

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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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 $D_{\text{Ф}} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ 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 СДФ = 0,8%. Средний размер частиц коллоидного золя $\text{Al}(\text{OH})_3$, синтезированного при взаимодействии водных растворов AlCl_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ и ионогенных сополимеров акриламида. Синтез проводили в две стадии: на первой стадии методом химической конденсации, согласно уравнению реакции: $2\text{AlCl}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{CO}_2$ получали наночастицы гидрозолей металлов путем подбора оптимального соотношения исходных компонентов ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и AlCl_3), pH=6, T=700С, при интенсивном

перемешивании системы. На второй стадии – синтез гибридных полимер-неорганических композитов осуществляли в одном случае – полимеризацией акриламида при температуре 500С в коллоидном растворе $Al(OH)_3$ с использованием иницирующей 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 гидрозоль $Al(OH)_3$ от соотношения исходных реагентов $(NH_4)_2CO_3$ и $AlCl_3$

Соотношение исходных реагентов $(NH_4)_2CO_3$ и $AlCl_3$	Размер частиц, 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 нанокompозитов. Рис. 2 – Кинетические кривые седиментации суспензии TiO_2 в присутствии различных концентраций катионного гибрида (КГ). $[КГ] \cdot 10^5$, %: 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]: , , где , – средние скорости седиментации (для создания идентичных условий при проведении сопоставительных оценок по скоростям

седиментации в ДС все последующие расчеты проведены для фиксированных значений анализируемых суспензий соответственно в отсутствие и при введении флокулирующих систем с концентрацией С. В таблице 2 обобщены данные по закономерностям процессов флокуляции суспензии TiO₂ в присутствии индивидуальных сополимеров акриламида и гибридных образцов. Таблица 2 – Обобщенные данные по флокуляции суспензии TiO₂ (анатаза) Флокулирующие системы С·10⁵, % D λ·10⁻³, мЗ/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 TiO₂ [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 (ζ= -38мВ). Для смешанного гибрида проявляется эффект стабилизации D0 и λ 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 Al(OH)₃ в объеме дисперсионной среды и на поверхности частиц TiO₂. 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 С=17*10⁻⁵% Флокулирующие системы , 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 наноконпозиты имеют широкий спектр функциональности в характере воздействия на устойчивость суспензии TiO₂. Установленные в работе данные по концентрационным и

структурным корреляциям для гибридных полимер-неорганических нанокомпозитов различного состава позволяют направленно и эффективно управлять свойствами дисперсных систем.