

УДК 665

АНІОННІ ФЛОКУЛЯНТИ НА ОСНОВІ ЩЕПЛЕНОГО КОПОЛІМЕРУ

© Леся Момот, Тетяна Шляхтун, Тетяна Желтоножська,
Володимир Сиромятніков, 2000

Київський університет імені Т.Г. Шевченка

Розглянуто кінетику процесу лужного гідролізу щепленого кополімеру на основі поліакриламідну та полівінілового спирту.

Kinetics of inoculated copolymer based on polyacrylamide and polyvinyl alcohol base hydrolysis process has been considered.

Використання флокулянтів в осадженні та очищенні нафти, зворотних вод в нафтопереробній промисловості добре відоме. Так, домішки полімерів і кополімерів акриламідну (АА) на стадії буріння покращують реологічні властивості бурових розчинів, регулюють розмір часток суспензії, формують структуру ґрунту, що сприяє укріпленню стінок свердловин [1]. Подібна універсальність стимулює подальші дослідження в напрямку пошуку ефективніших полімерів-флокулянтів. На кафедрі хімії високомолекулярних сполук Київського університету імені Тараса Шевченка розроблено новий тип флокулянтів, який поєднує два хімічно комплементарних полімерних компоненти – поліакриламід та полівініловий спирт – в структурі щепленого кополімеру ПВС-ПАА_N (де N – кількість прищеплених ланцюгів). Ці неіоногенні флокулянти детально досліджені і виявили високу ефективність при освітленні сильномутних глинистих суспензій, вугільних шламів, а також у процесах підготовки питної води на водопровідних станціях. Для ефективнішого осадження колоїдних дисперсій, частинки яких мають значний позитивний чи негативний заряди, останнім часом на основі прищеплених кополімерів ПВС-ПАА_N створюються аніонні та катіонні похідні. Для цього досліджуються закономірності полімераналогічних перетворень у щепленому кополімері, які досі невідомі.

У роботі вивчена реакція лужного гідролізу акриламідних ланок у щеплених кополімерах поліакриламідну до полівінілового спирту (ПВС-ПАА_N), а також властивості утворених аніонних похідних. Такі щеплені кополімери цікаві як внутрішньомолекулярні полікомплекси (ВПК) [2], а також високоефективні флокулянти і полімерні зв'язуючі [3]. Для використаного зразка ПВС-ПАА_N, синтезованого нами згідно з [4], $M_v\text{ПВС}=8\cdot 10^4$, $M_v\text{ПАА}=1,21\cdot 10^5$, $N=25$. Оскільки щеплений кополімер містить 97,5 мас. % ПАА, для порівняння в аналогічних умовах проведена реакція гідролізу в індивідуальному ПАА з $M_v=3,5\cdot 10^8$. Лужний гідроліз здійснювали в 5M NaOH при температурі 50 °С, проби для фізико-хімічних досліджень відбирали через 10, 60 та 240 хв. [5].

Ступінь гідролізу акриламідних ланок оцінювали за кількістю карбоксильних груп, визначених методом Кенчінгтона [6] на основі результатів оберненого потенціометричного титрування в атмосфері аргону.

На рис. 1 зображені криві поглинання протонів для щепленого кополімеру ПВС-ПAA_N та індивідуального ПAA, за допомогою яких контролювали процес гідролізу через відповідні проміжки часу.

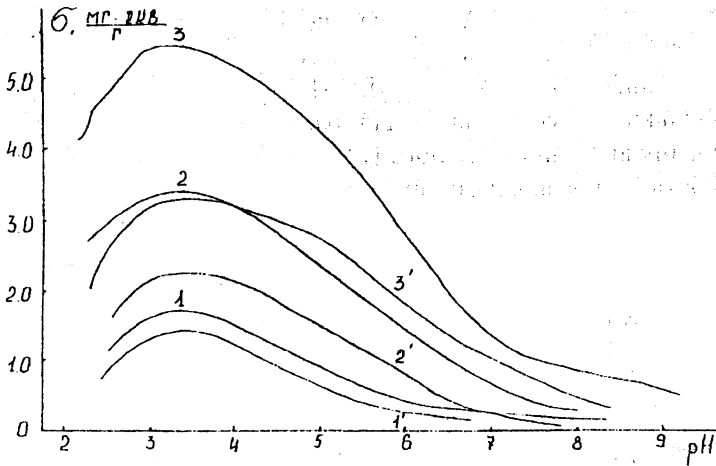


Рис. 1. Криві поглинання протонів ПВС-ПAA_N(1-3) та ПAA (1'-3'), гідролізованих відповідно 10 хв., 60 хв. та 240 хв.

Треба наголосити, що для зразка ПВС-ПAA_N під час розрахунків поглинання протонів враховували присутність адсорбованої та "зв'язаної" води, яка завдяки структурі щепленого кополімеру, стабілізованого складною системою водневих зв'язків, міцно утримується макромолекулою ПС і, як встановлено нами, становить 10%.

Крім того, під час титрування гідроксидом натрію вихідних полімерів, зокрема ПAA, ми виявили наявність карбоксильних груп (рис. 2), що свідчить про самодовільний гідроліз полімерів.

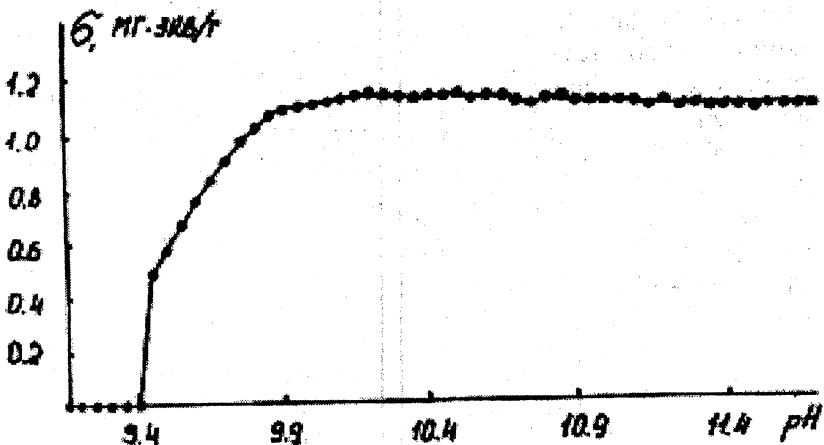


Рис. 2. Криві поглинання гідроксил-іонів для вихідного зразка ПAA.

На рис. 3 показані криві зміни ступеня гідролізу ПАА та ПВС-ПАА_N з часом. Як бачимо, в щепленому кополімері реакція гідролізу відбувається з суттєво більшою швидкістю і ступенем перетворення порівняно з індивідуальним ПАА. Процес полімераналогічного перетворення для ПАА практично закінчується через 4 год. (крива 1 виходить на практично повне насичення), тоді як для ПВС-ПАА_N він знаходиться в самому розвитку, оскільки крива 2 далека від насичення. Отже, для зразка ПВС-ПАА_N, на відміну від індивідуального ПАА можливе досягнення більш високого ступеня перетворення акриламідних ланцюгів [7].

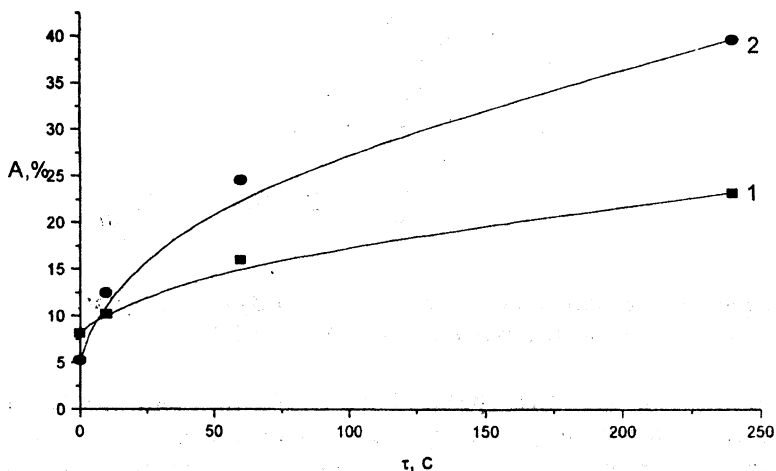


Рис. 3. Кінетичні криві зміни ступеня гідролізу: 1- ПАА, 2 - ПВС-ПАА_N.

Розглянемо дві основні стадії гідролізу – швидку і повільну [8]. Згідно з [9, 10], високі значення початкової швидкості гідролізу зумовлені, передусім, ефектом сусідніх ланок або так званим механізмом анхімерного сприяння, який можна розглядати як внутрішньомолекулярну взаємодію функціональних груп, зв'язаних одним полімерним ланцюгом, що призводить до зближення цих груп і відповідно збільшення швидкості реакції гідролізу. Щодо наших полімерів, то завдяки специфічній структурі внутрішньомолекулярного полікомплексу ПВС-ПАА_N в розчині, яка стабілізується системою водневих зв'язків як між основним і прищепленими ланцюгами, так і між ділянками прищепленого ланцюга ПАА, функціональні амідні групи значно зближуються, що забезпечує їх високу локальну концентрацію і, відповідно, швидку і більш повну взаємодію з гідролізуючим агентом.

Накопичення під час полімераналогічного перетворення карбоксилат-іонів сприяє розгортанню макроклубків і призводить до зростання в'язкості у водному середовищі, що затруднює дифузію ОН⁻іонів і зменшує швидкість гідролізу (рис. 3). Треба зазначити, що особливості структури ВПК суттєво впливають на кінетику омилення амідних груп – швидкість гідролізу лінійного ПАА як на швидкій, так і на повільній стадіях значно менша.

Наші дані суттєво відрізняються від результатів, отриманих під час вивчення кінетики лужного гідролізу щеплених жополімерів акрилонітрилу з ефірами целюлози порівняно з лінійним поліакрилонітрилом, які засвідчили, що наявність у розчині жорсткої тривимірної структури значно погіршує процес омилення амідних груп [11]. У нашому випадку структурні особливості ПВС-ПАА_N сприяють глибшим полімераналогічним перетворенням, тобто на протікання реакції насамперед впливає доступність функціональних груп, що забезпечується лабільністю структури полімера в розчині.

Наявність заряду на макромолекулах модифікованих полімерів призводить до зміни їх реологічних властивостей. На рис. 4 зображені концентраційні залежності приведеної в'язкості розчинів вихідного та гідролізованих зразків ПВС-ПАА_N. Всі вони мають лінійну ділянку слабкої залежності приведеної в'язкості від концентрації в області $C > 1 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻³ та ділянку різкого падіння в'язкості (до від'ємних значень) в області $C < 1 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻³. Екстраполюючи лінійні ділянки кривих на рис. 4 до $C=0$, визначили параметри характеристичних в'язкостей полімерних клубків (таблиця).

Як видно із таблиці, розміри макромолекулярних клубків ПВС та ПВС-ПАА_N близькі до вихідних зразків та суттєво відрізняються для гідролізованих зразків [12]. Так, вже через 10 хв. після початку гідролізу розмір макромолекулярного клубка для зразка ПВС-ПАА збільшився в 17 разів. Незважаючи на значне набухання полімерних клубків, у міру збільшення ступеня гідролізу, всі гідролізовані зразки не проявляють поліелектролітного ефекту (рис. 4). Це свідчить про стабільність структури макромолекул ПВС-ПАА_N в розчині, навіть при значній глибині перетворення в полімераналогічній реакції. Характерні загиби донизу характеристичної в'язкості, аж до від'ємних значень, в області граничних розведень зумовлені, напевно, руйнуванням кластерної структури води і здатністю полімерів знижувати гідродинамічний опір потоку.

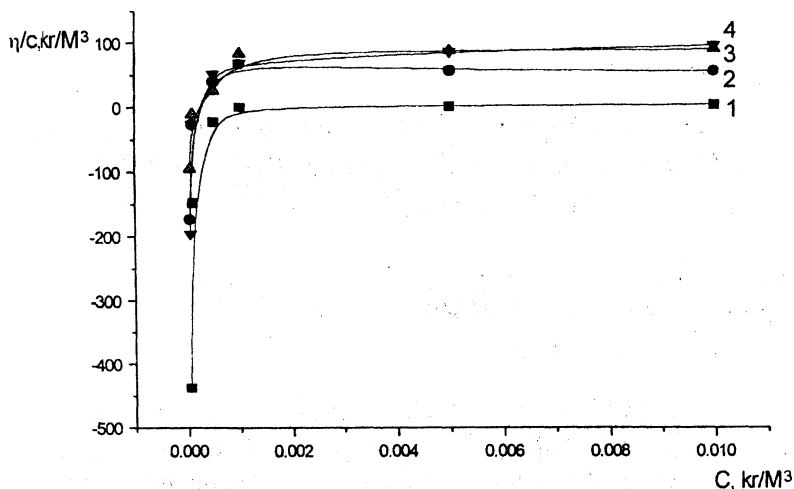


Рис. 4. Концентраційні залежності розчинів ПВС-ПАА_N:
1 – вихідний зразок, 2, 3, 4 – гідролізовані зразки відповідно
зі ступенем гідролізу 12,5 %, 24,6 % та 39,7 %.

**Вплив ступеня гідролізу на характеристичну в'язкість
щепленого кополімера та поліакриламід**

Зразок	Ступінь гідролізу, %	$[\eta]$
ПАА (вихід.)	8,15	3,0
ПАА (гідрол.)	10,23	17
	16,01	40
	23,36	41
ПВС-ПАА _N (вихід.)	5,24	3,4
ПВС-ПАА _N (гідрол.)	12,5	50
	24,6	60
	39,7	62

Отже, вперше розглянута кінетика лужного гідролізу щепленого кополімеру на основі поліакриламідів та полівінілового спирту, що створює перспективу їх широкого застосування для модифікацій властивостей полімерів.

1. Полиакриламид (Под ред. Куренкова В.Ф.) М., Химия, 1992, 189 с.
 2. Zheltonozhskaya T.B., Melnik N.P., Ostapchenko D.A. et al. *Ukraine Polym. J.* 4 (1995) 137-151.
 3. Zheltonozhskaya T.B., Romankevich O.O., Syromyatnikov V.G. et al. *Macromol. Chem. and Phys.: Macromol. Symp.* 114 (1997) P. 263-269.
 4. Н.П. Мельник, Л.М. Момот, І.А. Усков. *Доп. АН УССР, Серія Б*, 1987, № 6, с. 47-50.
 5. *Практикум по химии и физике полимеров* (Под ред. Куренкова В.Ф.). М. 1990.
 6. Кенчингтон А.В. В сб. *Аналитические методы белковой химии*. М. 1963.
 7. В.Ф. Куренков, Ю.В. Алеєва, А.Н. Заббаров, В.А. Мязченков. // *Журн. прикладн. химии*. 1992. Т. 65. Вып. 11. С. 2543-2546.
 8. В.Ф. Куренков, Т.А. Байбурдов. // *Изв. вузов*. 1989. Т. 32 (7). С. 3-15.
 9. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. *Макромолекулярные реакции*. М., 1977.
 10. М. Федтке. *Химические реакции полимеров*. М., 1990.
 11. Л.А. Нудьга, В.А. Петрова, Г.А. Петропавловский. // *Журн. прикладн. хим.* 1998. Т. 71. Вып. 2. С.327-331.
 12. S. Biggs, J. Selb and F. Candau. *Polymer*, 1993, Vol. 34. № 3. P. 580-591.

УДК 678.643

**ОДЕРЖАННЯ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ
В ПРИСУТНОСТІ ДІЕПОКСИДНОЇ ПОХІДНОЇ
4,4'-АЗО-БІС(4-ЦІАНПЕНТАНОВОЇ) КИСЛОТИ**

© Оринчак С.І., Новосад О.В., Братичак М.М., 2000

Державний університет "Львівська політехніка", кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

Розглянуті деякі аспекти впливу діепоксидної похідної 4,4'-азо-біс(4-ціанпентанової) кислоти (ДЕПАЗК) на одержання нафтополімерних смол. Наведені експериментальні дані про особливості синтезу ДЕПАЗК. Вивчено закономірності процесу ініційованої полімеризації фракції С₉. Досліджено вплив ініціатора