

На правах рукописи

ПАЛАМАРЧУК Ирина Анатольевна

**ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ С ПОЛИАМИНАМИ**

05.21.03. – Технология и оборудование химической переработки
биомассы дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Архангельск
2009

Работа выполнена в лаборатории химии лигнина Института экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск

Научные руководители:

доктор химических наук
Н.И. Афанасьев
кандидат химических наук, доцент
О.С. Бровко

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
А.М. Айзенштадт
кандидат химических наук, доцент
Т.В. Левандовская

Ведущая организация:

Алтайский государственный
университет

Защита состоится «28» мая 2009 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 212.008.02 в Архангельском государственном техническом университете по адресу: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Архангельского государственного технического университета.

Автореферат разослан

2009 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, профессор

Т.Э. Скребец

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Повышенное внимание к вопросам рационального использования природных ресурсов, решению экологических проблем, в том числе путем утилизации промышленных отходов, инициирует поиски решений комплексного использования растительного сырья. В этом плане технические лигнины, с одной стороны, представляют собой отход предприятий химической переработки древесины, а с другой – могут рассматриваться в качестве основы для получения промышленно важных продуктов с заданными физико-технологическими свойствами.

Полиэлектролиты (ПЭ), образующиеся при переработке природного сырья, (лигносульфонаты (ЛС) – вторичный продукт сульфитной делигнификации древесины и хитозан (ХТ) – дезацетилированная форма хитина), равно как и синтетический полимер полиэтиленполиамин (ПЭПА), могут быть широко использованы для получения полиэлектролитных комплексов (ПЭК) различного технического назначения.

ПЭК представляют собой продукты взаимодействия противоположно заряженных ПЭ, функциональные группы которых обладают сродством друг к другу. Исследованию реакций между противоположно заряженными ПЭ уделяется большое внимание, поскольку их изучение представляет интерес как с точки зрения моделирования процессов, протекающих в живой природе, так и с точки зрения их практического использования. ПЭК могут быть получены путем кооперативных взаимодействий природных или синтетических ПЭ катионного и анионного типов, благодаря чему эти комплексы нашли широкое применение при получении разделительных мембран; в виде сорбентов и ионообменников при извлечении ионов тяжелых металлов из сточных вод; для утилизации растворенных в воде ПЭ; для улучшения свойств строительных материалов и др. Таким образом, изучение полиэлектролитных взаимодействий лигносульфонатов с полиаминами, получение и оценка физико-химических свойств образующихся на их основе ПЭК **является актуальным.**

Цель и задачи исследования. Цель работы – исследование взаимодействия лигносульфонатов с полимерными аминами и изучение физико-химических свойств образующихся полиэлектролитных комплексов. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- провести сравнительный анализ физико-химических свойств лигносульфоната натрия, хитозана и полиэтиленполиамина;
- изучить взаимодействие лигносульфоната натрия с аминоксодержащими полиэлектролитами (хитозаном и полиэтиленполиамином), состав и физико-химические свойства образующихся полиэлектролитных комплексов;

- предложить способ очистки сточных вод сульфит-целлюлозных предприятий методом комплексообразования и оценить сорбционные и транспортные свойства полиэлектролитных комплексов на основе лигносульфоната натрия и полиаминов.

Научная новизна. Впервые получены полиэлектролитные комплексы ЛС-На с ХТ. Проведено сравнительное изучение поликомплексов на основе ЛС-На и аминоксодержащих полиэлектролитов линейной структуры (ПЭПА и ХТ). Определены условия образования ПЭК и области фазового разделения систем. Показано, что в результате реакции комплексообразования низкомолекулярная фракция ЛС-На образует водорастворимые нестехиометрические комплексы при мольной доле ПЭПА $< 0,17$, ХТ $< 0,22$, а высокомолекулярная фракция ЛС-На образует водонерастворимые стехиометрические комплексы при мольной доле ПЭПА $0,46$, а ХТ $0,48$.

Практическая значимость. Предложен способ очистки сточных вод от лигносульфонатов методом комплексообразования, который позволяет удалить 82–94 % ЛС при комплексообразовании с ПЭПА и ХТ соответственно; образующиеся при этом осадки-комплексы представляют собой сорбенты ионов тяжелых металлов из растворов. Получены разделительные мембраны на основе полимеров природного происхождения ЛС-На и ХТ и показана принципиальная возможность их использования в процессах диализа.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях в городах: Казань, Турку (Финляндия), Екатеринбург, Рига (Латвия), Вена (Австрия), Архангельск.

Работа выполнена в соответствии с планом ФНИР ИЭПС УрО РАН по теме «Синтез и свойства наноструктур на основе лигнина» № 01.2.00607686 и при поддержке Гранта администрации Архангельской области (проект № 4 – 2, 2008 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано в соавторстве 10 печатных работ, в том числе 5 статей, из них 3 из списка ВАК, 3 материалов докладов конференций различного уровня – от всероссийских до международных. Получено 2 патента на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, включающей три раздела, выводов и списка литературы. Содержание работы изложено на 149 страницах, включая 59 рисунков и 20 таблиц, библиография содержит 112 наименований.

На защиту выносятся:

- сравнительный анализ физико-химических и конформационных свойств ПЭ: лигносульфоната натрия, хитозана и полиэтиленполиамин;
- основные закономерности взаимодействия ПЭ в системах ЛС-На – ПЭПА и ЛС-На – ХТ;

- оценка возможностей применения ПЭК для извлечения ЛС-Na из сточных вод сульфит-целлюлозных предприятий; сорбционные и транспортные свойства ПЭК на основе лигносульфоната натрия и полиаминов.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Дано обоснование актуальности, показана научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

Литературный обзор. Обобщены сведения о структуре и физико-химических свойствах ПЭ. Рассмотрены реакции образования ПЭК. Отмечена взаимосвязь строения и физико-химических свойств ПЭ и ПЭК, полученных на их основе. Отражены наиболее перспективные области применения ПЭК. На основании анализа литературных данных определены цель, задачи и методы исследования.

Методическая часть. Приведены данные о методах и объектах исследования (табл. 1):

- технические ЛС-Na, полученные в результате сульфитной делигнификации древесины ели на ОАО «Группа «Илим» в г. Коряжме, ТУ 13-0281036-029-94, очищены от низкомолекулярных примесей методом ультрафильтрации с использованием полупроницаемой полисульфонамидной мембраны ПСУ-70;
- фракции ХТ, полученные из хитина, выделенного из панциря дальневосточного краба, ТУ 9289-002-11418234-99, ВНИТИБП «Биопрогресс», Московская область;
- ПЭПА – синтетический полиамин, ТУ 2413-357-00203447-99.

Таблица 1 – Характеристика объектов исследования

Объект исследования	Степень дезацетилирования	Массовая доля, %		
		сухих веществ	зола	азота
ХТ-1	0,87	89,4	0,70	6,46 ± 0,03
ХТ-2	0,84	92,0	0,53	7,74 ± 0,48
ХТ-3	0,79	88,9	0,57	7,80 ± 0,51
ЛС-Na	–	92,2	13,8	–
ПЭПА	–	98,0	–	29,20 ± 0,38

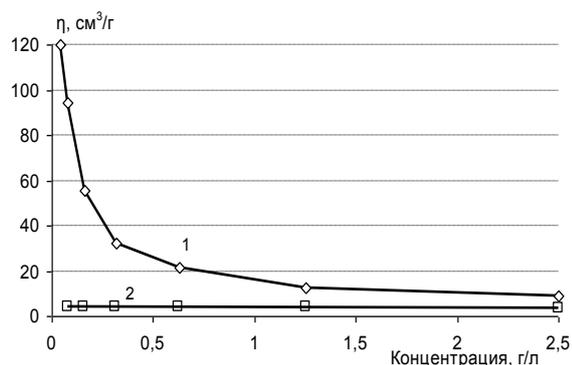
Определение компонентного и функционального составов, вязкости растворов, потенциометрическое титрование, спектральный анализ, определение содержания катионов тяжелых металлов (титриметрически и фотометрически) проводили по общепринятым методикам. При определении молекулярных масс ПЭ использовали несколько методов: гель-проникающую хроматографию (ГПХ), вискозиметрический метод с расчетом по уравнению Марка – Куна – Хаувинка, метод неустановившегося равновесия и расчетный метод с использованием гидродинамического инварианта Цветкова – Кленина, диффузии и вязкости ($M_{D\eta}$). Поверхностное натяжение измеряли по методу Вильгельми. Разделительные мембраны получали по оригинальной методике.

Экспериментальная часть состоит из трех разделов.

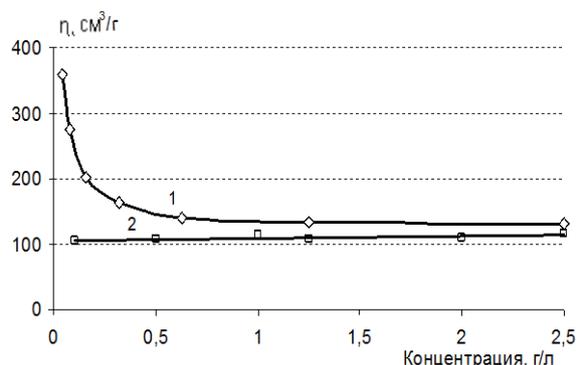
Сравнительная характеристика физико-химических свойств ПЭ: ЛС-На, ХТ и ПЭПА.

Лигносульфат натрия – анионоактивный многофункциональный полимер, содержит карбонильные, гидроксильные (фенольные и спиртовые), карбоксильные и сульфогруппы в натриевой форме. *Хитозан* – катионоактивный аминополисахарид, наряду с полярными гидроксильными группами содержит реакционноспособные аминогруппы. *ПЭПА* содержит аминогруппы с различной степенью замещения, главным образом вторичные, а на концах цепи также и первичные, поэтому является типичным ПЭ катионного типа.

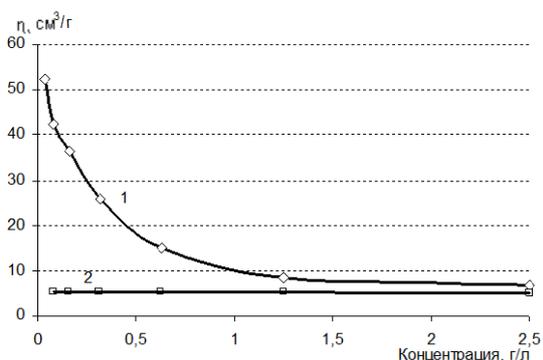
Наличие в макромолекулах изучаемых полимеров ионогенных групп придает им свойства ПЭ с характерным для них полиэлектролитным эффектом – аномальным повышением приведенной вязкости разбавленных растворов при концентрации ниже 1 г/л, что может быть обнаружено при изучении гидродинамических характеристик полимеров. На рисунке 1 (а, б, в) показан полиэлектролитный эффект в водных растворах ЛС-На, протонированного ХТ, ПЭПА и подавление этого эффекта при добавлении низкомолекулярных солей (0,1М NaCl; 0,33М CH₃COOH + 0,3М NaCl; 0,1М NaCl, соответственно).



а)



б)



в)

Рисунок 1 – Зависимость приведенной вязкости водных (1) и водно-солевых (2) растворов от концентрации ПЭ при температуре 25 °С:
а – ЛС-На, б – ХТ (M = 30000 а. е. м.) и в – ПЭПА

Молекулярные массы полимергомологов ХТ были рассчитаны двумя методами – вискозиметрическим и с использованием гидродинамического инварианта Цветкова – Кленина, диффузии и вязкости (M_η и $M_{D\eta}$). Средние молекулярные массы ЛС-На были определены тремя методами: вискозиметрическим, методом не-

установившегося равновесия и методом ГПХ (табл. 2). Молекулярные массы, определенные методами неустановившегося равновесия и ГПХ, хорошо коррелируют друг с другом, при этом молекулярная масса, определенная вискозиметрическим методом, несколько отличается от них. Это объясняется тем, что при одной и той же молекулярной массе макромолекула может иметь неодинаковые размер и форму, что по-разному влияет на характеристическую вязкость (при $a < 1$ $M_\eta < M_w$). Молекулярная масса ПЭПА (табл. 2) определена расчетным методом с использованием гидродинамического инварианта Цветкова – Кленына, диффузии и вязкости.

Таблица 2 – Гидродинамические и молекулярные характеристики ПЭ

Полиэлектролит	[η] (25 ⁰ C), см ³ /г	Молекулярная масса, <i>a.e.m.</i>		
		M_η	$M_{D\eta}$	M_w
ЛС-Na	3,84±0,02	21000	–	24000 (24000*)
ПЭПА	5,20±0,03	–	5000	–
ХТ-1	105,10±0,04	30000	30000	–
ХТ-2	339,40±0,04	88000	88000	–
ХТ-3	1041,20±0,05	248000	246000	–

Примечание - * определена методом ГПХ.

Оценка конформационного состояния макромолекул полимеров в растворах проведена по температурным коэффициентам характеристической вязкости. В таблице 3 приведены уравнения зависимостей приведенной вязкости от концентрации при различных температурах для растворов ЛС-Na, ПЭПА и ХТ. Зависимости $\eta = f(C)$ для ЛС-Na и ПЭПА, полученные при подавлении полиэлектролитного эффекта, проявляются слабее, чем для хитозана. Кроме того, в ряду полимергомологов ХТ с увеличением молекулярной массы эта зависимость проявляется сильнее, что приводит к значительному возрастанию градиента наклона прямой. Следовательно, ЛС-Na и ПЭПА можно охарактеризовать как плотные ограниченно протекаемые растворителем структуры, а ХТ – как рыхлую, протекаемую структуру.

Для подавляющего большинства природных и синтетических полимеров с повышением температуры термодинамическое качество растворителя улучшается, что приводит к разбуханию полимерных клубков и соответственно к увеличению характеристической вязкости. В противоположность этому поведение ЛС-Na в растворах соответствует поведению жесткоцепных полимеров, что подтверждается расчетом температурного коэффициента характеристической вязкости ($-2,1 \cdot 10^{-2}$), т.е. с повышением температуры раствора происходит закономерное уменьшение и без того малых размеров макромолекул, что также характерно и для лигнинов.

Таблица 3 – Корреляционные уравнения зависимости приведенной вязкости растворов ЛС-Na, ПЭПА и ХТ от концентрации при различных температурах (полиэлектролитный эффект подавлен)

ПЭ	Температура, °С	Коэффициенты уравнения $\eta = \hat{a} \cdot \tilde{N} + \hat{a}$		Коэффициент парной корреляции, R ²
		<i>a</i>	<i>b</i>	
ЛС-Na	25	0,0007	3,84	0,98
	30	0,0007	3,48	0,94
	35	0,0008	3,11	0,92
ПЭПА	25	0,0203	5,18	0,97
	30	0,0197	5,19	0,99
	35	0,0190	5,19	0,98
ХТ-1	25	4,0427	105,07	0,95
	30	3,7516	100,75	0,95
	35	3,4601	96,43	0,95
ХТ-2	25	88,7570	339,40	0,97
	30	82,9970	328,82	0,97
	35	77,2350	318,24	0,98
ХТ-3	25	142,4300	1041,20	0,95
	30	120,4000	985,80	0,93
	35	98,3900	930,40	0,90

Отрицательный температурный коэффициент характеристической вязкости получен также и для хитозана $-(0,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$, что подтверждает имеющиеся литературные данные и является характерным свойством умеренно жесткоцепных полимеров. Для ПЭПА температурный коэффициент характеристической вязкости на 1–2 порядка меньше, чем для ХТ и ЛС-Na и имеет положительное значение ($0,1 \cdot 10^{-3}$). Положительный температурный коэффициент характеристической вязкости позволяет отнести ПЭПА к гибкоцепным полимерам, а его величина свидетельствует о слабом межмолекулярном взаимодействии.

Известно, что природные и технические лигнины, хитозан и многие синтетические полимеры полидисперсны. Распределение частиц по размерам в водных растворах ЛС-Na, протонированного ХТ и ПЭПА изучено методом динамического светорассеяния. Для ЛС-Na отмечается наличие трех мод с размерами молекул: 2–5; 25–35 и 100–200 нм. Для ХТ с молекулярной массой 30000 *а. е. м.* отмечается наличие двух мод с размерами молекул: 80–110 и 400–800 нм. Для ПЭПА – две моды с размерами молекул: 8–20 и 300–500 нм. Это свидетельствует о широкой полидисперсности изучаемых полимеров. Для ЛС-Na полидисперсность образца подтверждается также бимодальным характером молекулярно - массового распределения, полученного методом ГПХ, и высоким значением степени полидисперсности (5,5).

Размер основной массы макромолекул ЛС-Na не превышает 5 нм, присутствие некоторого количества частиц с размером до 200 нм косвенно указывает на их ассоциативную природу. Следует отметить, что образование ионных ассоциа-

тов – характерная особенность не только лигносульфонатов, но и других ПЭ. Высказываются предположения, что образование ассоциатов обусловлено водородными связями и гидрофобными взаимодействиями макромолекул. Присутствие на гистограммах ХТ и ПЭПА частиц с размерами до 800 и 500 нм соответственно также свидетельствует об образовании надмолекулярных структур.

Сульфогруппы ЛС-На и аминогруппы ХТ и ПЭПА имеют высокое сродство к дипольным молекулам воды, поэтому ЛС-На, ХТ и ПЭПА хорошо набухают в воде. Постоянные набухания (K_n) определяли по тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости $\ln(q_\infty - q_t)$ от времени, где q_∞, q_t – степень набухания равновесная и в момент времени t соответственно (табл. 4). С ростом степени набухания постоянная набухания уменьшается. В ряду ХТ, ЛС-На и ПЭПА самая высокая степень набухания у ПЭПА. Для полимергомологов ХТ с увеличением молекулярной массы степень набухания снижается.

Таблица 4 – Расчет постоянной набухания для ЛС-На, ХТ и ПЭПА

ПЭ	Молекулярная масса, <i>a. e. m.</i>	Степень набухания q_∞	Постоянная набухания, $K_n \cdot 10^3$	Коэффициенты уравнения: $\ln(q_\infty - q) = \hat{a} \cdot t + \hat{a}$		Коэффициент парной корреляции, R^2
				<i>a</i>	<i>b</i>	
ЛС-На	24000	1,57	5,0	– 0,0050	0,42	0,92
ПЭПА	5000	4,20	4,6	– 0,0046	1,46	0,97
ХТ	30000	1,28	6,6	– 0,0066	0,07	0,98

Дифильное строение молекул ЛС-На, ХТ и ПЭПА, содержащих наряду с ионогенными функциональными группами незаряженные участки полимерных цепей, обуславливает их поверхностную активность: ЛС-На более поверхностно активен, чем ХТ и ПЭПА (табл. 5).

Таблица 5 – Поверхностная активность изучаемых полиэлектролитов

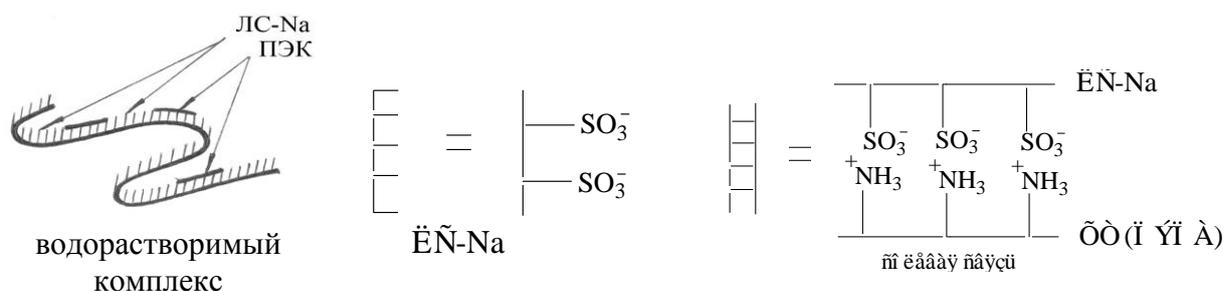
ПЭ	Молекулярная масса, <i>a. e. m.</i>	Поверхностная активность $G \cdot 10^{-3}$, Дж·м/кмоль	Коэффициенты уравнения: $\sigma = \hat{a} \cdot C + \hat{a}$		Коэффициент парной корреляции, R^2
			<i>a</i>	<i>b</i>	
ЛС-На	24000	25,0	– 25,0	72,5	0,97
ПЭПА	5000	18,1	– 18,1	72,5	0,98
ХТ	30000	5,2	– 5,2	72,5	0,99

Поверхностная активность исследуемых ПЭ зависит от их химического строения и от молекулярной массы. В ряду полимергомологов хитозана поверхностная активность возрастает с ростом молекулярной массы.

Свойства ПЭК на основе ЛС-Na, ХТ и ПЭПА, с одной стороны, определяются свойствами составляющих их ПЭ, а с другой – являются следствием взаимодействия на молекулярном уровне цепей этих полимеров.

Полиэлектролитные взаимодействия в системах лигносульфонат натрия – хитозан и лигносульфонат натрия – полиэтиленполиамин

Лигносульфонаты благодаря наличию ионогенных групп являются полианионами и могут взаимодействовать в водных средах с противоположно заряженными поликатионами с образованием смешанных водонерастворимых стехиометрических и водорастворимых нестехиометрических ПЭК. Макромолекулы ПЭ в таких комплексах удерживаются кооперативной системой ионных, водородных связей, а также силами Ван-дер-Ваальса, возникающими между отдельными звеньями макромолекул. Водорастворимые и водонерастворимые комплексы при определенных условиях способны образовывать гетерогенную систему (осадок – комплекс и супернатант). Водорастворимый ПЭК представляет собой молекулу блок-сополимера, включающую гидрофобные и гидрофильные блоки. Гидрофобный блок состоит из звеньев ЛС-Na и полиамина, образовавших между собой последовательности солевых связей (собственно поликомплекс), гидрофильные блоки представляют собой ионизированные звенья ЛС-Na, включенного в нестехиометрический ПЭК в избытке:



Реакционные смеси при различных мольных соотношениях компонентов в системах ЛС-Na – ПЭПА и ЛС-Na – ХТ готовили смешением водных растворов ПЭ (кислотность смесей регулировали добавлением HCl). Образующиеся в процессе реакции комплексообразования осадки-комплексы выделяли, а для супернатантов по спектральным характеристикам определяли остаточное содержание ЛС-Na. Расчет состава ПЭК (φ), степени связывания ЛС-Na в комплекс (θ) и мольной доли ХТ (ПЭПА) в реакционной смеси (χ) проводили по формулам (1-4):

$$\theta = \frac{C_{\text{ЛС-На}}^K}{C_{\text{ЛС-На}}^{\text{СМ}}} \approx \frac{\varphi}{Z} \quad (1) \quad Z = \frac{C_{\text{ЛС-На}}^{\text{СМ}}}{C_{\text{ХТ(ПЭПА)}}^{\text{СМ}}} \quad (2) \quad \varphi = \frac{C_{\text{ЛС-На}}^K}{C_{\text{ХТ(ПЭПА)}}^K} \quad (3) \quad \chi = \frac{C_{\text{ОХИТ}}^{\text{С}}}{\tilde{N}_{\text{ОХИТ}}^{\text{Н}} + \tilde{N}_{\text{ЭН-На}}^{\text{Н}}} \quad (4)$$

C^K и $C^{\text{СМ}}$ – мольные концентрации компонентов в комплексе и в смеси соответственно; Z – состав реакционной смеси.

Для нерастворимого комплекса $\varphi \approx 1$, т.е. комплекс является стехиометрическим, а в растворе остается нестехиометрический комплекс с $\varphi < 1$ (табл. 6).

Таблица 6 – Состав смесей Z и комплексов φ в системе ЛС-На – ХТ (ПЭПА)

$C_{\text{ХТ(ПЭПА)}},$ г/л	$C_{\text{ЛС-На}}$ г/л	$\frac{C_{\text{ХТ(ПЭПА)}}}{C_{\text{ЛС-На}}}$	$C_{\text{ХТ(ПЭПА)}}^{\text{СМ}},$ моль/л	$C_{\text{ЛС-На}}^{\text{СМ}},$ моль/л	$C_{\text{ЛС-На}}^K,$ моль/л	χ	$Z_{\text{ЛС-На}}$ $\frac{\text{моль}}{\text{моль}}$	$\theta_{\text{ЛС-На}}$	$\frac{\varphi}{\text{моль}}$ $\frac{\text{моль}}{\text{моль}}$
хитозан									
0,12	2,50	0,05	0,0007	0,0039	0,0001	0,16	5,41	0,04	0,20
0,24	2,44	0,10	0,0014	0,0038	0,0004	0,27	2,70	0,11	0,30
0,30	2,42	0,13	0,0018	0,0038	0,0017	0,32	2,16	0,45	0,97
0,48	2,38	0,20	0,0028	0,0037	0,0032	0,43	1,35	0,84	1,14
0,59	2,35	0,25	0,0034	0,0037	0,0035	0,48	1,08	0,94	1,01
0,70	2,33	0,30	0,0041	0,0037	0,0037	0,53	0,90	0,98	0,91
0,80	2,30	0,35	0,0047	0,0036	0,0038	0,56	0,77	0,99	0,80
0,91	2,27	0,40	0,0053	0,0036	0,0039	0,60	0,68	1,00	0,73
полиэтиленполиамин									
0,06	2,50	0,03	0,0008	0,0039	0,0001	0,17	4,77	0,03	0,13
0,13	2,50	0,05	0,0017	0,0039	0,0019	0,29	2,38	0,47	1,13
0,16	2,49	0,07	0,0021	0,0039	0,0031	0,35	1,84	0,80	1,47
0,20	2,49	0,08	0,0026	0,0039	0,0035	0,40	1,49	0,88	1,31
0,25	2,48	0,10	0,0033	0,0039	0,0035	0,46	1,19	0,89	1,06
0,37	2,45	0,15	0,0049	0,0039	0,0036	0,56	0,79	0,94	0,74
0,97	2,43	0,40	0,0128	0,0038	0,0037	0,77	0,30	0,96	0,29
1,89	2,36	0,80	0,0249	0,0037	0,0037	0,87	0,15	0,99	0,15

Приведенные на рисунке 2 (а, б) зависимости позволяют предположить, что в системе ЛС-На – ПЭПА при $\chi < 0,17$ (область фазового разделения 1) происходит образование водорастворимого комплекса нестехиометрического состава и кривая $\theta = f(\chi)$ имеет перегиб при $\chi = 0,17$ (при этом система остается практически гомогенной). Растворимость таких соединений в воде обусловлена наличием в частицах ПЭК достаточно большого числа ионизированных звеньев лиофилизующего ПЭ (ЛС-На), не участвующих в образовании межцепных связей.

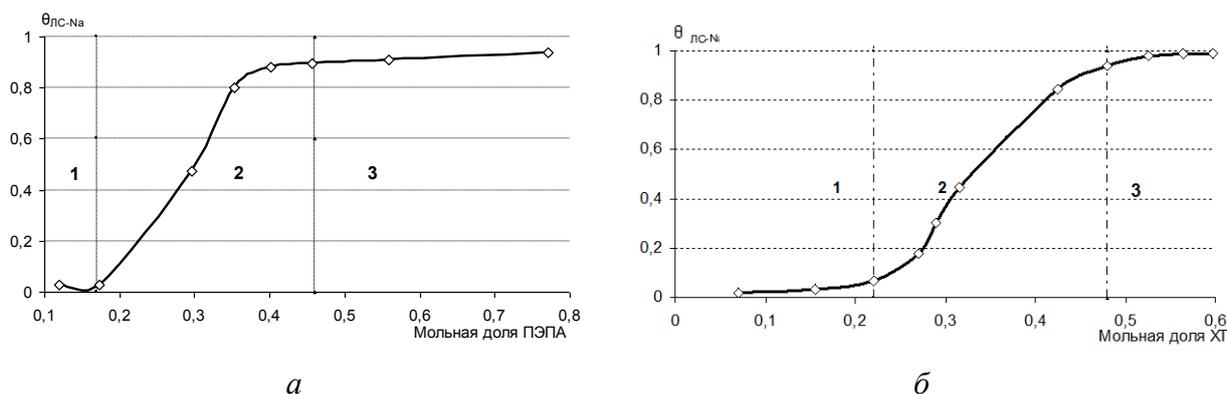


Рисунок 2 – Зависимость степени связывания ЛС-На в комплекс от мольной доли ПЭПА (а) и ХТ (б) в реакционной смеси; 1, 2, 3 – области фазового разделения систем

Далее при добавлении ПЭПА к реакционной смеси наряду с водорастворимыми комплексами начинают образовываться нерастворимые комплексы (область фазового разделения 2; $0,17 < \chi < 0,46$), которые выпадают в осадок при $\varphi \approx 1$, т.е. комплекс является стехиометрическим и дальнейшее увеличение доли ПЭПА не приводит к изменению θ (область фазового разделения 3; $\chi > 0,46$). Водорастворимые комплексы нестехиометрического состава ПЭПА образует с низкомолекулярными ЛС-На, а высокомолекулярная фракция ЛС-На со средними гидродинамическими размерами 35–100 нм преимущественно связывается в нерастворимый в воде стехиометрический комплекс. Для системы ЛС-На – ХТ образование водорастворимого комплекса происходит до $\chi = 0,22$, а стехиометрический комплекс макромолекулы ЛС-На с гидродинамическими размерами 2–5 нм образуют при мольной доле 0,48. При этом степень связывания ХТ в комплекс $\theta \approx 1$, а состав комплекса φ совпадает с составом исходной реакционной смеси Z.

Расчет состава комплекса ЛС-На – ХТ по данным элементного анализа дает значение $\varphi_{N/S} = 0,28$, что хорошо согласуется с $Z_{эkv.ХТ} = 0,27$ (отношение г-эквивалентов ПЭ в смеси) и $Z = 0,25$ (массовое отношение компонентов в смеси). Следовательно, практически все сульфогруппы ЛС-На доступны для заряженных аминогрупп ХТ, количественно вступают в межмолекулярное взаимодействие и составы конечных продуктов реакции комплексообразования φ соответствуют составам исходных реакционных смесей Z. Для поликомплексов с участием ПЭПА эти значения составляют $\varphi_{N/S} = 0,32$; $Z_{эkv.ПЭПА} = 0,11$ и $Z = 0,1$. Обнаруженное отклонение от рассчитанной стехиометрии обусловлено особенностью химического строения ПЭПА, макромолекулы которого содержат аминогруппы различной степени замещения (доступности), таким образом, не все атомы азота принимают участие в реакции комплексообразования.

Смешение водных растворов ЛС-На и ХТ (ПЭПА), сопровождалось изменением pH. На рисунке 3 (а, б) представлены кривые потенциметрического титрования кислотой и щелочью реакционных смесей ПЭ в эквимольном соотношении; лигносульфоновой кислоты (ЛСК), ХТ и ПЭПА.

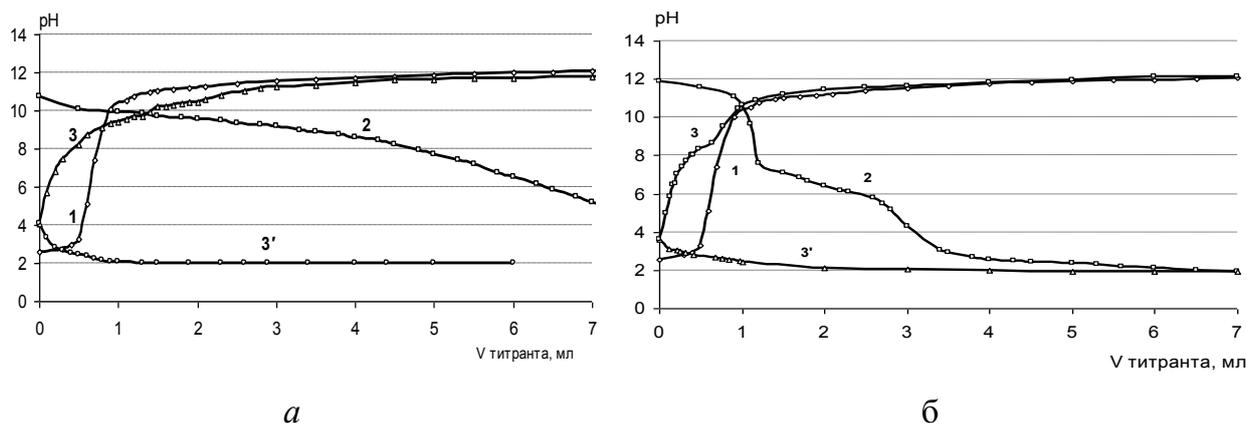


Рисунок 3 – Кривые потенциметрического титрования в системе
а – ЛСК – ПЭПА; *б* – ЛСК – ХТ: 1 – ЛСК+0,1 н. NaOH, 2 – ПЭПА (ХТ)+ 0,1 н. HCl и эквимольной смеси ЛСК – ПЭПА (ХТ): 3 – 0,1 н. NaOH, 3' – 0,1 н. HCl

Кривые титрования реакционных смесей NaOH лежат выше кривой титрования ЛСК, а кривые титрования HCl лежат ниже кривой титрования ХТ (ПЭПА). Это свидетельствует о том, что реакция между макромолекулами ЛС-Na и макромолекулами ХТ (ПЭПА) в кислой области проходит по механизму электростатического взаимодействия преимущественно между сульфогруппами ЛС-Na и аминогруппами полиоснования. Возможна также координация по фенольным гидроксильным группам ЛС-Na и аминогруппам ХТ (ПЭПА), что подтверждено данными ИК-спектроскопии. Дополнительным подтверждением кооперативного характера взаимодействия ЛС-Na с полиаминами служит зависимость степени связывания ЛС-Na в комплекс от pH реакционной смеси (рис. 4). При $pH < 4,0$ образование поликомплексов между ЛС-Na и ХТ (ПЭПА) протекает преимущественно по типу кулоновского взаимодействия с участием водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса. Подтверждением действия сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей может служить относительная стабильность комплекса в области pH выше 7, в которой электростатические взаимодействия преимущественно не сказываются.

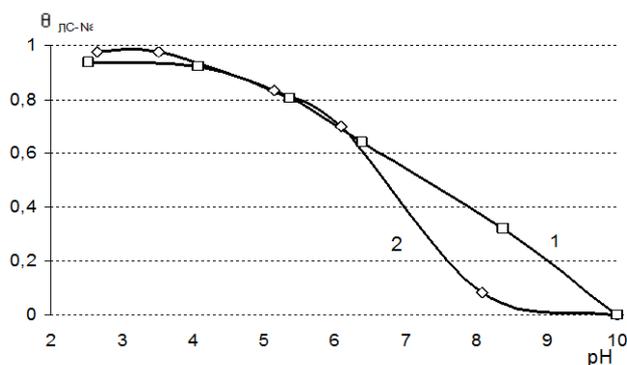


Рисунок 4 – Зависимость степени связывания ЛС-Na в комплекс от pH реакционной смеси в системах ЛС-Na – ПЭПА (1) и ЛС-Na – ХТ (2)

Введение в систему ЛС-Na – полиамин хлорида натрия приводит к тому, что реакция между ПЭ теряет свою специфичность – отклонения от эквимольности становятся значимыми, что приводит к смещению областей фазового разделения систем (рис.5).

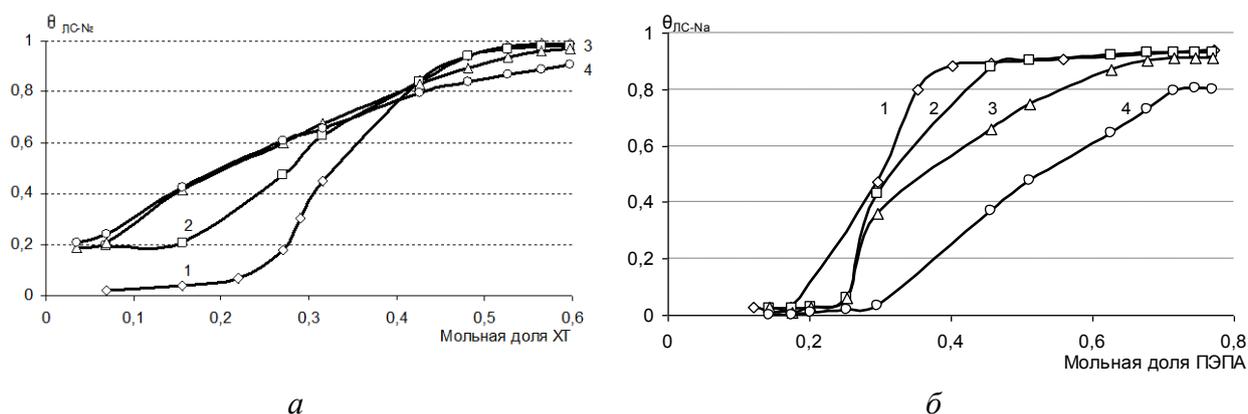


Рисунок 5 – Зависимость степени связывания ЛС-Na в комплекс от мольной доли полиамина в реакционной смеси при различной концентрации NaCl: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1 моль/л в системах ЛС-Na – ХТ (а) и ЛС-Na – ПЭПА (б)

Для системы ЛС-Na – ХТ – NaCl это, очевидно, объясняется тем, что при образовании водорастворимого комплекса в гидрофильном блоке присутствуют сульфогруппы ЛС-Na, а в гидрофобном – кроме аминогрупп еще и реакционно-способные гидроксильные группы ХТ. При добавлении NaCl к водорастворимому ПЭК происходит разрушение его гидратной оболочки, вследствие гидратации ионов соли. При этом усиливается склонность макромолекул водорастворимого ПЭК к межмолекулярной ассоциации. Таким образом, увеличение концентрации NaCl приводит к сужению области значений θ , в которой существует растворимый ПЭК. Для системы ЛС-Na – ПЭПА присутствие в гидрофобном блоке водорастворимого комплекса свободных аминогрупп, а в гидрофильном – сульфогрупп поляризует макромолекулу ПЭК. Введение NaCl приводит к разрушению гидратной оболочки водорастворимого ПЭК и самого ПЭПА, вследствие чего происходит его депротонирование. Таким образом, чтобы подавить конкурирующее влияние NaCl и достичь фазового разделения в изучаемой системе, необходимо ввести большее количество протонированного ПЭПА. При увеличении концентрации NaCl заметно расширяется область значений θ , в которой существует растворимый ПЭК.

Для оценки влияния низкомолекулярной соли на процессы формирования ПЭК нами были определены величины $pH_{кр}$ (точка перегиба на зависимости $\theta = f(pH)$) в системе ЛС-Na – ХТ. Добавление NaCl (рис. 6 а) сдвигает $pH_{кр}$ в область больших значений, т.е. присутствие соли способствует усилению комплексообразующей способности ЛС-Na и ХТ. Добавление NaCl (рис.6 б) в систему ЛС-Na – ПЭПА сдвигает $pH_{кр}$ в область меньших значений, что приводит к снижению степени связывания ЛС в комплекс; таким образом, присутствие низкомолекулярной соли снижает комплексообразующую способность полимерных компонентов и фактически нарушает структуру комплекса, что согласуется с результатами, приведенными на рис. 5 (б).

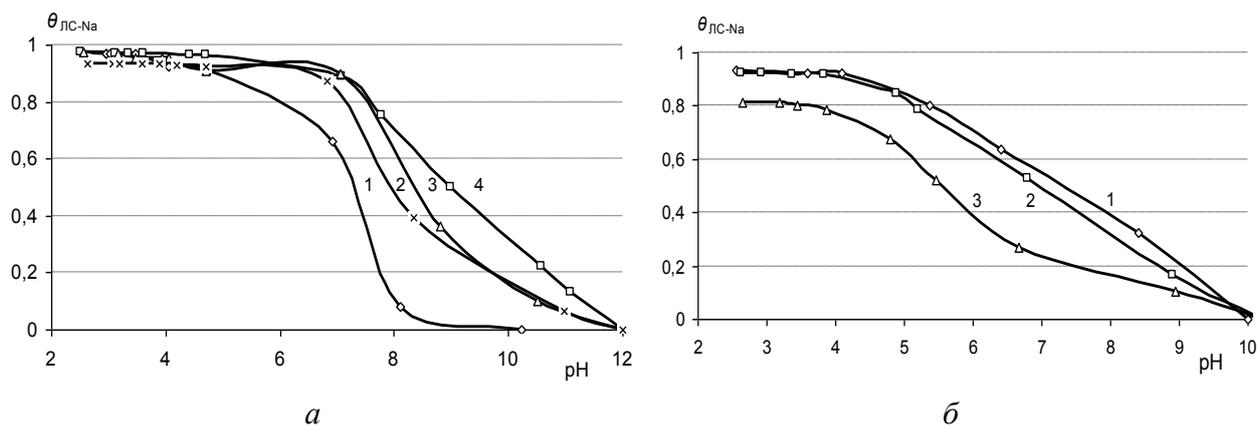


Рисунок 6 – Зависимость степени связывания ЛС-На в комплекс в системе ЛС-На – ХТ (а) и ЛС-На – ПЭПА (б) эквимолярного состава от рН в присутствии NaCl различной концентрации: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1 моль/л

Из представленных данных следует, что фазовые превращения в водно-солевых растворах нестехиометрических ПЭК неразрывно связаны с процессами ассоциации и диссоциации.

На рисунке 7 показана зависимость удельной вязкости в гетерогенных системах ЛС-На – ПЭПА и ЛС-На – ХТ от мольной доли аминоксодержащего ПЭ. На графиках имеются перегибы для комплексов с участием ПЭПА ($\chi \approx 0,46$) и с участием ХТ ($\chi \approx 0,48$). Можно предположить, что наблюдаемое плато на зависимости $\eta_{\text{уд}} = f(\chi)$ для комплексов, образованных с участием ПЭПА, обусловлено наличием в молекуле ПЭПА менее реакционноспособных вторичных аминогрупп, вступающих во взаимодействие с макромолекулами ЛС-На до полного завершения реакции комплексообразования. S-образный характер зависимости $\eta_{\text{уд}} = f(\chi)$ для комплексов, образованных с участием ХТ, видимо, связан с конформационными особенностями макромолекул ХТ, вызывающими стерические затруднения в реакции комплексообразования ХТ с ЛС-На. Снижение вязкости в изучаемых системах обусловлено формированием осадка нерастворимого комплекса и расслоением образовавшихся фаз.

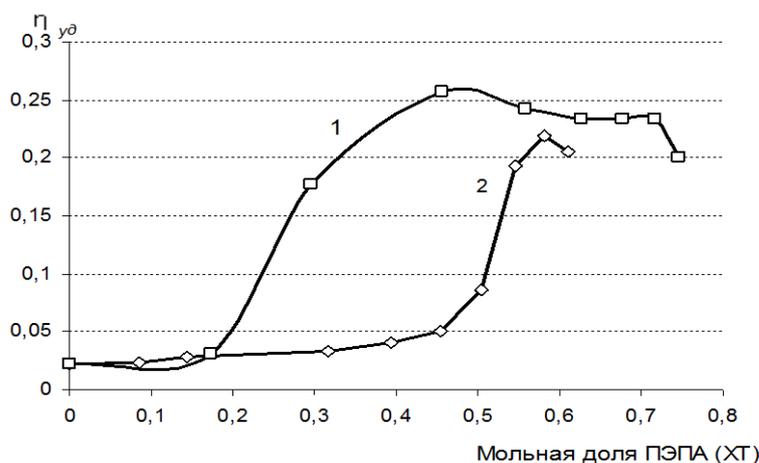


Рисунок 7 – Зависимость удельной вязкости в гетерогенных системах

ЛС-На – ПЭПА (1) и ЛС-На – ХТ (2) от мольной доли аминоксодержащего ПЭ в реакционной смеси

Полиэлектролитные комплексы ЛС-На – ПЭПА и ЛС-На – ХТ представляют собой нерастворимые, но хорошо набухающие в воде осадки (табл. 7).

Таблица 7 – Постоянные набухания поликомплексов ЛС-На – ПЭПА и ЛС-На – ХТ

ПЭК	Степень набухания q_{∞}	Постоянная набухания, $K_n \cdot 10^3$	Коэффициенты уравнения: $\ln(q_{\infty} - q) = a \cdot t + \hat{a}$		Коэффициент парной корреляции, R^2
			a	b	
ЛС-На – ПЭПА	1,16	6,6	- 0,0066	0,03	0,99
ЛС-На – ХТ	0,56	7,4	- 0,0074	- 0,74	0,99

Наглядно видно, что комплекс ЛС-На – ПЭПА лучше адсорбирует пары воды за счет более развитых гидрофильных центров поверхности, доступных молекулам воды.

Изучено влияние комплексообразования в гетерогенных системах ЛС-На – ПЭПА и ЛС-На – ХТ на их поверхностное натяжение. Данные о поверхностных свойствах реакционных смесей подтверждают факт комплексообразования, так как изменение этих свойств не подчиняется правилу аддитивности (рис. 8). Силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи и взаимодействие ионов противоположного знака являются силами притяжения и обуславливают фазовые переходы при образовании полиэлектролитных комплексов. Абсциссы точек излома на экспериментально полученных кривых $\sigma = f(C)$, соответствующие границам фазовых переходов, совпадают с показанными на рисунках 2 и 7.

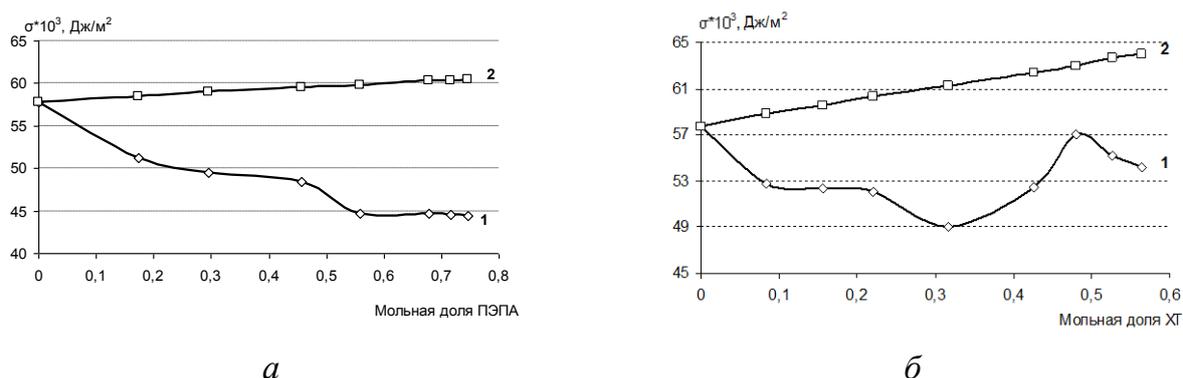


Рисунок 8 – Зависимость поверхностного натяжения гетерогенных систем ЛС-На – ПЭПА (а) и ЛС-На – ХТ (б)

от мольной доли аминоксодержащего ПЭ в реакционной смеси:

1 – экспериментально полученная кривая; 2 – аддитивная расчетная зависимость

В работе рассмотрены особенности физико-химических характеристик водорастворимых комплексов, образующихся с участием низкомолекулярных ЛС-На, которые обусловлены тем, что свойства низкомолекулярных лигносульфонатов ($M < 10000$ а. е. м.) приближаются к свойствам линейных ПЭ, а форма их мак-

ромолекул близка к стержнеобразной. Такие ЛС, в отличие от высокомолекулярных, при взаимодействии с полимерными основаниями ведут себя аналогично синтетическим олигомерам, и практически все сульфогруппы принимают участие в межмолекулярной реакции.

Физико-химические свойства полученных ПЭК позволили предложить ряд областей их практического применения.

Применение поликомплексов лигносульфонат – хитозан и лигносульфонат – полиэтиленполиамин

Эксперименты по осаждению лигносульфонатов полиаминами проводили на модельных водных растворах технических ЛС-Na. Способ позволяет практически полностью извлечь из водных растворов ЛС-Na: при комплексообразовании с ПЭПА (эквимолярное соотношение реагентов) степень извлечения составляет до 82 %, а при комплексообразовании с ХТ – 94 %.

Осадки комплексов ЛС-Na – ПЭПА и ЛС-Na – ХТ представляют собой твердые нерастворимые сорбенты, хорошо набухающие в воде. На рисунке 9 приведены показатели статической сорбционной емкости по отношению к ряду ионов тяжелых металлов: Cu(II), Ni(II), Cr(VI), Co(II), Hg(II), Ag(I). В данной работе механизм сорбции тяжелых металлов не изучался, а проведена лишь количественная оценка сорбционной способности и условий процесса сорбции ПЭК ЛС-Na – ПЭПА и ЛС-Na – ХТ. Показано, что на величину сорбционной емкости влияют условия процесса сорбции: время экспозиции сорбентов с растворами солей тяжелых металлов, перемешивание.

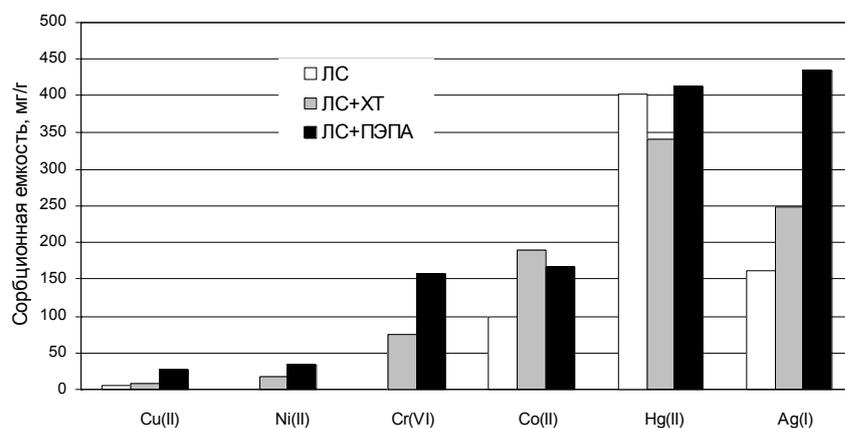


Рисунок 9 – Сорбционная емкость комплексов ЛС-Na – ПЭПА (ХТ) к ряду ионов тяжелых металлов: Cu(II), Ni(II), Cr(VI), Co(II), Hg(II), Ag(I) в сравнении с ЛС-Na

Получены мембраны из ПЭК на основе ЛС-Na и ХТ. Мембраны хорошо набухают в воде, поэтому были испытаны для процесса диализа. В таблице 8 приведены характеристики ЛС-Na до и после диализа, которые показывают, что в процессе диализа происходит концентрирование и фракционирование ЛС-Na.

Таблица 8 – Характеристика образцов ЛС-Na до и после диализа

ЛС-На	Сухие вещества %	Зольность, %	$M_w, \text{ а. е. м.}$	M_w/M_n
до диализа	7,8	13,8	24000	5,51
после диализа	9,3	10,2	37000	4,46

Содержание сухих веществ в ЛС-На после диализа увеличилось по сравнению с исходным ЛС-На, содержание золы уменьшилось, т.е. основное количество неорганических солей ушло в диффузат. Среднемассовая молекулярная масса высокомолекулярного образца возросла в 1,5 раза, а степень полидисперсности уменьшилась. Таким образом, показана принципиальная возможность использования ПЭК на основе ЛС-На и ХТ для процесса диализа.

Выводы:

1. Впервые получены ПЭК на основе ЛС-На с ХТ. Проведено сравнительное изучение свойств ПЭК на основе ЛС-На и аминокислотосодержащих ПЭ линейной структуры (ПЭПА и ХТ). Показано, что свойства этих комплексов зависят от химического строения, конформации и физико-химических свойств взаимодействующих полиэлектролитов.

2. Образование комплексов доказано методами капиллярной вискозиметрии, поверхностного натяжения, динамического светорассеяния и оптическими методами. Установлено, что при комплексообразовании имеет место фазовое разделение изучаемых систем, обусловленное электростатическими взаимодействиями, водородными связями и действием сил Ван-дер-Ваальса. Показано, что низкомолекулярная фракция ЛС-На образует водорастворимые нестехиометрические комплексы при мольной доле ПЭПА $< 0,17$, ХТ $< 0,22$, а высокомолекулярная – водонерастворимые стехиометрические комплексы при мольной доле ПЭПА 0,46, а ХТ 0,48. Реакция комплексообразования имеет кооперативный характер и существенно зависит от рН реакционной смеси.

3. Методом динамического светорассеяния установлено, что в образовании нерастворимых в воде стехиометрических комплексов с ПЭПА принимают участие макромолекулы ЛС-На со средними (35–100 нм), а с ХТ макромолекулы ЛС-На с малыми (2–5 нм) гидродинамическими размерами, что указывает на избирательность реакции комплексообразования полиэлектролитов.

4. Состав ПЭК ЛС-На – ХТ ($\varphi = 0,28$) совпадает с составом реакционной смеси ($Z = 0,25 \div 0,27$), следовательно, все сульфогруппы ЛС-На доступны для заряженных аминогрупп ХТ и количественно вступают в межмолекулярное взаимодействие. Для поликомплексов ЛС-На – ПЭПА эти значения не совпадают ($\varphi = 0,32$; $Z = 0,10 \div 0,11$), что обусловлено особенностью химического строения ПЭПА, макромолекулы которого содержат аминогруппы различной степени заме-

щения; таким образом, не все атомы азота принимают участие в реакции комплексообразования.

5. Добавление хлорида натрия в систему ЛС-На – ХТ способствует усилению комплексообразующей способности полимерных компонентов, а в систему ЛС-На – ПЭПА – препятствует процессу комплексообразования. Чем выше ионная сила раствора, тем при меньшей (большей) доле хитозана (ПЭПА) в реакционной смеси происходит фазовое разделение изучаемых систем, что связано с различной структурной организацией образующихся ПЭК.

6. Предложен способ очистки сточных вод от лигносульфонатов методом комплексообразования с ПЭПА и ХТ, который позволяет удалить от 82 % до 94 % ЛС. На основе полиэлектролитных комплексов получены сорбенты ионов тяжелых металлов и изучено влияние условий проведения процесса сорбции на сорбционную емкость. Показана принципиальная возможность использования ПЭК в виде полупроницаемых мембран для процесса диализа.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Паламарчук, И.А. Кооперативные взаимодействия в системе лигносульфонат – хитозан [Текст] / И.А. Паламарчук, Н.А. Макаревич, О.С. Бровко, Т.А. Бойцова, Н.И. Афанасьев // Химия растительного сырья. – 2008. – № 4. – С. 24–29.
2. Серов, В.А. Комплексообразование в системе лигносульфонат натрия - полиэтиленполиамин [Текст] / В.А. Серов, О.С. Бровко, И.А. Паламарчук // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – № 14. – С. 485–489.
3. Макаревич, Н.А. Комплексообразование в системе лигносульфонат-хитозан [Текст] / Н.А. Макаревич, Н.И. Афанасьев, Т.А. Бойцова, И.А. Паламарчук // Доклады национальной академии наук Беларуси. – 2008. – Т. 52, № 4. – С. 49-51.
4. Макаревич, Н.А. Полиэлектролитные комплексы на основе лигносульфоновой кислоты, хитозана и полиэтиленполиамины [Текст] / Н.А. Макаревич, И.А. Паламарчук, Т.А. Бойцова, О.С. Бровко, Н.И. Афанасьев // Известия национальной академии наук Беларуси. – 2008. – № 3. – С. 24–27.
5. Serov, V.A. The modification of lignosulfonate by complexation with polyethylenpolyamin in aqueous solution: IR spectra analysis [Text] / V.A. Serov, O.S. Brovko, I.A. Palamarchuk // IX European Workshop on Lignocellulose and Pulp: Advances in Chemistry and Processing of Lignocellulose, Vienna. – 2006. – P. 500–501.
6. Пат. № 2308420 Российская Федерация. Способ очистки водных растворов от лигносульфонатов комплексообразованием с полиэтиленполиамином [Текст] / В.А. Серов, О.С. Бровко, И.А. Паламарчук; № 2006102800/15, заявл. 31.01.2006; опубл. 20.10.2007, Бюл. № 29.

7. Макаревич, Н.А. Синтез поликомплексов лигносульфоната натрия и водорасстворимого хитозана [Текст] / Н.А. Макаревич, Н.И. Афанасьев, И.А. Паламарчук, Т.А. Бойцова // Материалы II Международной конференции «Физикохимия лигнина». – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2007. – С. 102–105.
8. Паламарчук, И.А. Комплексообразование лигносульфонатов с полиаминами [Текст] / И.А. Паламарчук, О.С. Бровко, Т.А. Бойцова, Н.А. Макаревич // Всероссийская конференция с международным участием «Северные территории России: проблемы и перспективы развития». – Архангельск, 2008. – С. 1025–1029.
9. Заявка на пат. № 2007119364/15(021111) Российская Федерация. Способ очистки лигнинсодержащих сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности растворами хитозана [Текст] / Н.А. Макаревич, И.А. Паламарчук, Т.А. Бойцова. Решение о выдаче патента от 18.11.2008.
10. Бровко, О.С. Полимoleкулярные характеристики лигносульфоната натрия, хитозана и полиэтиленполиамина [Текст] / О.С. Бровко, И.А. Паламарчук, Н.А. Макаревич, Т.А. Бойцова // Химия растительного сырья. – 2009. – № 1. – С. 29–31.

Автор выражает искреннюю благодарность научным руководителям д.х.н. Афанасьеву Н.И. и к.х.н. Бровко О.С., а также сотрудникам лаборатории химии лигнина ИЭПС УрО РАН и д.х.н. профессору Макаревичу Н.А.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с заверенными подписями присылать по адресу: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17, Архангельский государственный технический университет. Диссертационный совет Д 212.008.02.