

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546 + 543.73

### НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ И Z-ПОТЕНЦИАЛА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА ZETAG 9014 ПРИ ИЗМЕНЕНИИ pH С ПОМОЩЬЮ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Л. С. АЙРАПЕТЯН

Ереванский государственный университет  
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1  
E-mail: lusinehayrapetyan@mail.ru

Поступило 15 X 2015

Методом Z- потенциометрии исследованы структурные изменения катионного полимера Zetag 9014 в водном растворе под действием pH. Измерено распределение частиц по размерам (РЧР) и заряда на поверхности частиц полиэлектролита в водном растворе. Для изменения pH водного раствора полиэлектролита использована уксусная кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Установлено, что размеры агломерированных структур исходного полимера претерпевают незначительные изменения, а также имеет место незначительное деструктурирование первичных молекул катионного полиэлектролита.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 12.

Органические полиэлектролиты использовались для очистки воды, по крайней мере, в течение последних четырех десятилетий [1]. По сравнению с квасцами использование полимеров в обработке воды имеет ряд преимуществ: низкие дозы флокулянта, меньший объем шлама, малое увеличение ионной нагрузки очищенной воды, снижение уровня алюминия в очищенной воде, экономия затрат до 25-30% [2,3].

Наиболее важными характеристиками полимерных флокулянтов являются молекулярная масса и в случае полиэлектролитов плотность заряда. Значения молекулярных масс могут изменяться в диапазоне от нескольких тысяч до десятков миллионов. Удобной мерой "диаметра" полимерной молекулы является среднеквадратичное значение расстоя-

ния от одного конца до другого конца клубка —  $r$ . Для многих распространенных неионных полимеров это значение (в  $нм$ ) можно рассчитать по формуле  $0.06M^{1/2}$ , где  $M$  — молекулярная масса полимера. Для  $M = 10^6$  среднеквадратичное расстояние от конца до конца составляет около  $60 нм$  [4]. Степень сжатия статистического клубка зависит от взаимодействия между полимерными сегментами. Если есть заметное отталкивание между сегментами, клубок до некоторой степени расширяется. В качестве примера могут служить полиэлектролиты с заряженными сегментами. В этом случае полимерный клубок может быть существенно расширен. Например, полимерная цепь в конфигурации клубка занимает гораздо больший объем, чем эквивалентное количество изолированных мономерных звеньев, потому что некоторое количество водного раствора входит в клубок. Поэтому полимерные растворы могут рассеивать свет и показывать значительно более высокую вязкость, чем вода [5].

В случае полиэлектролитов плотность заряда также является важным параметром, который может быть экспериментально определен методом коллоидного титрования [6]. Плотность заряда выражается в терминах мольных процентов заряженных групп или  $мэкв/г$ .

Как правило, полиэлектролиты содержат четвертичные аммониевые группы, обладающие формальным положительным зарядом независимо от  $pH$ , и они являются сильными полимерными электролитами. Некоторые природные вещества и их производные (например хитозан) также используются при обработке воды. Обычные сополимеры акриламида широко используются в водной индустрии [7,8].

Обнаружено, что гидролиз эфирных групп и последующая потеря катионного заряда зависят от  $pH$ . Полимер устойчив при  $pH 4$ , и до  $pH 8.5$  гидролиз акриламидных единиц не наблюдается [9-12].

Целью данного исследования является изучение влияния уксусной кислоты на изменение  $Z$ -потенциала и структурирование катионного полиакриламида в водном растворе.

## Методы эксперимента

В качестве объекта исследования был использован катионный полимер ZETAG 9014 (BASF SE Германия). Полимер в количестве  $0.3 г$  диспергируют в  $1 л$  дистиллированной воды, в результате чего получается мутный коллоидный раствор. Значения  $pH$  среды регулируют уксусной кислотой ( $0.1 н CH_3COOH$ ) и измеряют при комнатной температуре ( $25^{\circ}C$ ) после растворения полимера в воде при постоянном перемешивании магнитной мешалкой в течение  $1 мин$ .

Для определения распределения частиц по размерам и Z-потенциала был использован инструмент серии "Mavelrn Z – Sizer Nano" с применением ячейки из полистирола размером 12 мм.

## Обсуждение результатов

На рис. 1 представлено распределение частиц по размерам и заряда на поверхности частиц полиэлектролита, рН раствора которого составлял 4.36.

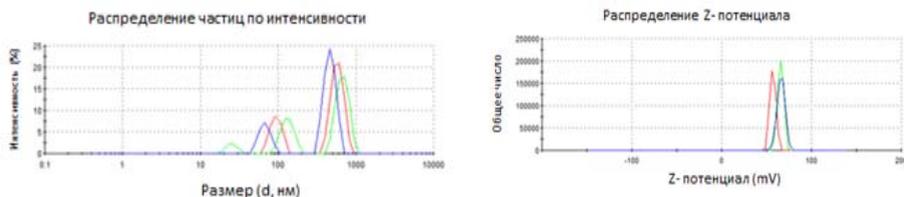


Рис. 1. Распределение частиц по размерам (РЧР) и распределение заряда на поверхности частиц полиэлектролита ZETAG 9014 в водном растворе (0.3 г/л).

Из рис. 1 следует, что имеет место бимодальное распределение частиц по размерам:  $580.7 \pm 103.3$  нм с интенсивностью 72.8% и  $94.56 \pm 15.39$  нм с интенсивностью 27.2%. Первый пик, по всей вероятности, характеризует истинные размеры молекул самого полимера, а второй – размеры агрегированных частиц этих первичных частиц. Можно предположить, что второй пик – это результат ассоциации шести молекул исходных частиц ( $94.56 \pm 15.39 \times 6 = 567.36 \pm 92.34$ ). При сопоставлении с распределением частиц по размерам второго пика ( $580.7 \pm 103.3$  нм) видно, что расхождение составляет  $(580.7 - 567.2) \times 100 / 580.7 = 2.32\%$ . Это находится в пределах ошибки измерения. Увеличение стандартного отклонения ( $103.3 - 92.34 = 10.96$  нм) также поддается объяснению. По-видимому, в действительности имеют место некоторые флуктуации распределения частиц при агрегировании, и простое умножение размеров частиц здесь не может характеризовать все тонкости образования новых структур в результате скопления частиц с некоторыми значениями стандартного отклонения их размеров. Z-потенциал равен  $56.8 \pm 3.35$  мВ.

При незначительном снижении рН (от 4.36 до 4.34) бимодальность распределения частиц по размерам сохраняется с некоторым уменьшением среднего размера частиц  $489.8 \pm 85.46$  нм с интенсивностью пика 81.9% для основного пика и  $72.72 \pm 11.36$  с интенсивностью пика 18.1% для второго пика. Наблюдается некоторое увеличение Z-потенциала –  $67.9$  мВ.

Дальнейшее снижение рН до 3.87 не приводит к уменьшению размера основных частиц  $485.6 \pm 103.8$  нм, однако наблюдается уширение

кривой распределения частиц по размерам. В качестве критерия последнего может служить отношение стандартного отклонения к среднему размеру частиц  $K$  (см. табл.). Если в первом случае значение  $K$  составляет 0.1745, то во втором – 0.2138. Такое поведение наблюдается и для второго пика, и соответствующие значения пиков, ответственные за размеры исходной молекулы полиэлектролита, составляют 0.1745 и 0.2258, соответственно.

При снижении рН до 3.52 продолжается уширение распределения частиц по размерам ( $K = 0.2619$  для частиц исходного полимера и  $K = 0.2486$  для агломерированных частиц), причем по мере снижения рН среды степень уширения распределения частиц по размерам исходного полимера больше увеличивается, чем это наблюдается у агломерированных частиц. Средний размер агломерированных частиц претерпевает незначительные изменения и составляет  $448.6 \pm 111.5$  нм с некоторым снижением интенсивности пика 73.7%. Наблюдается некоторое увеличение среднего размера первичных частиц  $121.2 \pm 31.74$  нм, причем интенсивность пика практически не меняется.

При рН 3.29 наблюдаются увеличение среднего размера агломерированных частиц –  $581.7 \pm 139.5$  нм, некоторое сужение распределение частиц по размерам ( $K = 0.2398$ ) и уменьшение интенсивности пика (65.9%). Увеличиваются также средний размер частиц первого пика ( $147.2 \pm 33.22$  нм) и его интенсивность (34.1%).

Таблица

**Изменение распределения частиц по размерам и Z-потенциала в зависимости от рН**

Распределение частиц по размерам и интенсивности				рН	Распределение Z-потенциала		
размер, d, нм	интенсивность, %	стандартное отклонение, d, нм	стандартное отклонение / размер, K		среднее, мВ	поверхность, %	стандартное отклонение, мВ
489.8 72.72	81.9 18.1	85.46 11.36	0.1745 0.1562	4.34	67.9	100	3.68
485.6 99.01	73.0 27.0	103.8 22.36	0.2138 0.2258	3.87	75.8	100	4.91
448.6 121.2	73.7 26.3	111.5 31.74	0.2486 0.2619	3.52	75.6	100	6.02
581.7 147.2	65.9 34.1	139.5 33.22	0.2398 0.2257	3.29	58.8 94.5	61.7 38.3	6.42 5.21
436.0 95	90.4 9.6	140.2 12.04	0.3216	3.12	125	100	4.41

Необходимо отметить, что снижение рН водного раствора полиэлектролита с помощью уксусной кислоты не приводит к необратимому деструктурированию молекулы полимера. Кроме того, бимодальное распределение частиц по размерам сохраняется при всех значениях рН, и средний размер агломерированных частиц (второй пик РЧР) претер-

певают незначительные изменения. По всей видимости, это результат того, что уксусная кислота — относительно слабый электролит. Таким образом, для использования такого полиэлектролита в кислой среде наиболее приемлемо использование именно уксусной кислоты (см. табл. и рис. 2).

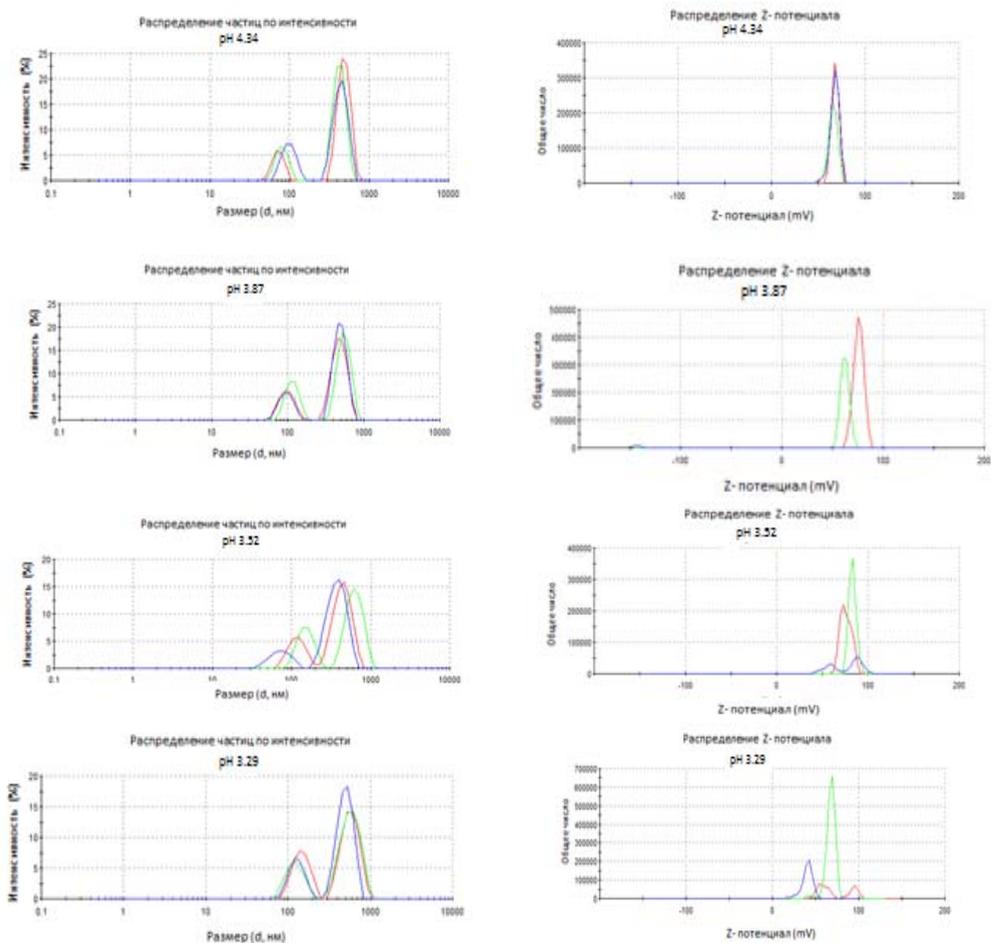


Рис. 2. Распределение частиц по размерам и Z-потенциала в растворе катионного полиэлектролита ZETAG 9014 при различных значениях pH. pH контролировался с помощью  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

На рис. 3 представлено изменение Z-потенциала в зависимости от pH среды, контролируемое с помощью уксусной кислоты. Из рисунка следует, что с уменьшением pH Z-потенциал увеличивается. И если в интервале pH 4.5-3.6 он практически не меняется, то в интервале pH 3.6-3.2 наблюдается резкое увеличение значений Z-потенциала —  $125 - 72 = 53 \text{ мВ}$ .

По-видимому, при снижении pH среды с помощью уксусной кислоты происходит взаимодействие молекулы полимера с уксусной кисло-

той с образованием устойчивого соединения с карбоксильными группами, что и вызывает увеличение Z-потенциала.

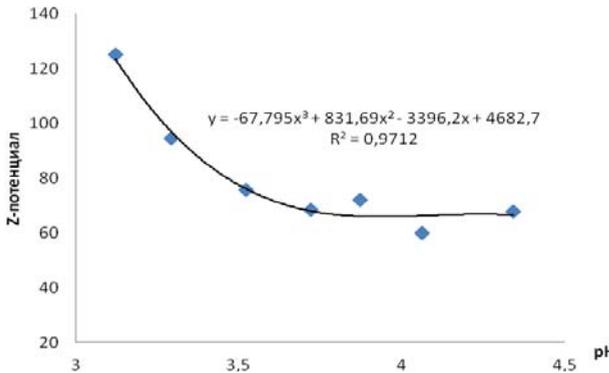


Рис. 3. Зависимость Z-потенциала от pH, контроль с помощью уксусной кислоты.

Таким образом, при использовании уксусной кислоты для снижения pH среды практически не наблюдается разрушения молекулы полимера. Бимодальное распределение частиц по размерам сохраняется при всех значениях pH, и размеры агрегированных частиц (второй пик РЧР) претерпевают незначительные изменения. По всей видимости, это результат того, что уксусная кислота — относительно слабый электролит, и не может не только разрушать структуру самой молекулы полимера, но и те слабые межчастичные связи, которые приводят к агрегированию первичных частиц полиэлектролита. Для использования полиэлектролита ZETAG 9014 в кислой среде наиболее приемлемо использование именно уксусной кислоты. Кроме того, важно отметить, что с уменьшением pH увеличивается Z-потенциал.

**ZETAG 9014 ՊՈԼԻԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻ ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ԲԱՇԽՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԵՎ Z-ՊՈՏԵՆՑԻԱԼԻ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇ ՕՐԻՆԱԿԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԲԱՅԱՆԱԹՎԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ pH ՓՈՓՈԽՈՒԹՅԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ**

**Լ. Ս. ՆԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ**

*Z-պոտենցիամետրական եղանակով ուսումնասիրվել են Zetag 9014 կատիոնային պոլիմերի կառուցվածքային փոփոխությունները ջրային միջավայրում pH ազդեցության տակ: Պոլիէլեկտրոլիտի ջրային միջավայրի pH փոփոխվել է քաղցախաթթվի օգնությամբ: Հաստատվել է, որ սկզբնական պոլիմերի ագլոմերացված կառուցվածքը ենթարկվում է աննշան փոփոխությունների և պոլիմերի մոլեկուլը նույնպես աննշան կերպով է քայքայվում: Նման պոլիէլեկտրոլիտը թթվային միջավայրում կիրառելու համար առավել նպատակահարմար է օգտագործել հենց քաղցախաթթու: Բացի այդ, pH-ի իջեցմանը զուգահեռ տեղի է ունենում Z-պոտենցիալի արժեքի մեծացում:*

# SOME CHANGES IN DISTRIBUTION OF PARTICLES AND Z-POTENTIAL OF POLYELECTROLITE ZETAG 9014 BY CHANGING THE pH USING ACETIC ACID

L. S. HAYRAPETYAN

Yerevan State University  
1, A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia  
E-mail: lusinehayrapetyan@mail.ru

Polymers were used in the flocculation water treatment, at least for the past four decades. The main uses of organic polyelectrolytes in the production of drinking water are flocculation and dewatering of sludge treatment facilities.

Z-potentiometric method has been used to investigate structural changes of a cationic polymer Zetag 9014 in aqueous solution under the effect of pH. As the agent used to modify the pH of the aqueous polyelectrolyte solution acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) was used.

Apparently at lower pH polymer's molecules interact with acetic acid to form stable compound with carboxyl groups, which causes an increase in Z-potential.

Reducing the pH of aqueous polyelectrolyte solution with acetic acid does not lead to irreversible destructuring of the polymer molecules and practically no degradation of the polymer molecule is observed. Furthermore, bimodal particle size distribution is preserved at all the pH values and the average agglomerated particle size (the second peak of the particle size distribution - PSD) undergoes slight changes.

As a result, acetic acid is likely considered as a relatively weak electrolyte, because it can not destroy the structure of the polymer molecules nor those weak interparticle bonds which lead to agglomeration of the primary particles of polyelectrolyte. Thus the use of acetic acid as an acidic medium in polyelectrolyte is more suitable.

Furthermore, it is important to note that a decrease in pH increases Z-potential.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bolto B., Gregory J. // *Water Researcher*, 2007, v. 41, p. 2301.
- [2] Rout D., Verma R., Agarwal S.K. // *Water Sci. Technol.*, 1999, v. 40, №2, p.137.
- [3] Nozaic D.J., Freese S.D., Thompson P. // *Water Sci. Technol.*, *Water Supply*, 2001, v. 1, №1, p. 43.
- [4] Napper D.H. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*. Academic Press, London. 1983, p. 304.
- [5] Scott J.P., Fawell P.D. Ralph D.E., Farrow J.B. // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, v.62, №12, p. 2097.
- [6] Kam S.K., Gregory J. // *Water Res.*, 2001, v. 35, №15, p. 3557.
- [7] Bolto B.A. // *Progr. Polym. Sci.*, 1995, v. 20, №6, p. 987.
- [8] Baade W., Hunkeler D., Hamielec A.E. // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989, v. 38, №1, p. 185.
- [9] Aksberg R., Wagberg L. // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989, v.38, №2, p. 297.
- [10] Smith-Palmer T., Campbell N., Bowman J.L., Dewar P. // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, v.52, №9, p. 1317.
- [11] Lafuma F., Durand G. // *Polym. Bull.*, 1989, v. 21, №3, p. 315.
- [12] Van de Wetering P., Zuidam N.J., van Steenberg M.J., van der Houwen O.A.G.J., Underberg, W.J.M., Hennink W.E. // *Macromolecules*, 1998, v. 31, №23, p. 8063.