

В. Б. СИГИТОВ

ПОЛИАМФОЛИТНЫЕ ГИДРОГЕЛИ ДЛЯ ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ

Введение

Водорастворимые и водонабухающие полиамфолиты используются в широком ряду приложений, включая опреснение воды, очистку сточных вод, флокуляцию коагуляции, буровые растворы, повышение нефтеотдачи пластов и т.д. [1, 2].

Несколько типов водонабухающих полиамфолитных гелей синтезировано путем гамма-иницированной полимеризации, и поведение сшитых

амфотерных макромолекул было изучено в зависимости рН, ионной силы и постоянного электрического поля [3]. Показано наличие специфических свойства линейных и сшитых полиамфолитов – существование изоэлектрической точки (ИЭТ), где в целом макромолекула электронейтральна, и *антиполиэлектролитного эффекта*, когда набухание цепи в ИЭТ происходит при добавление низкомолекулярного электролита [4].

В публикации изучено поведение линейных и сшитых полиамфолитов на основе N, N-диметилдиаллиламмоний хлорида и малеиновой кислоты в воде и водно-солевых растворах. Показана применимость амфотерных гидрогелей, полученных из линейных аналогов, для опреснения минерализованной и морской воды Аральского региона.

Экспериментальная часть

Синтез линейных и сшитых полиамфолитов.

Растворимые сополимеры N, N-диметилдиаллиламмоний хлорида и малеиновой кислоты синтезированы путем радикальной сополимеризации [5]. Повторяющиеся мономерные звенья сополимеров показаны на рис. 1. Амфотерные гидрогели синтезированы γ -облучением водных растворов АПА-1 в присутствии сшивающего агента N,N'-метиленбисакриламида (0,1 вес. %).

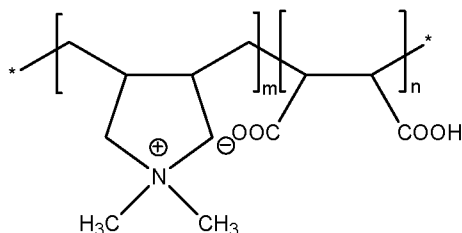


Рис. 1. Структура сбалансированных полиамфолитов, где $m = n = 50$ мол. % (АПА-1); $m = 87$, $n = 13$ мол. % (АПА-2)

Равновесное набухание и кинетические измерения. Степень набухания гелей α (в г/г) рассчитывали согласно формуле: $\alpha = (m - m_0) / m_0$, где m и m_0 – массы набухших и высушенных гелей соответственно. Влияние ионной силы μ на набухающее поведение гидрогелей было рассчитано по формуле $m\mu / m_w$ (где $m\mu$ – масса геля при определенной ионной силе). Скорость набухания была выражена $kt^n = M_t / M_\infty$, где k – постоянная скорости набухания, n – характеристическая экспонента, описывающая механизм переноса пенетранта (соленой воды), t – время поглощения, M_t / M_∞ – масса соляной воды, поглощенной за время t , M_∞ – масса соляной воды, поглощенной при бесконечном времени t_∞ . Константы k и n были рассчитаны из наклонов и отсекаемых отрезков прямых на графике $\ln(M_t / M_\infty)$ от $\ln t$.

Определение кажущихся констант диссоциации и вязкости. Чтобы определять кажущиеся константы диссоциации (pK_a) карбоксильных групп АПА-1, было проведено обратное потенциометрическое титрование. Для этого 0,01 моль/л АПА-1 был полностью нейтрализован водным раствором 0,01N

КОН, содержащим 0,01N KCl, и отитрован 0,05N HCl, содержащим также 0,01N KCl. Для вычисления pK_a использовали уравнение Гендерсона–Хассельбаха $pH = pK'_a + n \log(\alpha / 1 - \alpha)$ (где α – степень ионизации карбоксильных групп АПА-1, n – специфический параметр для полиэлектролитов). Константа Хаггинса k' была рассчитана из уравнения $\eta_{sp} / C = [\eta] + k'[\eta]^2 \cdot C$ (где η_{sp} – удельная вязкость, C – концентрация полимера, $[\eta]$ – характеристическая вязкость).

Эффект наложения постоянного электрического поля. Чтобы изучать влияние внешнего электрического поля на поведении амфотерного геля, использовалась специально созданная ячейка, которая снабжена двумя параллельными платиновыми электродами [6]. Цилиндрический образец испытываемого геля длиной 50 мм и диаметром 20 мм, предварительно выдержанный в солесодержащем растворе, помещали в ячейку так, чтобы ось цилиндра была перпендикулярна поверхности электродов и касалась их. Приложенное постоянное электрическое напряжение было равно 3, 6 и 9 В при постоянном токе 1 мА. Инкремент изменения массы $\Delta m = m_0 - m_t$ (где m_0 – масса геля, первоначально набухшего в соленой воде, m_t – масса геля в определенное время t), принимался как масса воды, выделенной из объема геля в различные промежутки времени.

Методы. Гамма-иницированная полимеризация выполнена на Co⁶⁰ RXM- γ -25M. ИК-спектры с Фурье-преобразованием записаны с использованием спектрометра Perkin Elmer Spectrum GX. Потенциометрическое титрование было выполнено на pH/conductivity meter Mettler Toledo MPC 227 (Switzerland) при комнатной температуре. Вязкость растворов полимера была измерена на вискозиметре Уббелюде при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Напряжение и ток регулировались источником питания постоянного тока (Power Pac 1000, BioRad, USA). Водные растворы KCl, NaCl, NH₄Cl, KNO₃, K₂CO₃, K₂SO₄, MgCl₂, CaCl₂, MgSO₄ использовались для моделирования состава грунтовой минерализованной и морской воды Аральской области.

Результаты и обсуждение

Свойства линейных полиамфолитов в водных солевых растворах. В серии чередующихся сополимеров малеиновой кислоты и аллиламиновых производных перенос протонов от карбоксильной к аминогруппе усиливается в порядке: аллиламин-

малеиновая кислота (АА-МК), диаллиламин-малеиновая кислота (ДАА-МК), N-метилдиаллиламин-малеиновая кислота (МДАА-МК), N,N-диметилдиаллиламоний – малеиновая кислота (ДМДАА-МК) [7–10]. Сополимеры АА-МК и ДАА-МК имеют широкую область нерастворимости (рН 2,0–4,0), тогда как сополимеры МДАА-МК и ДМДАА-МК полностью растворимы в воде в широкой области рН. Формирование цвиттерионной структуры АПА-1 подтверждено ИК-спектром с Фурье-преобразованием. Сильные симметричные и асимметричные полосы поглощения карбоксилат-ионов появляются в 1555 и 1381 см⁻¹. Слабая полоса в диапазоне 1656 см⁻¹ принадлежит СООН.

Кажущиеся константы кислотной диссоциации первичных и вторичных карбоксильных групп АПА-1, определенные в 0,01 N KCl, равны рK_{a1} = 3,4 и рK_{a2} = 7,6 соответственно. Значительное различие в кислотности карбоксильных групп, вероятно, обусловлено “эффектом ближнего соседа”, обнаруженным для полиамфолитов [11]. В этом контексте более кислотное поведение первичных карбоксильных групп по сравнению с полиакриловой кислотой (рK_a = 4,3) связано с содействием соседних четверичных аммонийных групп в перемещении первых протонов от карбоксильной группы вследствие электростатического отталкивания [12], тогда как соседние карбоксилат-ионы препятствуют ионизации вторых протонов из-за электростатического притяжения. Здесь также должно быть принято во внимание формирование симметричных водородных связей между двумя карбоксильными группами типа –СОО– •••Н⁺ ••• –ООС– [13].

В чистой воде АПА-1 не обнаруживает полиэлектролитной аномалии, а показывает линейную зависимость вязкости от полимерной концентрации. Это может быть обусловлено чередующейся структурой АПА-1 и нахождением амфотерных макромолекул вблизи изоэлектрической точки (ИЭТ), где цепь в целом электронейтральна и принимает компактную конформацию. Прибавление средней соли к водному раствору АПА-1 значительно увеличивает приведенную вязкость. Константы Хаггинса k' в солесодержащих растворах изменяются в порядке: 2,55; 1,22; 1,0; 1,0 и 0,7 в воде; 0,01; 0,05; 0,1 и 0,15N KCl соответственно. Увеличение приведенной вязкости, вероятно, обусловлено разрушением внутри- или межмолекулярных солевых «мостиков» между положительными и отрицательными зарядами, в то время как уменьшение k' может быть вызвано улучшением

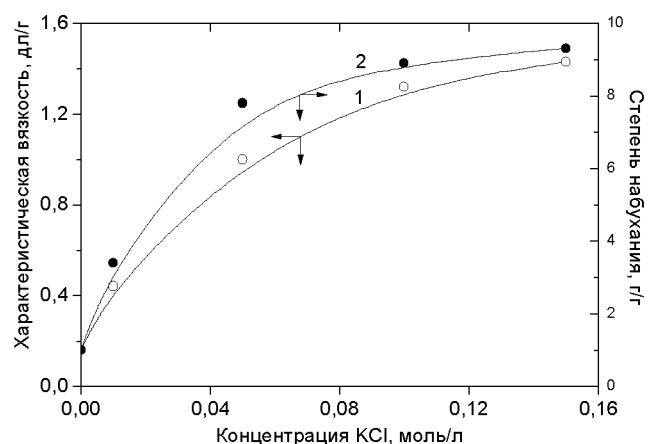


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости (1) раствора АПА-1 и степени набухания сшитого АПА-1 (2) от концентрации добавленного KCl

качества растворителя в отношении карбоксилатных и четверичных аммонийных групп полимерной цепи (рис. 2). Влияние ионной силы μ, создаваемой различными низкомолекулярными электролитами, на характеристическую вязкость [η] и константу Хаггинса k' АПА-1 показано в табл.

Влияние различных солей на характеристическую вязкость [η] и константу Хаггинса k' в μ=0,1

Тип соли	[η] (дл/г)	k'
Чистая вода	0,18	2,55
KCl	1,30	1,06
NaCl	1,44	1,14
NH ₄ Cl	1,17	1,44
MgCl ₂	1,35	0,78
CaCl ₂	1,48	0,58
KNO ₃	1,41	0,84
K ₂ CO ₃	1,33	0,43
K ₂ SO ₄	1,27	0,79
MgSO ₄	1,37	1,03

Отбор низкомолекулярных солей обусловлен тем, что минерализованная грунтовая и морская вода Аральской области содержит те же самые типы солей. Характеристические вязкости растворов, имеющих общий катион (K⁺) и различные анионы, увеличиваются в порядке NO₃⁻ > CO₃⁻² > Cl⁻ > SO₄⁻². Характеристические вязкости растворов, имеющих общий анион (Cl⁻), и одновалентные катионы увеличиваются в следующей последовательности: Na⁺ > K⁺ > NH₄⁺, в то время как для двухвалентных катионов порядок – Ca²⁺ > Mg²⁺. Эти результаты находятся в хорошем согласии с концепцией теории “жестких и мягких кислот и оснований” [14].

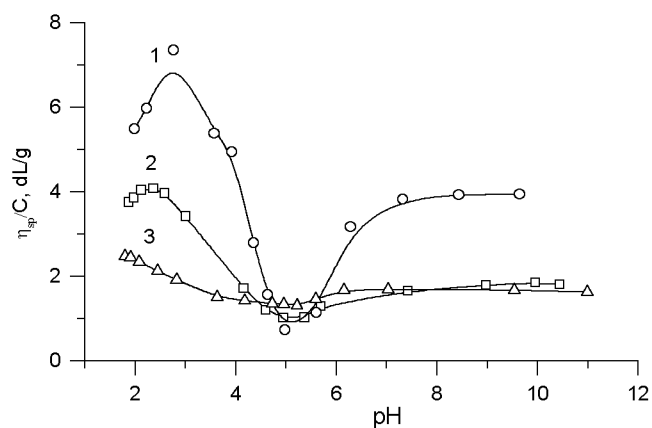


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости АПА-1 от рН в воде (1) и в присутствии 0,01 (2) и 0,1N KCl (3).
 $C_{\text{АПА-1}} = 0,3 \text{ г/дл}$

На рис. 3 показана зависимость приведенной вязкости АПА-1 от рН при различных ионных силах. При низком рН раствора АПА-1 является катионным полиэлектролитом из-за протонирования карбоксильных групп. Когда рН раствора приблизительно равен 5, ионизированные карбоксильные звенья запускают коллапс макромолекулярной цепи вследствие электростатического притяжения разноименных зарядов. Выше рН 5 повышение ионизации карбоксильных групп приводит к расширению макромолекулярных клубков. В кислотной и щелочной среде вязкость АПА-1 падает с ростом ионной силы. Противоположный, так называемый *антиполиэлектrolитный эффект*, наблюдается в ИЭТ, так как вязкость значительно увеличивается с ростом ионной силы. Это объясняется экранированием разноименных зарядов макромолекул низкомолекулярным электролитом и разворачиванием компактной конформации. Это эффект последовательно был предварительно предсказан [15] и экспериментально подтвержден [16] исходя из теоретического заключения [17] о разворачивании растворимых в воде амфотерных макромолекул в ИЭТ в присутствии средних солей.

Можно полагать, что АПА-2 благодаря большой асимметрии заряда покажет преимущественно полиэлектролитное поведение. Это подтверждено тем, что в чистой воде приведенная вязкость АПА-2 увеличивается с разбавлением, а полиэлектролитная аномалия подавляется при добавлении средней соли. Зависимость приведенной вязкости от рН проходит через максимум при рН ≈ 5 . Прибавление средней соли уменьшает вязкость, как и в случае обычных поликатионов. АПА-2 не показывает ИЭТ из-за

большого избытка четверичных аммонийных групп, которые являются нечувствительными к рН.

Поведение амфотерных гелей в соленой воде. Результаты, полученные для линейных полиамфолитов, позволяют предположить, что гидрогели, основанные на АПА-1, будут набухать в соленой воде и соответствовать требованиям, предъявляемым к гидрогелевым материалам для опреснения воды. Как видно из рис. 2, степень набухания гидрогелей, подготовленных из линейных полиамфолитов АПА-1, также увеличивается с ростом ионной силы. Степень набухания сшитого АРА-1 (САПА-1) зависит от природы солей и изменяется так же, как и линейного АРА-1. Кинетика набухания САПА-1 в KCl растворах представлена на рис. 4.

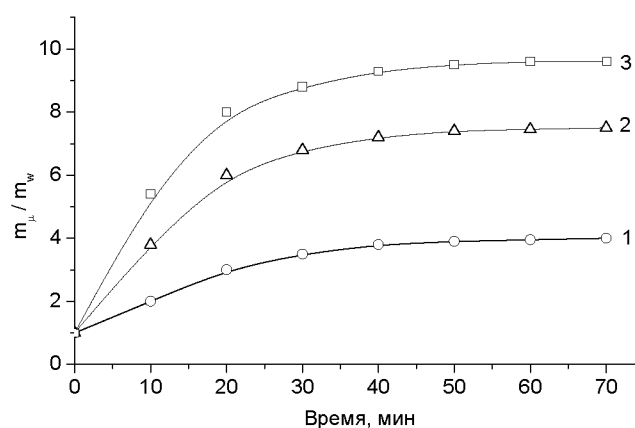


Рис. 4. Кинетика набухания САПА-1 геля в 0,01 (кривая 1), 0,05 (кривая 2) и 0,1 N KCl (кривая 3) растворе

Скорость набухания и константа набухания k увеличиваются с увеличением концентрации KCl. Значения $n < 0,5$ указывают на аномальный транспорт соленой воды.

Опреснение соленой воды под действием постоянного электрического поля. Кинетика контракции САПА-1 под действием постоянного электрического поля показана на рис. 5.

Следует отметить, что значения $\Delta m/m_0$ в зависимости от t увеличиваются с повышением подаваемого напряжения и достигают постоянного значения. Результаты показывают, что при наложении 6 и 9 V высвобождение воды достигает приблизительно 90% в течение 15 и 11 мин соответственно. Выделяемая из геля вода содержит следы K^+ и Cl^- .

Разработана математическая модель установки для обессоливания солевых растворов, основанная на явлении массопереноса заряженных частиц и молекул воды в полиамфолитном гидрогеле и законе Фарадея. На основе математической модели были

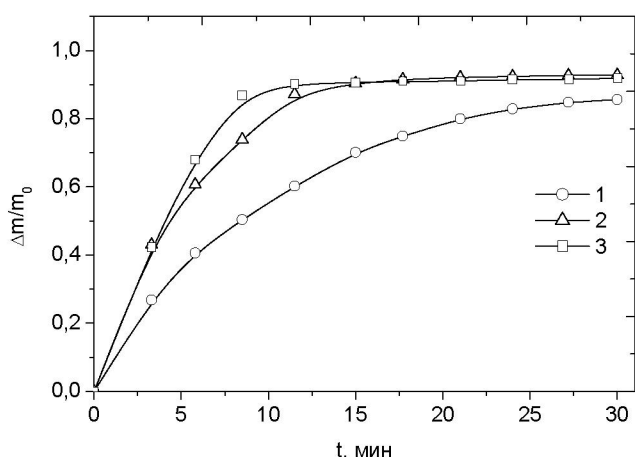


Рис. 5. Кинетика сжатия геля САПА-1 под действием постоянного электрического поля при напряжении 3 (кривая 1), 6 (кривая 2), и 9 (кривая 3) вольт

рассчитаны необходимые параметры, разработана конструкция и изготовлена установка по обессоливанию солевых растворов. Схема основного модуля установки представлена на рис. 6. В средней части цилиндрического модуля располагается сорбционная камера, которая заполняется гидрогелем и изолируется по боковой поверхности эластичным рукавом. В верхнюю и нижнюю части сорбционной камеры вмонтированы сеточные электроды. В верхней и нижней части модуля находятся приемная и выпускная камера, которые служат для приема солевого раствора и сбора обессоленной воды. Образец геля, равновесно набухшего в чистой воде, адсорбирует соленую воду, набухает, а затем на него накладывают внешнее постоянное электрическое поле. Это приводит к сжатию образца геля и высвобождению деминерализованной воды. При напряжении 9В и плотности тока 10 мА/см² производительность установки составляет 10 л/ч. Установка

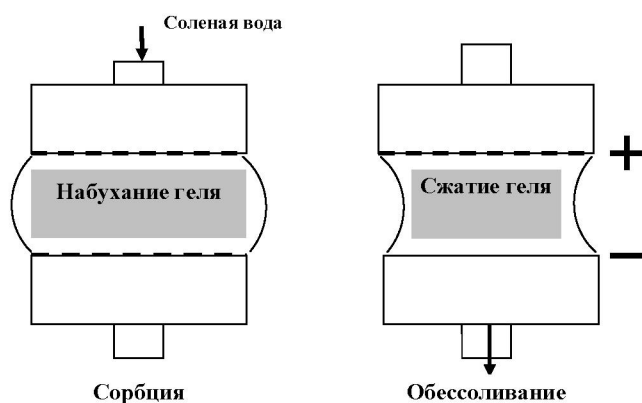


Рис. 6. Лабораторное оборудование, разработанное для опреснения соленой воды

позволяет понизить концентрацию соли в растворе за один цикл (15–20 мин) в 10–20 раз. За два цикла обессоливания концентрация соли понижается в 30–50 раз.

Заключение

Чередующийся эквимолекулярный сополимер N, N-диметилдиаллиламмоний хлорида и малеиновой кислоты показывает антиполиэлектролитное поведение в ИЭТ, в то время как избыток четверичных аммонийных групп приводит к полиэлектролитному поведению. Разность в значениях рK_a карбоксильных групп АРА-1, вероятно, вызвана усилением элиминирования протона соседними катионами и препятствием протонному перемещению соседними анионными группами. Увеличение характеристической вязкости и степени набухания с изменением природы соли согласуется с концепцией теории “жестких и мягких кислот и оснований”. Кинетика адсорбции соленой воды амфотерными гелями зависит от природы соли, в то время как кинетика выделения обессоленной воды из объема геля определяется параметрами внешнего постоянного электрического поля. Разработанное лабораторное оборудование демонстрирует опреснение соленой воды с помощью амфотерных гелей под действием постоянного электрического тока.

Автор благодарит INTAS-Aral 1033 за финансовую поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kudaibergenov S.E. Polyampholytes: Synthesis, Characterization, and Application, New York: Kluwer Academic // Plenum Publications, **2002**, 220 p.
2. Lowe A.B., McCormick Ch.L. Synthesis and solution properties of zwitterionic polymers // Chem. Rev., **102**, 4177-4189 (2002).
3. Kudaibergenov S.E. Synthesis and characterization of polyampholyte hydrogels // Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem **100**, 1079-1082 (1996).
4. Kudaibergenov S.E., Nurgalieva D.E., Bekturov E.A., Shaikhutdinov E.M., Nurkeeva Z.S., Sigitov V.B. Study of polyampholyte hydrogels and interpenetrating polyelectrolytes networks based on 4-(but-3-en-1-ynyl)-1-methylpiperidin-4-ol // Makromol. Chem. Phys **195**, 3033-3038 (1994).
5. Hahn M., Jaeger W., Schmolke R., Behnisch J. // Acta Polymerica **41**, 107-112 (1990).
6. Didukh A.G., Koizhaiganova R.B., Khamitshanova G., Bimendina L.A., Kudaibergenov S.E. Stimuli-sensitive behavior of novel betaine-type polyampholytes // Polymer International **52**, 883-891 (2003).
7. Wendler U., Bohrisch J., Jaeger W., Rother G., Dautzenberg H. Amphiphilic cationic block copolymers via controlled free radical polymerization // Macromol. Rapid Commun. **19**, 185-192 (1998).

8. Jaeger W., Wendler U., Lieske A., Bohrisch J. Novel modified polymers with permanent cationic groups. *Langmuir* **15**, 4026-4032 (1999).

9. Bohrisch J., Schimmel T., Engelhardt H., Jaeger W. Charge interaction of synthetic polycarboxybetaines in bulk and solution // *Macromolecules* **35**, 4143-4149 (2002).

10. Koetz J., Hahn M., Philipp B. Synthese, charakterisierung und symplexbildung von polyampholyten aus ungesattigten dicarbonsaure und allylaminderivaten. 3. Mitt.: Symplexbildung mit polyampholytischen aus maleinaure und allylaminderivaten // *Acta Polym.* **40**, 401-404 (1989).

11. Merle Y. Synthetic polyampholytes. 5. Influence of nearest-neighbor interaction on potentiometric curves // *J. Phys. Chem.* **91**, 3092-3098 (1987).

12. Schott H. Shifts in the apparent ionization constant of the carboxylic acid groups of gelatine // *J. Pharm. Sci.* **74**(12), 1317-1321 (1985).

13. Лебедев В.С., Логинова Н.Н., Гаевурина Р.К. Влияние *цис*- и *транс*-конфигураций этилен-1,2-дикарбоксикислот на свойства их сополимеров с 2-метил-5-винилпиридин // *Высокомол. соед.* **6**, 1174-1180 (1964).

14. Huheey J.E. *Inorganic Chemistry*, New York: Harper and Row, 1972.

15. Ehrlich G., Doty P. Macro-ions. III. The solution behavior of a polymeric ampholyte // *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3764-3777 (1954).

16. Кудайбергенов С.Е., Шайхутдинов Ш.Ш., Рафиқов С.Р., Бектуров Е.А. О гидродинамических свойствах амфотерных сополимеров // Доклады АН СССР, **246**(1), 147-149 (1979).

17. Higgs P.G., Joanny J.F. Theory of polyampholyte solutions // *J. Chem. Phys.* **94**(2), 1543-1554 (1991).

Резюме

Интас-Арал 1033 жобасы аясында Арал өңірінің минералданған жерасты және теңіз суын тұзсыздандыруға қабілетті арнайы бейімделген амфотерлі гидрогелдік материалдар жасалған.

Сызықтық және тігілген полиамфолиттер тұзды сулы ерітіндіде антиполиэлектрлиттік қасиет көрсетеді, яғни изоэлектрлік нүктенің маңында полиамфолиттердің тұтқырлығы мен ісіну дәрежесі тұз концентрациясының өсуіне қарай айтарлықтай артады. Бұл нәтижелерді қарама-қарсы зарядтар арасындағы ішкі және молекулааралық байланыстардың ыдырауымен түсіндіруге болады. Әр түрлі тұздардың сызықтық және тігілген полиамфолиттердің тұтқырлығы мен ісіну дәрежесіне әсері зерттелген.

Амфотерлік макромолекулалардың төмен молекулалық электрлиттер қосқанда ісіну және сыртқы электр өрісінің әсерінен сығылу қабілеті тұзсыздандыру үшін қолданылған.

Амфотерлік гидрогелдердің көмегімен тұзсыздандыру процесін қамтамасыз ететін зертханалық қондырғы даярланған.

Summary

Specially tailored amphoteric hydrogel materials that are able to desalinate the underground mineralised and seawater of Aral region were developed in the frame of INTAS-Aral 1033 Project. It was shown that both linear and crosslinked polyampholytes in aqueous salt solutions exhibit *antipolyelectrolyte* character, e.g. the viscosity and swelling degree of polyampholytes significantly increases with increasing of salt concentration. These results were interpreted in the light of disrupting of intra- or interionic contacts between the opposite charges. The influence of various salts on the viscosity of linear and swelling degree of crosslinked polyampholytes was studied. The ability of amphoteric macromolecules to swell upon addition of low molecular weight electrolytes and shrink under the action of externally imposed DC electric field was used for desalination. Laboratory equipment was designed to provide water desalination process by amphoteric hydrogels.

*Институт полимерных материалов
и технологий, г. Алматы*

Поступила 2.02.06г.