

УДК 541.64 : 546.442

## ОСАЖДЕНИЕ ГИДРОЛИЗОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ СОЛЯМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Кабо В. Я., Городнов В. П.*

На примере высаливания заряженных молекул гидролизованного полиакриламида показана роль гидрофильных незаряженных групп и внутримолекулярных взаимодействий в макромолекулярном клубке в процессе осаждения поликарбоксилатов солями щелочноземельных металлов.

Изучение действия малых ионов на свойства водных растворов полиэлектролитов представляет большой теоретический и практический интерес. При определенных условиях взаимодействие полиэлектролита с низкомолекулярными солями приводит к фазовому разделению растворов и выделению его в осадок. Наиболее полные исследования по осаждению ионизованных поликарбоксильных кислот солями щелочноземельных металлов проведены в работах [1, 2]. Данные этих исследований позволили сделать вывод о том, что осаждение обусловлено дегидратацией полиионов. Однако в указанных выше работах не изучали влияние гидрофильных незаряженных групп и внутримолекулярных взаимодействий на этот процесс. Цель настоящей работы показать значимость этих факторов для процесса осаждения поликарбоксилатов на примере высаливания гидролизованных полиакриламидов (ПААГ) солями щелочноземельных металлов.

Образцы гидролизованного полиакриламида (ПААГ) получали щелочным гидролизом 1%-ного водного раствора гомополимера акриламида. Последний синтезировали радикальной полимеризацией 10%-ного водного раствора акриламида при температуре 0° [3]. Акриламид был очищен двойной перекристаллизацией технического продукта из этилацетата с последующей вакуумкой в вакууме; т. пл. 84–85°.

Для очистки раствора и перевода ПААГ в кислую форму реакционную смесь пропускали через катионит КУ-2. Концентрацию полимера  $c_{\text{п}}$  определяли весовым методом, степень гидролиза полимера  $\alpha_r$  – потенциометрическим титрованием. Растворы ПААГ хранили при температуре не выше 5°, во избежание бактериального загрязнения. Солевую форму ПААГ готовили добавлением рассчитанного количества 0,1 н. NaOH. Промежуточные степени нейтрализации  $\alpha_n$  получали смешиванием в определенных пропорциях солевой и кислой форм ПААГ. В работе использовали образцы ПААГ, полученные из гомополиакриламида с  $M_n = 1,4 \cdot 10^6$  и  $\alpha_r = 0,4; 0,5; 0,6$  и 0,7. Для осаждения использовали 0,2 н. водные растворы нитратов щелочноземельных металлов. Момент осаждения определяли нефелометрически [2] на спектроКолориметре «Спекол». Раствор соли подавали автоматически из шприцевой микробюретки. Кривую титрования записывали на самописец. В процессе осаждения температуру поддерживали постоянной. Концентрацию катиона, при которой начиналось осаждение  $c_k$  рассчитывали, исходя из количества раствора соли, добавленного к моменту осаждения полимера. Воспроизводимость величины  $c_k$  – 2–3%.

Концентрация катиона, при которой наблюдается осаждение полимера, связана с концентрацией карбоксилатных групп в растворе простым соотношением [1]

$$c_k = c'_k + \beta c_{\text{COO}}^-, \quad (1)$$

где  $c_k$  и  $c_{k\text{coo}^-}$  — концентрация катионов двухвалентного металла и карбоксилатных групп, соответственно, в момент осаждения, г-экв/л;  $c_k'$  — концентрация катионов двухвалентного металла, не связанных с полионом, г-экв/л;  $\beta$  — доля связанных двухвалентных катионов.

Подобная интерпретация распределения ионов металла в растворе полиэлектролита позволяет следующим образом объяснить его высаливание. Связываемые противоионы  $\beta$  вызывают дегидратацию полииона вследствие эффектов ближних взаимодействий [4]. Свободные ионы  $c_k$  дегидратируют макромолекулу в результате так называемого лиотропного действия [5].

Как видно из рис. 1, данные по осаждению ПААГ солями Mg, Ca, Ba хорошо подчиняются уравнению (1). Кроме того, полученный из этих данных ряд по высаливающему действию на ПААГ Mg<Ca<Ba соответствует ряду для поликарболовой кислоты [2]. Все это позволяет использовать механизм осаждения, предложенный в [1, 2], для объяснения высаливания ПААГ солями щелочноземельных металлов. Однако объяснение осаждения ПААГ с позиции изменения гидратации полимерной цепи предполагает значимость для этого процесса всех вкладов в гидратацию макромолекулы. В частности, наличие различных функциональных групп ( $\text{COO}^-$ ,  $\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ) и внутримолекулярных взаимодействий, определяющих доступность этих групп для молекул воды, должно во многом определять осаждение ПААГ.

Так как связь амид — амид несколько слабее связи амид — вода, то можно предположить, что в случае водных растворов полностью ионизованных молекул ПААГ практически отсутствуют сильные внутримолекулярные взаимодействия между амидными группами. Таким образом, вклад амидных групп в гидратацию ПААГ определяется лишь их гидрофильной природой. Если бы величина этого вклада уменьшалась в результате взаимодействий между амидными группами, то увеличение температуры, сопровождающееся разрывом водородных связей, приводило бы к росту величины  $c_k$ . Подобное поведение наблюдается для поликарболовой кислоты [2]. Однако в случае ПААГ увеличение температуры приводит, наоборот, к уменьшению  $c_k$  (рис. 2, а). Наблюданное уменьшение  $c_k$  за счет понижения концентрации несвязанных катионов при  $\beta=\text{const}$  (рис. 2, а) обусловлено, по-видимому, усилением гидратации катиона металла с повышением температуры [6].

На рис. 2, б представлены данные по зависимости  $c_k$  от содержания амидных групп в цепи ПААГ ( $1-\alpha_r$ ). Уменьшение заряда полииона с увеличением содержания амидных групп сопровождается понижением концентрации связанных противоионов в макромолекулярном клубке. В исследованной области величин  $\alpha_r$  уменьшение концентрации связанных противоионов пропорционально уменьшению заряда макроионов [7], и, таким образом, связанное с этим фактором возрастание величины  $c_k$  должно бы быть постоянным. Однако данная зависимость наблюдается в области содержания амидных групп 0–0,4 (рис. 2, б). В этой области содержания амидных групп их вклад в построение гидратной сферы полимера заключается в их индивидуальной гидратации. Величина этого вклада невелика, и небольшой рост  $c_k$ , в основном, определяется уменьшением числа связанных ионов.

Резкий рост  $c_k$  при  $\alpha_r \leq 0,6$  (рис. 2, б) обусловлен по-видимому, кооперативным действием близкорасположенных амидных групп. Это действие должно приводить к значительному росту гидратной атмосферы полииона [8]. Совместный эффект кооперативной гидратации и уменьшения числа связанных ионов приводит к тому, что при содержании амидных групп более 0,6 ПААГ не осаждается даже из насыщенных растворов нитратов щелочноземельных металлов.

Следует отметить, что граница осаждаемых полимеров  $\alpha_r \approx 0,4$  сохраняется постоянной во всем исследованном диапазоне температур. Это

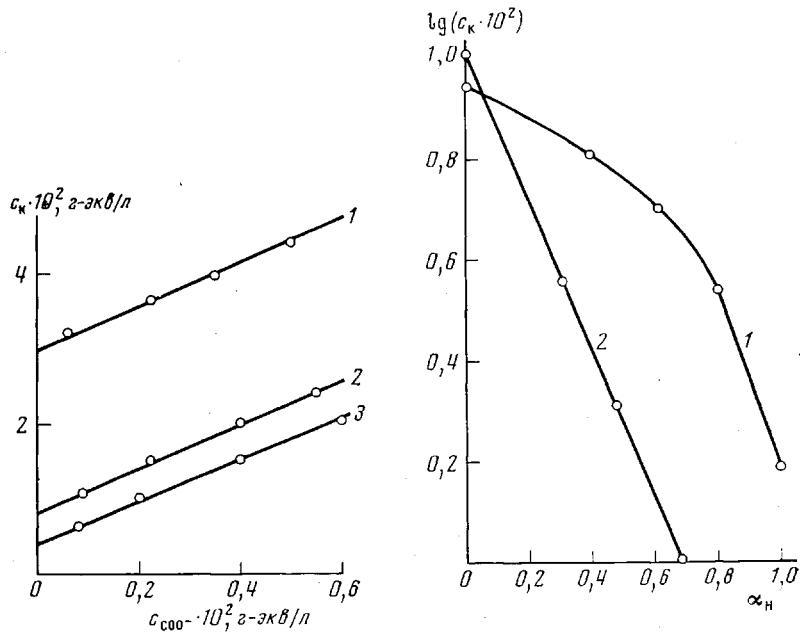


Рис. 1

Рис. 3

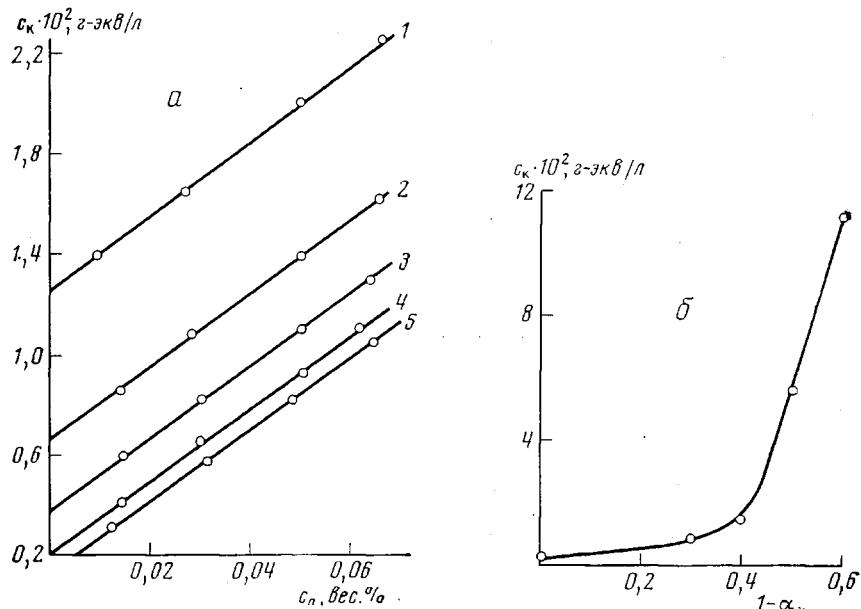


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $c_k$  от  $c_{\text{coo}}$  для ПААГ с  $\alpha_r=0,6$  при  $30^\circ$ : 1 —  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ; 2 —  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; 3 —  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ Рис. 2. Зависимость концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  в момент осаждения  $c_k$  от  $c_n$  (а) и от содержания амидных групп в цепи ПААГ ( $1 - \alpha_r$ ) (б)а:  $\alpha_r = 0,6$ ; 1 — 30; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 60; 5 — 70°. б:  $c_n = 0,01$  вес.%.,  $30^\circ$ Рис. 3. Зависимость логарифма концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{г-экв}/\text{l}$ ) в момент осаждения ПААГ с  $\alpha_r=0,6$  при  $c_n=0,01$  вес.% от степени нейтрализации  $\alpha_H$ : 1 — 30, 2 — 60°

подтверждает тот факт, что дегидратация молекулы ПААГ под действием температуры обусловлена эффектами соли, а не разрушением гидратной атмосферы полигона при увеличении температуры.

Все вышеизложенное относится к случаю осаждения полностью ионизованных молекул ПААГ. Однако уменьшение степени нейтрализации, сопровождающееся появлением в цепи полимера карбоксильных групп ( $\text{COOH}$ ), может оказывать существенное влияние на процесс высаливания. Введение  $\text{COOH}$ -групп в цепь молекулы ПААГ при уменьшении степени нейтрализации  $\alpha_n$  должно приводить к нескольким эффектам. С одной стороны, они будут давать определенный вклад в гидратацию, с другой — их способность образовывать прочные водородные связи (амид — карбоксил, карбоксил — карбоксил) будет приводить к ограничению доступности внутренней части полимерного клубка для молекул воды.

Данные по зависимости  $c_k$  от  $\alpha_n$  при  $30$  и  $60^\circ$  приведены на рис. 3. При  $30^\circ$  первоначальное увеличение числа карбоксильных групп в цепи макромолекулы не приводит к сильным внутримолекулярным взаимодействиям из-за низкой их концентрации и сильного электростатического отталкивания в цепи полимера. Наблюдаемое увеличение  $c_k$  объясняется вкладом  $\text{COOH}$ -групп в изменение гидратации полимера в результате увеличения концентрации гидрофильных групп в его цепи. При дальнейшем понижении  $\alpha_n$  уменьшение заряда и рост концентрации  $\text{COOH}$ -групп приводят к образованию сетки прочных внутримолекулярных водородных связей и ухудшению условий гидратации для ПААГ. Последнее наблюдается при  $\alpha_n$  менее  $0,8$  и приводит к уменьшению скорости роста величины  $c_k$  (рис. 3).

Однако степень нейтрализации, при которой имеет место этот эффект, зависит от степени гидролиза. Причем с уменьшением  $\alpha_r$  ПААГ также уменьшается  $\alpha_n$ , при которой изменяется скорость роста величины  $c_k$ .

При температуре  $60^\circ$ , когда практически все водородные связи разорваны, во всем диапазоне  $\alpha_n$  наблюдается прямолинейное увеличение  $c_k$ , связанное с описанными выше особенностями гидратации макромолекулы при высоком содержании незаряженных гидрофильных групп в цепи.

Государственный институт по  
проектированию и исследовательским работам в нефтяной  
промышленности

Поступила в редакцию  
13 X 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Michaeli, J. Polymer Sci., 48, 291, 1960.
2. A. Ikegami, N. Imai, J. Polymer Sci., 56, 133, 1962.
3. В. А. Масленников, В. П. Городнов, Труды ин-та «Гипровостокнефть», 1975, вып. 24, 180.
4. U. P. Strauss, Polyelectrolytes, ed. Eric Selegny, Dordrecht-Holland, 1974.
5. П. Хиппель, Т. Шлейх, Сб. Структура и стабильность биологических макромолекул, под ред. С. Н. Тимашова, Г. Д. Фасмана, «Мир», 1973.
6. Ю. Л. Каганович, К. П. Мищенко, Докл. АН СССР, 87, 89, 1952.
7. F. Oosawa, Polyelectrolytes, N. Y., 1971.
8. A. Ikegami, Biopolymers, 6, 431, 1968.