

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183.23

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФЛОКУЛЯЦИИ
КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗЕМА
РАСТВОРАМИ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

Г. Г. БАЛАЯН, М. С. АВЕТИСЯН и Н. П. ТУМАНЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

Поступило 19 II 1988

Исследована флокуляция коллоидного кремнезема растворами полиэтиленмина (ПЭИ) в области рН 3 — 10. Определена область концентраций ПЭИ, в которой наблюдается флокуляция. Выявлены зависимости критической концентрации флокуляции (ККФ) коллоидного кремнезема в растворах ПЭИ и критической концентрации рестабиллизации (ККР) от рН и молекулярной массы полиэлектролита. Предложены соотношения, связывающие ККФ и ККР с молекулярной массой ПЭИ.

Рис. 4, библиографические ссылки 9.

Известно [1, 2], что благодаря своему характеру катионного полиэлектролита полиэтиленмин (ПЭИ) может вызвать флокуляцию коллоидного кремнезема или, напротив, стабилизировать его. Имеющиеся в литературе весьма немногочисленные сведения по флокуляции коллоидного кремнезема полиэтиленмином позволяют оценить влияние на флокуляцию таких факторов, как молекулярная масса и концентрация ПЭИ, рН среды, причем большей частью исследования проводились на ПЭИ с относительно низкой молекулярной массой [2—3]. Флокуляция коллоидного кремнезема полиэтиленминами с более широким интервалом молекулярных масс изучалась в работе [4], однако в ней в достаточной степени не интерпретированы полученные результаты.

В настоящей работе представлены результаты изучения флокуляции коллоидного кремнезема высокомолекулярными ПЭИ в сопоставлении с литературными данными и предпринята попытка качественной интерпретации полученных результатов.

В качестве коллоидного кремнезема в экспериментах использовали гидрозоль диоксида кремния (кремнезоль) с удельной поверхностью частиц $3,3 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$, рН 9,1, стабилизированный ионами натрия. Для флокуляции применяли водные растворы ПЭИ со средней молекулярной массой 70000.

Флокуляцию кремнезоля, концентрация которого по диоксиду кремния поддерживалась постоянной и равной 4,0 масс. %, изучали в области рН 3—10, в относительно широком интервале концентраций ПЭИ и температуре 298 К. Агрегативная устойчивость системы ПЭИ—кремнезоль оценивалась по оптической плотности, которую измеряли с помощью фотоэлектрического колориметра ФЭК-56М [5]. С целью уменьшения влияния посторонних ионов (главным образом, ионов

натрия) на изучаемый процесс, рН кремнезоля до требуемого значения устанавливали его обработкой катионообменной смолой КУ-2-8 в H^+ -форме. Поскольку форма макромолекул ПЭИ значительно зависит от степени их ионизации, являющейся функцией рН [6], растворы ПЭИ перед введением в кремнезоль выдерживались при соответствующих рН в течение суток.

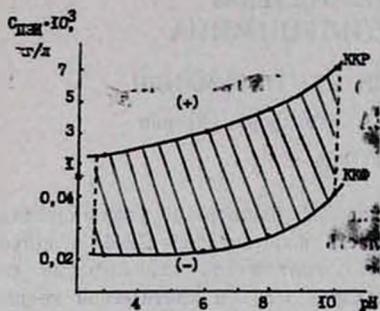


Рис. 1. Зависимости ККФ и ККР от рН системы.

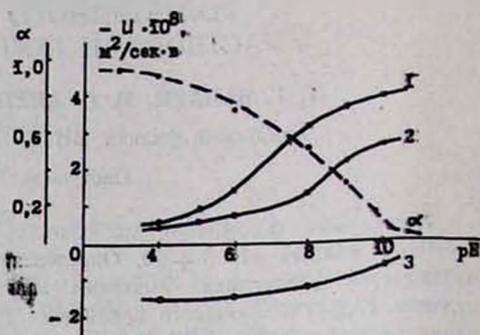


Рис. 2. Зависимость электрофоретической подвижности частиц кремнезоля (U) от рН среды, $\mu\text{г/л}$: 1 — $C_{\text{ПЭИ}} = 0$; 2 — $C_{\text{ПЭИ}} = 0,015 \cdot 10^{-3}$; 3 — $C_{\text{ПЭИ}} = 8,1 \cdot 10^{-3}$. Пунктирная линия — степень ионизации ПЭИ (α) [6].

Исследование агрегативной устойчивости системы кремнезоль—ПЭИ позволило установить области концентраций ПЭИ и рН, в которых наблюдается флокуляция. Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 1, из которого видно, что при достижении определенной концентрации полиэлектролита происходит флокуляция системы. С ростом концентрации ПЭИ наблюдается рестаблизация сфлокулированного коллоидного раствора. Заштрихованная область на рис. 1 соответствует флокуляции кремнезоля: выше кривой ККР и ниже кривой ККФ кремнезоль устойчив и имеет соответственно положительный и отрицательный заряды, как показано на рис. 2.

В области рН 3—8 ККФ слабо зависит от рН среды: влияние рН заметно проявляется в области рН 8—10. Такого рода зависимость связана, очевидно, с ионизацией макромолекул ПЭИ при снижении рН, вследствие протонирования аминогрупп полимера. Ионизация приводит, в свою очередь, к разворачиванию макромолекул и увеличению их размеров в результате электростатического отталкивания одноименно заряженных участков полимерной цепи. В то же время при снижении рН понижается отрицательный поверхностный заряд частиц кремнезоля.

Характер изменения степени ионизации полиэлектролита в зависимости от рН среды иллюстрирует рис. 2, на котором представлена также электрофоретическая подвижность частиц кремнезоля, содержащего различные количества ПЭИ, как функция рН. Электрофоретическую подвижность (U) определяли по методике, изложенной в ра-

боте [7]. Как видно из рисунка, при рН более 9 ионизация макромолекул ПЭИ меньше 25%, но уже при рН 8 около 50% аминогрупп находятся в ионизированном состоянии, максимальная степень ионизации достигается при рН 3—4. В то же время электрофоретическая подвижность частиц кремнезоля в отсутствие ПЭИ (кр. 1) начинает заметно расти при рН более 6. Следовательно, в области рН 3—6 имеет место взаимодействие высокозаряженных макромолекул ПЭИ со слабозаряженной поверхностью частиц кремнезоля. Взаимодействие, приводящее к флокуляции коллоидного кремнезема, может осуществляться в указанной области рН за счет электростатических сил (не исключена возможность образования водородных связей между силанольными группами частиц кремнезоля и аминными группами ПЭИ). В области рН 6—10 взаимодействие в системе кремнезоль—ПЭИ происходит, главным образом, за счет электростатических сил. Слабая зависимость ККФ от рН является следствием того, что в области рН 3—8 макромолекулы ПЭИ в достаточной степени развернуты, и число частиц кремнезоля, связанных с ними, будет определяться, по всей видимости, стерическими факторами.

Кривые 2 и 3 на рис. 2 соответствуют электрофоретической подвижности частиц кремнезоля при концентрациях ПЭИ ниже ККФ и выше ККР, соответственно. Введение в коллоидную систему ПЭИ приводит к снижению электрофоретической подвижности частиц кремнезоля, вследствие адсорбции на их поверхности положительно заряженных макромолекул полиэлектролита. При достаточно высоких концентрациях ПЭИ (выше ККР) в системе наблюдается уже наличие положительного заряда, придаваемого поверхности частиц кремнезоля макромолекулами ПЭИ.

При повышении рН среды более 8 происходит постепенное свертывание макромолекул полиэлектролита в клубки [6, 8]. При этом уменьшается эффективная поверхность контакта, доступная для частиц кремнезоля. В этой же области рН наблюдается рост отрицательного поверхностного заряда частиц кремнезоля, что приводит к их взаимоотталкиванию при связывании макромолекулами ПЭИ. Этими факторами и определяется, очевидно, зависимость ККФ от рН в области значений рН среды 8—10.

Данные для ПЭИ (рис. 3) с молекулярной массой 10000, 40000 и 80000 заимствованы из работы [4]. Как видно из рисунка, в области рН 3—8 зависимость ККФ от молекулярной массы ПЭИ весьма слабая. Это свидетельствует о независимости характера и структуры флокул при изменении рН в указанной области, хотя и наблюдается слабое увеличение ККФ с ростом рН. В системе кремнезоль—ПЭИ (при рН 10, когда аминогруппы ПЭИ практически не ионизированы и полимерные цепи свернуты в клубки) более длинные макромолекулы оказываются более сильными флокулянтами кремнезоля, действующими в качестве «мостиков» между его частицами.

В противоположность ККФ, ККР зависит от молекулярной массы полимера во всей исследованной области рН. Это явление отмечено и при рестабиллизации кремнезоля низкомолекулярными ПЭИ [3].

Интерпретация полученных зависимостей ККФ и ККР от молекулярной массы ПЭИ и рН может быть проведена и на основе модельных представлений исследованной системы. Предположим, что взаимодействие между положительно заряженными макромолекулами ПЭИ (А) и отрицательно заряженными частицами кремнезоля (В) настолько сильно, что в разбавленной системе могут образоваться агрегаты переменного состава $A_m B_k$, где m и k —число молекул ПЭИ и частиц кремнезоля в агрегатах, соответственно. Допустим, что в области концентраций ПЭИ ниже ККФ образуются только агрегаты с $m = 1$ и $k = n_0$, а выше ККР—агрегаты с $m = n$ и $k = 1$. В области флокуляции могут присутствовать агрегаты с достаточно большими значениями m и k (n_0 и n —максимально возможное число частиц кремнезоля и макромолекул ПЭИ, которые могут связываться с одной молекулой ПЭИ или одной частицей кремнезоля, соответственно). Предположим, что в некотором объеме V имеется N_0 частиц кремнезоля с массой M_0 и N молекул ПЭИ с массой M . Рассмотрим 2 предельных случая: $N_0 \gg N$ и $N_0 \ll N$. В первом случае концентрации ПЭИ лежат ниже ККФ, во втором—выше ККР.

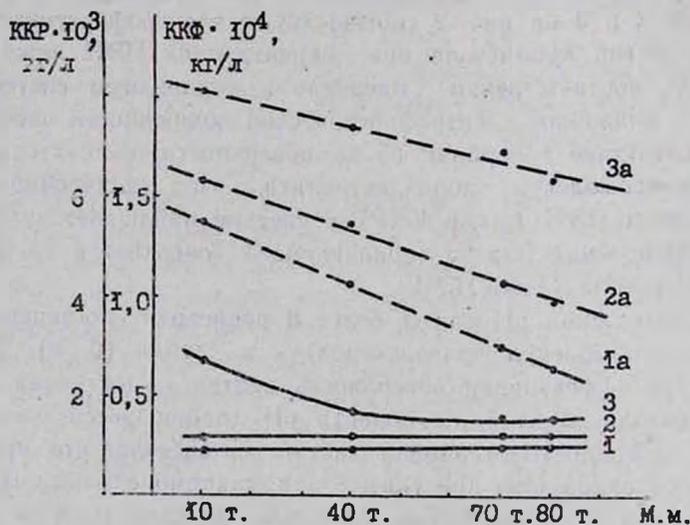


Рис. 3. Зависимости ККФ и ККР от молекулярной массы ПЭИ при различных рН: 1—3—6; 2—8; 3—10. Пунктирные линии — ККР: 1а — рН 6; 2а — рН 8; 3а — рН 10.

Допустим, что при увеличении количества молекул ПЭИ вплоть до значения $N = N_0/n_0$ в системе имеются частицы типа В и агрегаты типа $A_1 B n_0$, а при дальнейшем увеличении N макромолекулы ПЭИ начинают связывать между собой имеющиеся агрегаты с флокуляцией системы, т. е. ККФ определяется как концентрация ПЭИ, при которой число макромолекул полимера в системе $N = N_0/n_0$. Так как концентрация ПЭИ в системе $C = NM/V$, концентрация кремнезоля $C_0 = N_0 M_0/V$, то:

$$\text{ККФ} = C_0 M / M_0 n_0. \quad (1)$$

Уравнение (1) показывает, что ККФ должна быть пропорциональна C_0 , что было обнаружено в работе [4] в интервале концентраций кремнезоля по диоксиду кремния $4 \div 10\%$. Фактор n_0 по физическому смыслу представляет собой величину предельной адсорбции.

Для случая, когда $N_0 \ll N$, предположим, что в системе присутствуют агрегаты типа A_nB_1 и макромолекулы ПЭИ, а ККР определим как концентрацию ПЭИ, при которой $N_0 = N/n$. Отсюда для ККР получим:

$$\text{ККР} = C_0 M n / M_0. \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) получены без каких-либо предположений относительно формы макромолекул ПЭИ в растворе при различных рН. С учетом конфигурации макромолекул образование агрегатов типа A_1B может быть представлено согласно рис. 4. Вследствие растянутости макромолекул ПЭИ при рН менее 8 (рис. 4а) величина n_0 должна быть пропорциональна отношению L/D , где L —контурная длина макромолекулы, а D —диаметр частиц кремнезоля. Так как $L \sim M$, для ККФ получим следующее соотношение:

$$\text{ККФ} = \frac{C_0 M}{M_0 n_0} \sim \frac{C_0 M D}{M_0 L} \sim \frac{C_0 D}{M_0}. \quad (3)$$

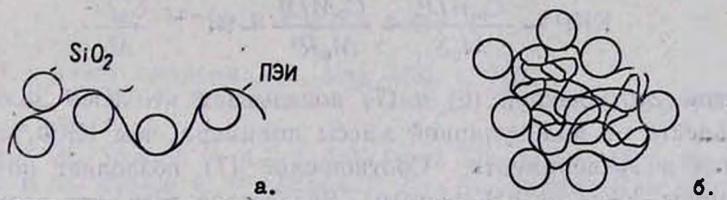


Рис. 4. Схематическое изображение агрегатов в системе кремнезоль—ПЭИ при высоких (а) и низких (б) степенях ионизации макромолекул полимера.

Следовательно, ККФ не должна зависеть от молекулярной массы ПЭИ при относительно низких рН, что и показывают полученные нами результаты (рис. 3).

При малых степенях ионизации полиэлектролита макромолекулы свернуты в клубки и взаимодействие в системе кремнезоль—ПЭИ происходит согласно рис. 4б. Предположим, что макромолекулы ПЭИ занимают при этом некоторый эффективный объем сферической формы радиусом R . Согласно современным представлениям о структуре макромолекул в растворе [9], зависимость R от молекулярной массы полимера выражается следующим соотношением:

$$R \sim M^{3/(d+2)}, \quad (4)$$

где d —размерность системы. Для трехмерной системы $d = 3$ и $R \sim M^{3/5}$. Принимая, что величина n_0 пропорциональна отношению площади поверхности макромолекулы $4\pi R^2$ к сечению частиц кремнезоля $\pi D^2/4$, т. е.

$$n_0 \sim R^2 / D^2 \quad (5)$$

и с учетом выражений (1), (4) и (5) получим следующее соотношение, связывающее ККФ с молекулярной массой полимера:

$$\text{ККФ} \sim \frac{C_0 M D^2}{M_0 R^2} \sim M^{-0.2} \frac{C_0 D^2}{M_0} \quad (6)$$

Полученное соотношение показывает, что ККФ должна уменьшаться с ростом молекулярной массы ПЭИ, что и наблюдается при рН более 8 (рис. 3). Поскольку, как показано в работе [3], в системе кремнезоль—ПЭИ имеет место сильная адсорбция макромолекул полимера, связанные с частицами кремнезоля макромолекулы ПЭИ при концентрации $C > \text{ККР}$ (с образованием агрегатов типа $A_n B_1$) можно рассматривать как квазидвумерную систему, т. е. практически все сегменты полимерной цепи расположены на поверхности частиц кремнезоля. Следовательно, к адсорбированным макромолекулам можно использовать соотношение (4) с $d = 2$, т. е. $R \sim M^{1/2}$; отсюда площадь, занимаемая одной макромолекулой на поверхности частиц кремнезоля $S \sim R^2 \sim M^{1/2}$. С учетом того, что максимальное число макромолекул ПЭИ, приходящееся на одну частицу кремнезоля, пропорционально отношению $\pi D^2/S$, где πD^2 —площадь поверхности частицы кремнезоля, окончательное соотношение, связывающее ККР с молекулярной массой ПЭИ, выразится следующим образом:

$$\text{ККР} \sim \frac{C_0 M D^2}{M_0 S} \sim \frac{C_0 M D^2}{M_0 R^2} \sim M^{-0.5} \frac{C_0 D^2}{M_0} \quad (7)$$

Сравнение соотношений (6) и (7) показывает, что ККР должна сильнее зависеть от молекулярной массы полимера, чем ККФ, что и наблюдается в эксперименте. Соотношение (7) позволяет объяснить и зависимость ККР от рН системы. Вследствие того, что электростатическое взаимодействие между одинаково заряженными участками полимерной цепи при снижении рН приводит к разворачиванию макромолекул ПЭИ, эффективная поверхность S будет расти, а ККР, в свою очередь, падать.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить некоторые закономерности флокуляции и рестабиллизации кремнезоля растворами ПЭИ. Предложенные соотношения позволяют качественно описать зависимости ККФ и ККР от рН среды и молекулярной массы полимера.

ՍԻՆԿԿԱԶՈՒԻ ՃԼՈԿՈՒՆՅԱՑԻԱՑԻ ՕՐԻՆԱԶՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՊՈՒԼԻԹԻԼԵՆԻՄԻՆԻ ԱՌԿՏՈՒԹՅԱՄԲ

Հ. Գ. ԲԱՆՍԱՆ, Մ. Ս. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Լ Ե. Պ. ԹՈՒՄԱՆՅԱՆ

Պատմնասիրված են սինդկազոլի ֆլոկուլյացիայի օրինաչափությունները թթվայնության և պոլիէթիլենիմինի կոնցենտրացիայի լայն միջակայքում: Որոշված են պոլիէթիլենիմինի կոնցենտրացիայի և թթվայնության այն տիրույթները, որտեղ տեղի է ունենում ֆլոկուլյացիա:

Պարզաբանված է սիլիկազոլի ֆլոկուլյացիայի կրիտիկական կոնցենտրացիայի և վերակայունացման կրիտիկական կոնցենտրացիայի կախումը միջավայրի թթվայնությունից, ինչպես նաև պոլիէլեկտրոլիտների մոլեկուլային կշռից: Ցույց է տրված նաև ֆլոկուլյացիայի կրիտիկական կոնցենտրացիայի, վերակայունացման կրիտիկական կոնցենտրացիայի և պոլիէթիլենիմինի մոլեկուլային կշռի միջև եղած կապը:

SOME REGULARITIES OF COLLOIDAL SILICA FLOCCULATION INDUCED BY POLYETHYLENIMINE SOLUTIONS

H. G. BALAYAN, M. S. AVETISSIAN und N. P. TOUMANIAN

Colloidal silica flocculation induced by polyethylenimine (PEI) solutions in 3—10 pH region has been studied. It has determined PEA concentration area in which flocculation is detected. The plots of critical concentration of flocculation (CCF) of colloidal silica in solutions of PEI, as well as of critical concentration of restabilition of (CCR) against pH and molecular weight of polyelectrolyte have been determined. The relationship linking CFC and CCR with molecular weight of PEI have been suggested.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Айлер Р. — Химия кремнезема, М., Мир, 1982, с. 712.
2. Dixon J. K., Le Mer V. K., Cassian L., Messinger S. — J. Coll. Interf. Sci., 1967, v. 23, p. 465.
3. Lindquist G. M., Stratton R. A. — J. Coll. Interf. Sci., 1976, v. 55, p. 45.
4. Назаров В. В., Фролов Ю. Г., Балаян Г. Г. — Деп. ВИНТИ, № 5070-80. «Депониров. рукописи», 1981, № 4, 6/о 373.
5. Балаян Г. Г. — Адсорбционная способность и агрегативная устойчивость гидрозоля кремнезема по отношению к ионам тяжелых металлов и полиэлектролитам. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., МХТИ, 1981, с. 19.
6. Гембицкий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А. — Полиэтиленимин. М., Наука, 1971, с. 203.
7. Кройт Г. Р. — Наука о коллоидах. М., ИЛ, 1955, с. 538.
8. Бектуров Е. А., Бакауова З. Х. — Сиятетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата, Наука, ҚазССР, 1981, с. 248.
9. Де Жен П. — Идеи скейлинга в физике полимеров. М., Мир, 1982, с. 368.