

УДК 541.138

*В.Б. Образцов, Е.Д. Рублева, Н.В. Амируллоева, А.А. Жигалова*

## **ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ И ИНГИБИТОРНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОСФОНОВЫМИ ГРУППАМИ**

**ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет» г. Днепропетровск**

Исследована адсорбция полигексаметиленгуанидина, модифицированного фосфоновыми группами, на карбонате кальция и на границе раздела фаз раствор/воздух. Высокая адсорбционная способность полиэлектролита на карбонате кальция связана с взаимодействием фосфоновых групп с поверхностью сорбента. Полиэлектrolит проявлял существенное ингибирующее действие на процесс образования осадка карбоната кальция.

### ***Введение***

Распространенным приемом подавления кристаллизации солей жесткости является обработка водных растворов ингибиторами солеотложения [1–4]. Механизм действия этих органических добавок заключается как в связывании ионов кальция и магния в растворимые формы комплексов, так и в блокировании центров роста кристаллов в результате адсорбции ингибиторов. Все это умень-

шает вероятность образования зародышей, изменяет фазовый состав формирующихся осадков карбоната кальция и магния, замедляет процессы роста кристаллов и приводит к формированию мелких кристаллов неправильной формы [3]. В настоящее время при водоподготовке для защиты поверхности металлов от солеотложения обычно используются оксиэтилендифосфоновая кислота и ее цинковый комплекс [4,5]. Фосфоновые групп-

пы, как лиганды, характеризуются высокой константой образования комплексов с ионами кальция и магния. Однако эти соединения слабо снижают коррозию металлов и теряют эффективность в средах с высоким содержанием солей жесткости.

В работе [6] показана перспективность использования в качестве ингибиторов солеотложения катионных полиэлектролитов, в частности, полигексаметиленгуанидина, модифицированного карбоновыми группами. Это вещество характеризуется значительными значениями констант устойчивости комплексов с ионами кальция и магния и обладает высокой адсорбционной способностью на различных границах раздела фаз. Установлено, что эффективность ингибирования солеотложения можно увеличить за счет формирования ассоциатов между олигомером и низкомолекулярным поверхностно-активным веществом [6]. Этот эффект связан с увеличением адсорбционных свойств полиэлектролита при ассоциации. Однако при высоких концентрациях таких ассоциатов эффективность ингибирования солеотложения падала.

Целью настоящей работы было исследование адсорбционных и ингибиторных свойств полигексаметиленгуанидина, модифицированного фосфоновыми группами, в условиях протекания процесса солеотложения.

#### Методика эксперимента

В качестве объекта исследования использовали полигексаметиленгуанидин, модифицированный фосфоновыми группами (ПГФ) и его цинковый комплекс (ZnПГФ). ПГФ был синтезирован на кафедре химии и технологии переработки эластомеров ГВУЗ УГХТУ под руководством доц., к.х.н. Яновой К.В.

Влияние ПГФ на образование карбоната кальция оценивалось по значениям остаточной концентрации ионов кальция в растворе, определяемых титриметрическим методом согласно ГОСТ-4151-72 [7]. Модельные пересыщенные растворы солей готовились сливанием растворов, содержащих  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в растворимых формах [8]. Смесь выдерживали в течении 5 ч на водяной бане при температуре  $75^\circ\text{C}$ , охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». Эффективность ингибирования солеотложения ( $\Theta$ , %) определяли по формуле

$$\Theta = \frac{(c_x - c_{x,0}) \cdot 100}{c_0 - c_{x,0}}, \quad (1)$$

где  $c_{x,0}$ ,  $c_x$  – содержание ионов кальция в фильтрате без ингибитора и с ингибитором, соответственно,  $\text{г/м}^3$ ;  $c_0$  – исходное содержание ионов кальция в модельном пересыщенном растворе,  $\text{г/м}^3$ .

Поверхностное натяжение на границе ра-

створ/воздух ( $\sigma$ , Н/м) измеряли методом Вильгельми, который реализован с помощью цифровых аналитических весов Vibra НТ (компания Shinko denshi, Япония) и платиновой пластины длиной 59,7 мм. Поверхностное натяжение рассчитывалось по формуле

$$\sigma = \frac{\Delta mg}{2l}, \quad (2)$$

где  $\Delta m$  – измеряемая весами Вильгельми величина, г;  $l$  – длина пластинки, м;  $g=9,8 \text{ м/с}^2$ .

Адсорбцию на границе раствор/карбонат кальция определяли по изменению поверхностного натяжения, используя в качестве калибровочного графика  $\sigma$ –с зависимость на границе раствор/воздух. Количество вещества ( $a$ , моль/г), адсорбированного на карбонате кальция, рассчитывали по формуле

$$a = \frac{c_1 - c_2}{m} \cdot V, \quad (3)$$

где  $c_1$ ,  $c_2$  – концентрации ингибитора до и после адсорбции на карбонате кальция, моль/л;  $m$  – масса карбоната кальция, г;  $V$  – объем раствора, взятого для адсорбции, л.

Электрокинетический потенциал поверхности определяли по скорости электрофореза:

$$\xi = \frac{U\eta}{\epsilon\epsilon_0 H}, \quad (4)$$

где  $U$  – скорость движения дисперсной фазы, м/с;  $\eta$  – коэффициент вязкости среды, Н·с/м<sup>2</sup>;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды;  $\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$ ;  $H$  – градиент потенциала электрического поля, В/м.

Гидрофобность оценивали на основании коэффициента распределения в системе «н-октанол/вода» ( $b_i$ ). В качестве водной фазы использовали растворы полиэлектролитов, для которых предварительно были получены зависимости оптической плотности от концентрации. Приготовленный раствор помещали в делительную воронку и заливали н-октанолом, тщательно его перемешивали для увеличения границы раздела фаз и улучшения диффузии. После чего полученную систему оставляли на 1 ч в покое до расслоения фаз. Концентрацию полиэлектролита определяли спектрофотометрическим методом с помощью фотокolorиметра КФК-2 на основании реакции взаимодействия полигексаметиленгуанидина с эозинном в водной фазе. Расчет коэффициента распределения полиэлектролита в системе «вода/н-октанол» проводили по формуле

$$b_i = \frac{c_0 - c_i}{c_i}, \quad (5)$$

где  $c_0$  – исходная концентрация полимера;  $c_1$  – концентрация полимера в водной фазе, после расслоения водно-октанольной смеси.

В исследованиях применялись реактивы:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ , индикатор хромово-синь-черный, н-октанол марки «х.ч.»;  $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$  (Трилон Б) марки «ч.д.а.»;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{ZnSO}_4$  марки «ос.ч.» Растворы готовились с использованием бидистиллированной воды.

**Результаты и их обсуждение**

Методом электрофореза измерена скорость движения дисперсной фазы карбоната кальция в водной среде и по соотношению (4) рассчитаны значения электрокинетического потенциала частиц (табл. 1). При отсутствии полиэлектролита в растворе получено отрицательное значение электрокинетического потенциала, обусловленное диссоциацией поверхностных соединений с образованием ионов  $\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{OH}^-$  [9].

Таблица 1

**Электрокинетический потенциал частиц карбоната кальция в присутствии полимеров**

Полимер	–	ПГФ	ZnПГФ
$\zeta$ , мВ	-18,6	15,6	9,9

Введение в раствор полиэлектролитов приводило к перезарядке поверхности карбоната кальция, которая, по-видимому, происходила вследствие адсорбции положительно заряженных макрочастиц. В случае ZnПГФ наблюдается некоторое снижение значения z-потенциала вследствие дополнительной диссоциации фосфоновых групп при образовании комплексов с ионами цинка.

Исследование адсорбции полиэлектролитов на поверхности частиц карбоната кальция и на границе раздела фаз раствор/воздух (рис. 1) показало, что во всех случаях их адсорбция адекватно описывалась изотермой Ленгмюра.

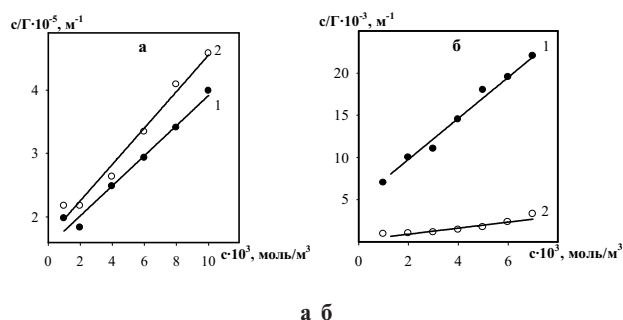


Рис. 1. Изотермы Ленгмюра ПГФ (1) и ZnПГФ (2) на границе раствор/карбонат кальция (а) и раствор/воздух (б)

Обнаружено, что адсорбционная способность ПГФ на поверхности карбоната кальция в 3 раза выше, чем на границе раствор/воздух. Это может быть связано со специфическим взаимодействием фосфоновых групп с поверхностью карбоната кальция. Во всех случаях при формировании цин-

кового комплекса ПГФ наблюдался рост адсорбции олигомеров (табл. 2), связанный, возможно, с изменением гидрофильно-липофильного баланса макромолекулы при комплексообразовании. Для оценки изменения липофильности полиэлектролитов при комплексообразовании по уравнению (5) были рассчитаны коэффициенты распределения полимера и его цинкового комплекса в системе вода/октанол. Оказалось, что коэффициент распределения ZnПГФ в водно-октанольной смеси увеличивался на 22% по сравнению с ПГФ. Очевидно, рост липофильности цинкового комплекса полиэлектролита приводил к усилению вытеснения макрочастиц растворителем и увеличению их адсорбции на различных границах раздела фаз.

Для расчета энергии специфического взаимодействия полимеров с поверхностью карбоната кальция ( $\Delta\bar{G}_{A/\text{CaCO}_3}^0$ , кДж/моль) использовалось соотношение [10]:

$$\Delta\bar{G}_{A/\text{CaCO}_3}^0 = \Delta\bar{G}^0 - \Delta\bar{G}_{A/B}^0 + \Delta\bar{G}_{P/\text{CaCO}_3}^0, \quad (6)$$

где  $\Delta\bar{G}^0$  – свободная энергия адсорбции полиэлектролитов на границе раздела фаз раствор/ $\text{CaCO}_3$ ;  $\Delta\bar{G}_{A/B}^0$  – свободная энергия адсорбции полиэлектролита на границе раствор/воздух;  $\Delta\bar{G}_{P/\text{CaCO}_3}^0$  – энергии взаимодействия растворителя с карбонатом кальция.

Таблица 2

**Параметры адсорбции ПГФ и его цинкового комплекса на поверхности карбоната кальция и на границе раствор/воздух**

Параметр	Раствор/ $\text{CaCO}_3$		Раствор/воздух	
	ПГФ	ZnПГФ	ПГФ	ZnПГФ
$V \cdot 10^{-6}$ , л/моль	1,5	1,7	0,5	1,8
$-\Delta\bar{G}^0$ , кДж/моль	43,8	44,2	39,2	44,4
$-\Delta\bar{G}_{\text{Me/A}}^0$ , кДж/моль	35,6	30,8	–	–

Расчет энергии взаимодействия адсорбата с поверхностью карбоната кальция проводился при допущении, что энергия взаимодействия воды с поверхностью карбоната кальция составляет – 31,0 кДж/моль. Анализ представленных в табл. 2 данных показывает, что адсорбция полимеров на карбонате кальция протекает как за счет специфического взаимодействия с поверхностью сорбента, так и за счет выталкивания гидрофобных частей макромолекул растворителем на границу раздела фаз. Образование цинкового комплекса уменьшает взаимодействие с поверхностью карбоната кальция. Рост адсорбции цинкового комплекса связан с существенным увеличением липофильности макрочастиц при комплексообразовании и усилением их выталкивания на границу раздела фаз.

Исследование влияния полиэлектролитов на процесс солеотложения проводилось с использо-

ванием модельных пересыщенных растворов. Оценка остаточной концентрации ионов кальция позволила рассчитать по формуле (1) зависимость эффективности ингибирования солеотложения от концентрации полимеров (рис. 2).

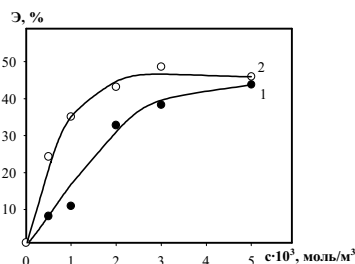


Рис. 2. Зависимость эффективности ингибирования солеотложения от концентрации ПГФ (1) и ZnПГФ (2)

Эффективность ингибирования солеотложения увеличивалась с ростом концентрации полимеров до 50%. При этом максимальная эффективность ингибирования процесса солеотложения в присутствии ZnПГФ достигалась при концентрациях в 2,5 раза меньших, чем в присутствии ПГФ. Этот эффект связан с повышенной адсорбционной способностью цинкового комплекса на поверхности частиц карбоната кальция.

#### Заключение

Установлена высокая адсорбционная способность полиэлектролита на карбонате кальция, связанная с взаимодействием фосфоновых групп с поверхностью карбоната кальция.

Рост адсорбции полиэлектролита в присутствии в растворе ионов цинка обусловлен увеличением гидрофобности макромолекул при комплексообразовании. Рост гидрофильно-липофильного баланса цинковых комплексов с олигомерными лигандами подтвержден увеличением их коэффициента распределения в системе вода/октанол.

Различия в ингибирующем действии олигомеров и их цинковых комплексов при образовании карбоната кальция связаны с их адсорбционной способностью на поверхности осадка.

Работа выполнена в рамках гранта «Нанос-

структурные полиэлектролитные комплексы – новые эффективные деэмульгаторы, ингибиторы солеотложения, коррозии металлов и стабилизаторы эмульсионного биотоплива», номер государственной регистрации 0113U000016.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
2. Влияние полиакриловой кислоты и полиэтиленгликоля на кристаллизацию карбонатов кальция в присутствии ионов магния / Шестак И.В., Воробьев П.Д., Чердиченко Д.В. и др. // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т.56. – № 2. – С.213-217.
3. On the crystallization of calcium carbonate modulated by anionic surfactants / Wei H., Shenb Q., Zhaao Y. et al. // J. Cryst. Growth. – 2005. – Vol.279. – P.439-446.
4. Чаусов Ф.Ф. Эффективность фосфонатоцинкатных ингибиторов солеотложений и коррозии. Сравнительные лабораторные исследования // Экология и промышленность России. – 2008. – № 9. – С.28-33.
5. Федоренко В.И. Ингибирование осадкообразования в установках обратного осмоса // Критические технологии. Мембраны. – 2003. – Т.18. – № 2. – С.23-30.
6. Поліелектроліти – інгібітори корозії та солевідкладення у нейтральних середовищах / В. Образцов, Є. Рубльова, Н. Аміруллоєва, Ю. Сіліна // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. – Т.1. – № 9. – С.197-203.
7. ГОСТ 4151-72. Метод определения общей жесткости. – Введ. 01.01.74.
8. Жихарев Ю.П., Перекупка А.Г., Закирова А.И. Изучение взаимного влияния ингибиторов солеотложения и коррозии // Вестник Тюменского государственного университета. – 2007. – № 3. – С.129-138.
9. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Балятинская Л.Н. Адсорбция оксифенолфурфурольных олигомеров на дисперсных материалах // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11. – С.470-474.
10. Электродные процессы в растворах органических соединений / Дамаскин Б.Б., Некрасов Л.Н., Петрий О.А. и др. – М.:МГУ, 1985. – 312 с.

Поступила в редакцию 16.07.2013