

## КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

*А.П. Платонов, А.В. Гречаников*

Полиэлектrolитами называют вещества, молекулы которых в растворе диссоциируют с образованием полимерного иона и большого количества противоионов. Полимерный характер одного из ионов, образующихся при диссоциации, ответственен за ряд свойств растворов этих веществ, резко отличающихся от свойств растворов обычных электролитов и позволяющих рассматривать полиэлектролиты как отдельную группу веществ. Многие свойства полиэлектролитов не зависят от химических свойств функциональных групп полииона и противоионов и обусловлены неспецифическими электростатическими взаимодействиями системы: большой линейный полиион-коллектив малых ионов, находящихся в высоко полярной среде.

В растворах полиэлектролитов, даже содержащих сильные кислотные или основные функциональные группы, число осмотически активных частиц намного меньше общего числа противоионов [1]. Это означает, что большая часть противоионов прочно связана с полиионом электростатическими силами, что свидетельствует о неполной диссоциации молекул сильных полиэлектролитов. Особенностью растворов полиэлектролитов является то, что даже при стремлении их концентрации к 0, степень диссоциации, в отличие от обычных электролитов, не стремится к 1, а стремится к некоторой предельной величине  $\alpha_0 < 1$ . Это обусловлено тем, что при бесконечном разбавлении раствора заряженные группы, расположенные на макроионе, не удаляются друг от друга. Полионы создают вокруг себя сильное электрическое поле, являющееся суперпозицией вкладов полей фиксированных зарядов, в результате потенциальная энергия низкомолекулярного иона, находящегося вблизи цепи, оказывается в несколько раз больше кинетической энергии его теплового движения. Поэтому к растворам полиэлектролитов неприменимы теории растворов низкомолекулярных электролитов в обычном виде.

Весь объём раствора полиэлектролита можно разделить на четыре области (рис. 1) [2].

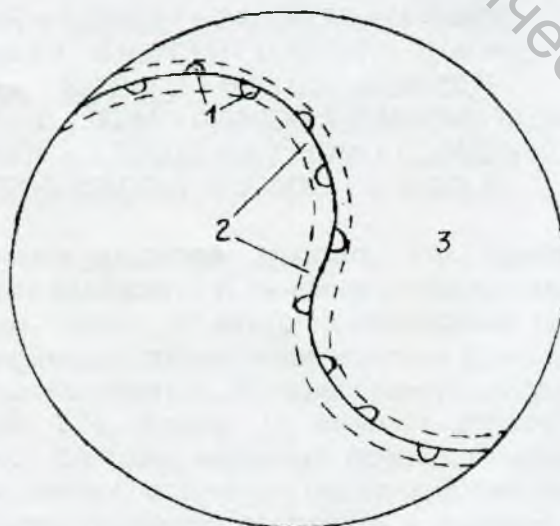


Рисунок 1 - Схема молекулы полиэлектролита (1 – область, занимаемая противоионами; 2 – цилиндрическая протяженность вдоль цепи макроиона; 3 – объем, занимаемый макроионом; 4 – область вне макроиона)



Противоионы распределены по четырём областям. Противоионы в областях 1, 2, 3 делятся на две группы: полностью локализованные ( $p$ -связывание) и противоионы, находящиеся вблизи макроиона, и удерживаемые полем общего кулоновского потенциала, создаваемого полиионом ( $\psi$ -связывание). Можно предположить, что отношение между числом  $p$ - и  $\psi$ -связей аналогично отношению между числом ионных пар и свободных ионов в растворах низкомолекулярных электролитов. В разбавленных растворах ( $N < 0,1 \frac{\text{экв.}}{л}$ ) число  $\psi$ -связей

значительно превышает число  $p$ -связей. Равновесие между «свободными» и «связанными» противоионами определяет термодинамические свойства полиэлектролитов и оказывает влияние на конформацию их молекул. В смешанном растворе полиэлектролита и низкомолекулярного электролита число  $\psi$ -связей уменьшается [3]. При увеличении суммарной весовой нормальности число  $\psi$ -связей резко уменьшается.

Конформация молекул водорастворимых полиэлектролитов в основном зависит от их концентрации, степени заряженности, присутствия низкомолекулярных электролитов. До сих пор считалось, что конформационные свойства молекул полиэлектролитов обусловлены кулоновским взаимодействием, действующим между одноименно заряженными звеньями цепи. Если такое взаимодействие превосходит вандерваальсово взаимодействие между звеньями цепи, молекула полиэлектролита принимает вытянутую стержнеобразную конформацию.

В работе [4] сделана попытка построения модели молекулы полиэлектролита, учитывающей не только короткодействующие взаимодействия, но и дальнедействующие электростатические взаимодействия, а также взаимодействия, обусловленные наличием противоионов. Вследствие сильных электростатических взаимодействий, молекулы полиэлектролита принимают вытянутую форму. Заряженные группы цепей расположены в области радиуса, равного размеру звена, а противоположно заряженные противоионы движутся в растворителе между цепями. Противоионы, движущиеся в области такого радиуса, являются связанными, остальные противоионы – свободные. В работе [4] показано, что при бесконечном разбавлении раствора полимера (объемная доля полимера стремится к нулю), практически все противоионы уходят в раствор, т.е. доля свободных противоионов стремится к 1. При конечной концентрации полимера в растворе часть противоионов остаётся внутри эффективного объема полиэлектролитной цепи и существенно влияет на её конформацию. При концентрациях, стремящихся к нулю, роль противоионов в определении конформации макромолекулы незначительна, она практически полностью определяется свойствами полииона. С увеличением концентрации роль противоионов значительно возрастает.

В настоящее время нет универсальной теории удовлетворительно описывающей поведение полиэлектролитов. Зависимость характеристической вязкости полиэлектролитов от их молекулярной массы показывает, что молекулы полиэлектролита даже при максимальных степенях ионизации представляют собой не жёсткие стержни, а сильно набухшие клубки. Термодинамическая теория конформационных свойств молекул полиэлектролитов подтверждает, что электростатические силы отталкивания не способны превратить клубкообразную макромолекулу в стержнеобразную. Электростатическое отталкивание одноименно заряженных групп в полимерных кислотах и полимерных основаниях может привести к некоторому изменению конформационных свойств макромолекул, прежде всего, к увеличению их объема в растворе. Теории, характеризующие молекулу полиэлектролита, как сферическую или как цепочкообразную структуру, не могут полностью описать свойства полиэлектролита, поскольку макромолекула всегда имеет промежуточную форму, являющуюся суперпозицией двух указанных форм. При увеличении концентрации возрастает вклад сферической формы, увеличивается симметрия поля, создаваемого полиионом, а при разбавлении растёт вклад цепной формы.



Важную информацию о конформации макромолекул можно получить, изучая вязкость растворов полиэлектролитов в зависимости от концентрации, pH среды, мольной массы, температуры. Хотя вискозиметрия усредняет определяемые характеристики по ансамблю макромолекул. В настоящей работе использовались следующие полиэлектролиты: полистиролсульфо кислота (HP) и хлорид поливинилбензилтриметиламмония (CIP). Полистиролсульфо кислота получена сульфированием полистирола с мольной массой, равной 200000. Степень сульфирования составила практически 100 %. В качестве водорастворимого поликатионита использовалась соль CIP со средней мольной массой 120000. Степень аминирования составила 0,95. Очистка полиэлектролита осуществлялась с помощью диализа, концентрирование растворов полиэлектролитов проводилось их упариванием при 50 °С.

На рис. 2 приведена зависимость удельной вязкости полиэлектролитов от концентрации

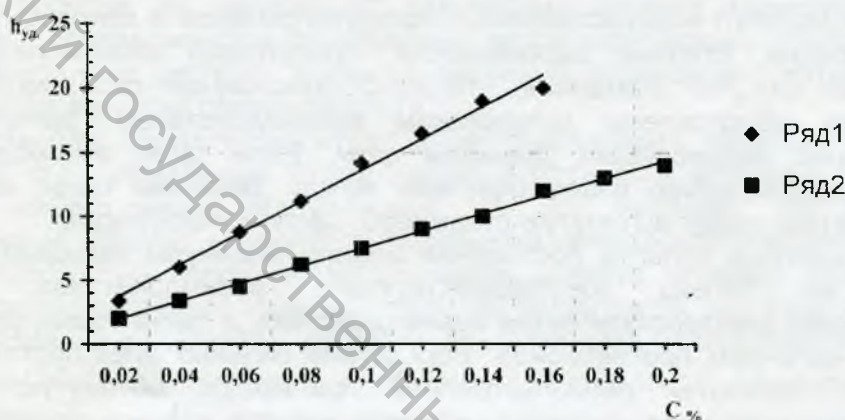


Рисунок 2 - Зависимость удельной вязкости полиэлектролитов от концентрации при 25 °С (1– CIP, 2–HP)

С увеличением концентрации полиэлектролита, удельная вязкость возрастает по прямолинейному закону, что связано с увеличением содержания макромолекул в единице объёма, а также с возникновением надмолекулярных образований и ассоциатов. Наибольшей вязкостью обладают растворы CIP, что обусловлено его более высокой мольной массой.

Характерной особенностью изученных полиэлектролитов является уменьшение приведённой вязкости по мере разбавления раствора (рис. 3).

Резкий рост приведённой вязкости с уменьшением концентрации можно объяснить преобладающим действием электростатических сил отталкивания, в результате макромолекулы приобретают линейную форму, а при увеличении концентрации молекулы полиэлектролитов имеют форму спутанного клубка, и приведённая вязкость уменьшается.

Полиэлектролиты обладают флокулирующими, стабилизирующими и структурообразующими свойствами. Водорастворимые полиэлектролиты находят применение в качестве флотореагентов, стабилизаторов, структурообразователей, флокулянтов, пролонгаторов действия лекарств.

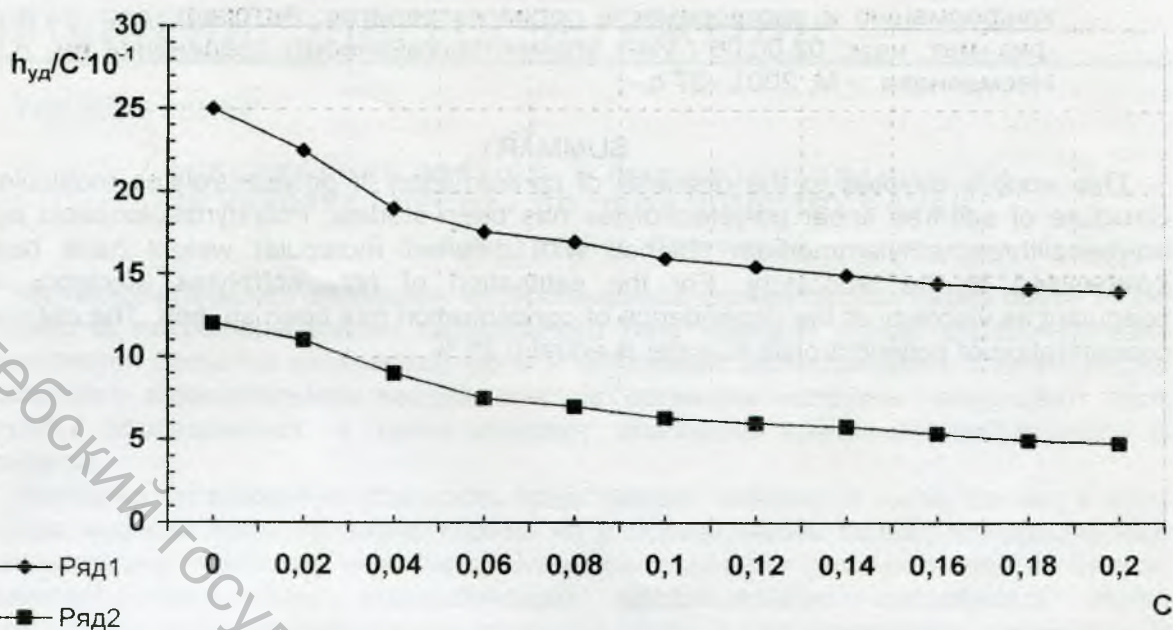


Рисунок 3 - зависимость приведённой вязкости полиэлектролитов от концентрации (1- СІР, 2-НР)

В настоящей работе исследовано влияние добавок водорастворимых полиэлектролитов на качество очистки промышленной воды, образующейся при водоподготовке на теплоцентралях. На Витебской ТЭЦ для очистки речной воды в качестве коагулянта используют сульфат алюминия, а в качестве флокулянта – полиакриламид. Исследовано влияние добавок полиэлектролитов (полистиролсульфоната натрия и хлорида поливинилбензилтриметиламмония) на качество очистки воды. Установлено, что флокулирующее действие СІР выше по сравнению с NaP, что можно объяснить следующими факторами. Поликатионит является монофункциональным и имеет основной характер. Промышленная вода в основном содержит отрицательно заряженные взвешенные частицы. Поликатионит обладает большой обменной ёмкостью и вязкостью и способен диссоциировать в широком интервале рН среды. Установлено, что оптимальная концентрация флокулянта в воде составляет 0,25 %. При такой концентрации полиэлектролита образуются крупные хлопья, которые быстро выпадают в осадок. Образование хлопьев вызвано адсорбцией макромолекул на различных частицах загрязнений. При относительно высоких концентрациях раствора молекулы полиэлектролита имеют форму клубка и по мере разбавления раствора как бы растягиваются, занимая всё больший объём. Новая технология очистки воды на ТЭЦ опробована в производственных условиях. При её использовании устраняются почти все взвешенные вещества, включая частицы коллоидного размера, а также часть растворённых веществ.

#### Список использованных источников

1. Платонов А.П. Исследование осмотических и ионообменных свойств растворов полиэлектролитов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Ин-т общ. и неорг. химии. – Минск, 1980. – 19 с.
2. Oosawa I. Polyelectrolytes. – M. Dekker, NY, 1971, p.p. 49–85.
3. Платонов А.П., Гречаников А.В., Ковчур С.Г. Исследование закономерностей ионообменных процессов в системах с низкомолекулярным электролитом и полиэлектролитом // Вестник УО «ВГТУ», 2003. – № 5. – с.101–105.



4. Василевская В.В. Влияние осмотического давления констрионов на конформацию и растворимость полиэлектролитов: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 02.00.06 / Ин-т элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова. – М, 2001.–37 с.

#### SUMMARY

This work is devoted to the research of conformation of polyelectrolytes molecules. Structure of salt-free linear polyelectrolytes has been studied. Polystyrolsulphoacid and polybenzilthreemethylammonium chloride with different molecular weight have been synthesized at the laboratory. For the estimation of polyelectrolytes efficiency as coagulant its viscosity at the dependence of concentration has been studied. The optimum concentration of polyelectrolyte in water is equal 0,25 %.