигая впоследствии некоторых постоянных значений, то для исследования равновесных систем были использованы только равновесные растворы.

Исследование указанных систем показало, что в равновесных растворах ПАА (ГПАА) при взаимодействии с ионами Cr(III) (Рис.1) и Al(III) (Рис.2) наблюдается образование нескольких фазовых состояний: раствор, осадок, гель, коагулянт. В последнем случае наблюдается резкое уменьшение объема геля (коллапс), которое видно невооруженным глазом. Причем, реализация того или иного состояния зависит не только от концентраций компонентов, но и от степени гидролиза полимера α_T .

Так, результат взаимодействия ПАА ($\alpha_T = 0$) с Cr(III) (Рис.1) при $pH \approx 4.0 - 5.0$ при низких концентрациях полимера и металла представляет собой раствор, а при больших концентрациях полимера и металла - гель.

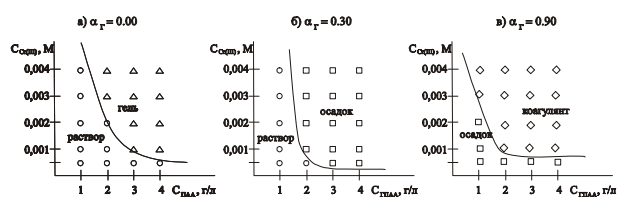


Рис. 1 - Фазовые диаграммы в системе ПАА(ГПАА) – Cr(III) ($pH=4.0-5.0$), при степенях гидролиза ПАА(ГПАА) а) $\alpha_T=0.00$, б) $\alpha_T=0.30$, в) $\alpha_T=0.90$, где ○ - раствор, △ - гель, □ - осадок, ◇ - коагулянт

При увеличении степени гидролиза до $\alpha_T = 0.30$ значительно сужается область существования раствора, увеличение концентрации металла ведет к образованию осадка. ГПАА с $\alpha_T = 0.90$ образует растворы только при очень малом содержании Cr(III), при больших же коагулирует уже в момент добавления раствора комплексобразователя, что, по-видимому, можно объяснить тем, что увеличение содержания полярных $-COOH$ -групп в составе макромолекул ведет к усилению взаимодействия полимера с ионами Cr(III), которое вызывает коагуляцию макромолекулы.

Таким образом, в водных растворах Cr(III) в указанных концентрационных условиях гелеобразование наблюдается только с ПАА ($\alpha_T = 0.00$).

Несколько иная зависимость фазообразования наблюдается при взаимодействии ПАА (ГПАА) с Al(III) (Рис. 2), хотя влияние α_T на фазовое состояние системы также существенно.

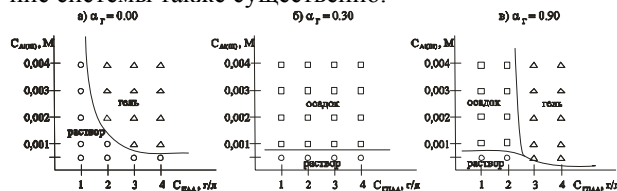


Рис. 2 - Фазовые диаграммы в системе ПАА (ГПАА) – Al(III) ($pH=4.0-5.0$), степенях гидролиза ПАА(ГПАА) а) $\alpha_T=0.00$, б) $\alpha_T=0.30$, в) $\alpha_T=0.90$ где ○ - раствор, △ - гель, □ - осадок

Так, результат взаимодействия ПАА ($\alpha_T = 0$) с Al(III), как и с Cr(III), при $pH=4.0 \approx 5.0$ при низких концентрациях полимера и металла представляет собой раствор, увеличение концентраций компонентов приводит к образованию геля. При увеличении степени гидролиза до $\alpha_T = 0.30$ значительно сужается область существования раствора, увеличение концентрации металла ведет к образованию осадка, гелеобразование не происходит. ГПАА с $\alpha_T = 0.90$ образует растворы только при малом содержании компонентов, при больших же, в отличие от Cr(III), образуются как осадок, так и гель.

Таким образом, на фазовое состояние системы ПАА (ГПАА) - Al(III) решающее влияние оказывают концентрации компонентов, а гелеобразование наблюдается при $\alpha_T=0.00$ и $\alpha_T=0.90$, т.е. при преобладании какой-либо одной функциональной группы $-COOH$ или $-NH_2$.

Поскольку водные растворы ПАА(ГПАА) в данных концентрационных условиях не образуют ни гелей, ни осадков, то можно сделать вывод о том, что в присутствии ионов Cr(III), Al(III) происходит образование макромолекулярных комплексов полиакриламида (ПАА) и его производных различной степени щелочного гидролиза (ГПАА), состав, геометрия и свойства которых влияют на фазовое состояние системы. Причем, при малых концентрациях лиганда происходит, как и следовало предполагать, взаимодействие ионов металлов с функциональными группами одной макромолекулы, с образованием как растворимых (область существования растворов), так и нерастворимых (область существования осадков) комплексных соединений. При больших концентрациях лиганда происходит взаимодействие ионов металлов с функциональными группами разных макромолекул. В последнем случае происходит «сшивки» макромолекул, которая и приводит к образованию гелей (область существования гелей).

Таким образом, состав, геометрия и свойства макромолекулярных комплексов, образующихся в водных растворах Cr(III) и Al(III) в присутствии полиакриламида и его производных различной степени гидролиза, влияют на фазовое состояние системы таким образом, что при определенных условиях наблюдаются области существования растворов (жидкая фаза), осадков (разделение фаз), а также гелей. Гелеобразование обусловлено образованием макромолекулярных комплексов за счет «сшивки» разных макромолекул лиганда ионами металлов при преобладании в составе макромолекулярного лиганда одного типа функциональных групп.

Авторы статьи выражают благодарность Роговиной Л.З. за оказанную при проведении данного исследования помощь.

Литература

1. Lockhart T.P., Burrafato G., Bucci S. Application of Acrylamide-Acrylic Acid Copolymers // Proc. 5th Eur. Symp. On Improved Oil Recovery. - Budapest. -1989. - P.3.

2. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972, С.29.
3. Филиппова О.Е. // Высокомолек. соед. - серия С. - 2000. - Т.42, №12. - С.2328-2352.
4. Галаев Ю.В. // Успехи химии. - 1995. - Т.64, №5. - С.505-524.
5. Костромина М.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. // Химия координационных соединений. - М.: Высшая школа, 1990. - С.432.
6. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. - Казань: Изд-во Казан. Ун-та. - 1989. - С.288.
7. Becturov E.A., Kudaibergenov S.E., and others. Complexation of Polyallylamine with Transition Metal Ions in Aqueous Solutions.// Makromol. Chem., Rapid. Commun. - 1986.- V.7.- P.339.
8. Роговина Л.З., Шавалеева С.М., Глебов А.Н., Журавлева Н.Е. Кислотно-основные и реологические свойства растворов полиакриламидов различной степени гидролиза.// Высокомолек. соед. - 1993. - Т.35, N 1. - С.78-81.
9. Глебов А.Н., Шавалеева С.М., Журавлева Н.Е., Роговина Л.З. Макромолекулярные комплексы хрома (III) с бифункциональными производными полиакриламида.// Ж. коорд. химии. - 1993. - Т.19, №8. - С.601-605.
10. Куренков В.Ф., Чуриков Ф.И., Снигирев С.В. Получение частично гидролизованного полиакриламида и применение его при очистке природной воды // Вестник Казан, технол. ун-та, 1998, № 2. - С. 104-108.
11. Мягченков В. А., Проскурина В.Е., Булидорова Г.В., Якимова ЕА. Кинетика флокуляции суспензии бентонитовой глины в водно-солевой среде в присутствии полиакриламидных флокулянтов // Вестник Казанского технологического университета. 2000. №1-2. С. 24-29.

© **П. А. Гуревич** – д-р хим. наук, проф. каф. органической химии КНИТУ; **С. М. Шавалеева** – канд. хим. наук, доц. каф. общей химии и экологии КНИТУ им. А.Н. Туполева-КАИ, shsm@mail.ru; **А. Н. Глебов** - д-р хим. наук, дир. НПЭЦ «Экоцентр», esocentr.kai@mail.ru.