

Введение Прогресс в перспективных областях науки и техники связан с созданием новых более совершенных материалов, которые часто представляют полимер-неорганические гибридные композиции. Наиболее простым и распространенным методом их синтеза является взаимодействие органического полимера (полиэлектролита) с неорганическими наночастицами, к числу которых относятся частицы золь гидроксидов металлов. Гибридные материалы широко применяются в различных областях науки и техники: при изготовлении тонких пленок, волокон, электроизоляционных и флуоресцирующих покрытий на различных подложках [1], в медицине при создании нанороботов, в качестве агентов для целенаправленной доставки лекарственных средств [2], а также при очистке природных и промышленных сточных вод от дисперсных примесей. Одним из наиболее важных параметров, управляющим коагуляционно-флокуляционными процессами при очистке воды является pH дисперсионной среды. При этом особенно чувствительны к pH – соли алюминия и железа. Для направленного регулирования агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем (ДС) важно подобрать оптимальный pH раствора [3]. В данной работе на примере модельной ДС – суспензии  $TiO_2$  в режиме свободного оседания проведена оценка влияния pH дисперсионной среды и ионной силы на флокулирующие показатели гибридных полимер-неорганических наносистем на основе катионных сополимеров акриламида и коллоидного золя  $Al(OH)_3$ .

Экспериментальная часть При рассмотрении особенностей флокуляции модельной дисперсной системой являлась суспензия диоксида титана (анатаз) (ТУ 6-09-2166-77) со средним радиусом частиц  $D_{Ф} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$  и с плотностью  $\rho = 3,59 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . В качестве катионного (К) ПААФ использовался статистический сополимер акриламида (АА) с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата с  $M = 4,08 \cdot 10^6$  и  $\beta = 13,9 \text{ мол.}\%$ . Кинетику седиментации суспензии  $TiO_2$  изучали в режиме свободного (нестесненного) оседания на весовом седиментометре СВ-1 при  $С_{ДФ} = 0,8\%$ . Средний размер частиц и величину электрокинетического потенциала коллоидного золя  $Al(OH)_3$ , синтезированного при взаимодействии водных растворов  $(NH_4)_2CO_3$  и  $AlCl_3$  в соотношении 1/1,5 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™. Вискозиметрический анализ растворов ПААФ проводили на вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра  $0,54 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ . Поправка на кинетическую энергию течения жидкости была менее 1,5 % и поэтому не учитывалась при расчете чисел вязкости:  $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ , где  $\tau$  и  $\tau_0$  – время истечения соответственно растворов полимера с концентрацией  $C$  и растворителя. Удельная электропроводность растворов с ионной силой  $0,1N-0,001N$  определялась на комбинированном иономере-кондуктометре

«Анион 410А». Сущность эксперимента заключалась в следующем: в суспензию  $TiO_2$  (СДФ=0,8%) вводили расчетное количество электролита для получения растворов с ионной силой  $I$ , равной: 0,001N, 0,01N, 0,1N. После выдерживания водно-солевых растворов в контакте с  $TiO_2$  отбирали определенные объемы надосадочной жидкости и для них определяли  $c-c_0$  (здесь  $c$  и  $c_0$  – удельные электропроводности соответственно растворов и дисперсионной среды). Используя градуировочный график  $c-c_0 = f([\text{электролит}])$  определяли концентрацию соли  $[\text{электролит}]_x$  в каждой из проб. Степень связывания электролита ( $u$ ) рассчитывали по формуле: . Результаты и их обсуждение

Для оценки качества дисперсионной среды важна информация о химической природе и концентрациях у всех органических и неорганических ингредиентов, которые в ней содержатся. Среди специфических молекулярных включений в дисперсионной среде особый интерес представляют ионогенные ПАВ, электролиты с поливалентными ионами, кислоты и щелочи, способные оказывать влияние на pH и ионную силу дисперсионной среды, на размеры и конформационное состояние макромолекул (макрокатионов) флокулянтов и на поверхностные свойства частиц ДФ [4-7]. Поэтому сравнительная оценка флокулирующих показателей катионного сополимера АА и гибридных полимер-неорганических наносистем в водной и водно-солевых средах при варьировании pH в широких пределах, представляет научный и практический интерес. В качестве гибридных полимер-неорганических наносистем (КГ) использовались образцы на основе коллоидного золя  $Al(OH)_3$  и катионного сополимера АА, синтез которых представлен в работе [8]. Для иллюстрации возможностей кинетического анализа при нахождении эффективных путей регулирования седиментационной устойчивости ДС изучено влияние pH среды. Переход из нейтральной в щелочную и кислую области pH сопровождался заметным ускорением процесса седиментации частиц  $TiO_2$  (табл. 1). Этот результат логично связать с влиянием pH на агрегативную и, как следствие этого, на седиментационную устойчивость частиц ДФ, что подтверждается различными значениями размеров структурных элементов из частиц ДФ (табл. 1). Таблица 1 – Влияние pH среды на величину  $\xi$ -потенциала суспензии  $TiO_2$  (анатаза) и размер частиц ДФ

pH	$\xi$ , мВ	R, нм
2	+8,33	160
4	+1,02	789
6	-15,0	810
8	-32,1	854
10	-36,7	1161
12	-17,0	1160

На рис.1 в качестве примера приведены кинетические кривые седиментации суспензии  $TiO_2$  при изменении pH дисперсионной среды в водно-солевой ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ) среде в присутствии катионного ПААФ (К) и гибридных полимер-неорганических наносистем при  $C=6,2 \cdot 10^{-5}\%$ . Рис. 1 – Кинетические кривые седиментации суспензии  $TiO_2$  в водно-солевой ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ) среде в присутствии катионного ПААФ (К) (а) и гибридных полимер-неорганических наносистем (б) при  $C = 6,2 \cdot 10^{-5}\%$ . pH: 1 – 2; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 8; 5 – 10

Сравнительный анализ кинетических кривых свидетельствует о наибольшей скорости седиментации суспензии  $TiO_2$  в водно-солевой ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ) среде при

$pH=2$  в присутствии как катионного, так и гибридного флокулянтов. Переход от кинетических кривых седиментации к количественному параметру – флокулирующий эффект  $D$  осуществлялся по формуле [9]: , где , – средние скорости седиментации (для создания идентичных условий при проведении сопоставительных оценок по скоростям седиментации в ДС расчеты проведены для фиксированных значений  $m(t)/m_{max}=0,8$ ) анализируемых суспензий соответственно в отсутствие и при введении флокулирующих систем. Таблица 2 – Обобщенные данные по флокулирующим эффектам ( $D$ ) суспензии  $TiO_2$  (анатаза) при  $I=0,06N$  для различных значений  $pH$   $pH$  2 4 6 8 10 Без ионной силы ( $I=0$ ) К 0,153 0,542 0,61 2,06 1,75 КГ 1,08 0,321 4,80 1,75 0,190 NaCl К 2,77 9,80 29,7 8,27 1,87 КГ 2,27 9,82 11,0 7,50 -0,240  $AlCl_3$  К 1,88 2,93 14,5 -0,354 0,083 КГ 3,45 3,82 30,0 3,25 -0,316  $FeCl_3$  К 1,44 2,92 7,00 0,947 1,60 КГ 3,33 0,205 26,2 1,85 18,5  $K_4[Fe(CN)_6]$  К 28,3 13,4 2,87 22,5 9,29 КГ 4,68 0,00 -0,390 0,093 0,075 В таблице 2 обобщены данные по закономерностям процессов флокуляции суспензии  $TiO_2$  в водно-солевых средах при варьировании  $pH$  в присутствии индивидуального катионного сополимера акриламида и гибридных образцов. Из сопоставительного анализа параметров  $D$  для различных  $pH$  (табл.2) в отсутствие в дисперсионной среде электролита можно отметить наибольший флокулирующий эффект при  $pH=8$  для катионного ПААФ и  $pH=6$  для гибридного флокулянта. В водно-солевой среде, создаваемой электролитами ( $NaCl$ ,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ) при  $pH=6$  максимальная величина параметра  $D$  зафиксирована как для катионного ПААФ, так и для гибридной наносистемы (КГ), а в среде с электролитом  $K_4[Fe(CN)_6]$  – при  $pH=2$ . Установлено воздействие  $pH$  среды на конформационное состояние полимерных компонентов и на структуру и протяженность двойного электрического слоя: изменение соотношения и концентрации сильно полярных гидратированных ионов  $H^+$  и  $HO^-$  вблизи поверхности частиц дисперсной фазы. Отмечена тенденция к возрастанию эффективных размеров макромолекулярных клубков. С учетом высокой термодинамической и кинетической гибкости акриламидных фрагментов можно представить макрокатионы К в воде в виде сильно набухших и протяженных клубков. Несколько иная конформация у макрокатионов наблюдается при адсорбции их на частицах ДФ – клубок трансформируется в асимметричное образование типа трехмерного вытянутого эллипсоида. При добавлении в раствор катионного сополимера АА неорганической соли происходит экранирование зарядов вдоль по цепи макрокатионов, что приводит к уменьшению электростатического потенциала отталкивания и среднеквадратичных размеров макромолекулярного клубка и, соответственно  $h_{уд}/C$ . О сильно выраженном эффекте сжатия (уменьшение ) макрокатионов при введении в систему электролита свидетельствуют вискозиметрические данные рис. 2. Рис. 2 – Зависимость удельного числа вязкости ( $h_{уд}/C$ ) от  $pH$  среды в присутствии катионного ПААФ (К)  $C=0,1\%$  в водной (1) и в водно-солевых

( $K_4[Fe(CN)_6]$  (2),  $FeCl_3$  (3),  $NaCl$  (4),  $AlCl_3$  (5)) средах Таблица 3 – Обобщенные данные по степени связывания  $u$  и  $\xi$ -потенциалу для суспензии  $TiO_2$  при  $pH=6$  и  $I=0,06N$  Электролит  $NaCl$   $K_4[Fe(CN)_6]$   $AlCl_3$   $FeCl_3$   $u$  0,165 0,916 0,868 0,790  $\xi$ , мВ 0,0766 0,0419 +15,7 +24,3

Анализируя данные таблицы 3, можно отметить достаточно высокую степень связывания электролитов  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$  с поверхностью частиц ДФ, значения  $u \approx 1$ . В присутствии электролита  $NaCl$  в суспензии  $TiO_2$  параметр  $u=0,165$ , что свидетельствует о низкой степени связывания с частицами ДФ. Проведенный нами анализ показывает, что значительная часть анализируемого электролита из водного раствора переходит в «модифицированный» ДЭС  $TiO_2$ . При  $I=0,06N$  в присутствии электролитов изменяется структура ДЭС  $TiO_2$ , что и было подтверждено данными эксперимента на приборе Malvern Zetasizer Nano-ZS (табл. 3). При введении в дисперсионную среду ионогенного катионного сополимера АА (К) и гибридных полимер-неорганических наносистем (КГ) определенное влияние на формирование структуры ДЭС оказывают не только ионы электролита, но и противоионы и макроионы полимеров-флокулянтов. В заключение необходимо отметить, что установлен экстремальный характер зависимости  $\xi$ -потенциала от  $pH$  среды. В водно-солевой среде, создаваемой электролитами ( $NaCl$ ,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ) при  $pH=6$  параметр  $D$  максимален в присутствии как катионного ПААФ, так и гибридной наносистемы (КГ), а в среде с электролитом  $K_4[Fe(CN)_6]$  – при  $pH=2$ . Отмечено влияние  $pH$  среды на конформационное состояние полимерных компонентов в гибридных наносистемах и на структуру и протяженность двойного электрического слоя.