

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Cohen-Addad, J. Chem. Phys., 60, 2440, 1974.
2. P. E. Rouse, J. Chem. Phys., 21, 1272, 1953.
3. J. P. Cohen-Addad, M. Battezzati, J. Chem. Phys., 58, 3717, 1973.
4. В. Д. Скирда, А. И. Маклаков, Х. Шнайдер, Высокомолек. соед., A20, 1412, 1978.
5. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 541.64:547 (298+582)

## ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АМИДОВ НА ВЫСАЛИВАНИЕ ГИДРОЛИЗОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ

Кабо В. Я., Масленников В. А., Румянцева Е. А.,  
Городнов В. П.

Как показано ранее [1], гидролизованный полиакриламид в солевой форме (ПААГ) высаливается из своих водных растворов солями щелочноземельных металлов. Исследование возможности модификации стабильности ПААГ по отношению к высаливающему действию солей щелочноземельных металлов представляет интерес, поскольку высаливание — явление нежелательное в технологических процессах, протекающих с использованием ПААГ.

В настоящей работе исследовано влияние низкомолекулярных амидов (формамида (ФА) и ДМФ) на осаждение натриевой соли ПААГ  $\text{Ca}(\text{NO}_3^-)_2$ .

Образцы гомополиакриламида ПАА и ПААГ получали по методике работ [2, 3]. В работе использовали ПААГ со степенью гидролиза  $\alpha_r=0,33; 0,45; 0,55; 0,60$ . Полиакриловую кислоту (ПАК) получали радикальной полимеризацией акриловой кислоты с  $T_{\text{кип}}=72,5^\circ$  при 51 тор. Солевую форму поликислот готовили добавлением  $\text{NaOH}$  в количестве, эквивалентном концентрации  $\text{COOH}$ -групп, которую определяли потенциометрическим титрованием.

ФА и ДМФ марки ч. дополнительно очищали: ФА — по методике работы [4], ДМФ — пропусканием через колонку со смешанным ионитом. Очищенные амиды не содержали титруемых примесей. Характеристическую вязкость определяли при  $25^\circ$  на автоматическом вискосизметре «Viscomatic MS» (фирма «Fica», Франция). Точность определения  $[\eta]$  составляла  $\pm 0,03 \text{ д.л./г.}$

Потенциометрическое титрование проводили при температуре  $25 \pm 0,2^\circ$  с использованием pH-потенциометра mV-84 (ГДР) со стеклянным (ЭСЛ-43-07) и хлорсеребряным (ЭВЛ-1М3) электродами. Титrant — раствор 0,163 н.  $\text{NaOH}$ , не содержащий карбонатов, дозировали автоматически из шприцевой микробюrette. Кривую титрования записывали на потенциометре КСП-4, шкала которого была прокалибрована по стандартным буферным растворам с точностью 0,03 pH.

При определении величины  $\Delta pK$  титрование ПААГ проводили при концентрации  $\text{COOH}$ -групп в растворе 0,01 н.

Концентрацию  $\text{Ca}^{2+}$ , при которой наблюдалось осаждение полимера ( $c_{\text{Ca}}$ ), определяли нефелометрически [1]. Эта величина и служила характеристикой стабильности полимера.

Экспериментальные данные по осаждению ПААГ  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  при 30 и  $60^\circ$  в присутствии ДМФ и ФА представлены на рис. 1 и 2. Как видно из этих данных, по своему действию на процесс высаливания эти низкомолекулярные амиды противоположны друг другу. ФА стабилизирует, ДМФ дестабилизирует ПААГ.

Как видно из рис. 1 и 2 величина  $c_{\text{Ca}}$  возрастает с уменьшением  $\alpha_r$  и уменьшается с ростом температуры; поведение ПААГ в водных растворах, содержащих ФА и ДМФ, аналогично тому, что имеет место в отсутствие амидов [1].

Можно полагать, что механизм осаждения в обоих случаях обусловлен одним и тем же явлением — дегидратацией, вызванной близкими взаимодействиями полииона с противоионами [1]. Однако необходимо отметить следующее. Как показано ранее [1], ПААГ с  $\alpha_r=0,4$  не осаждается соля-

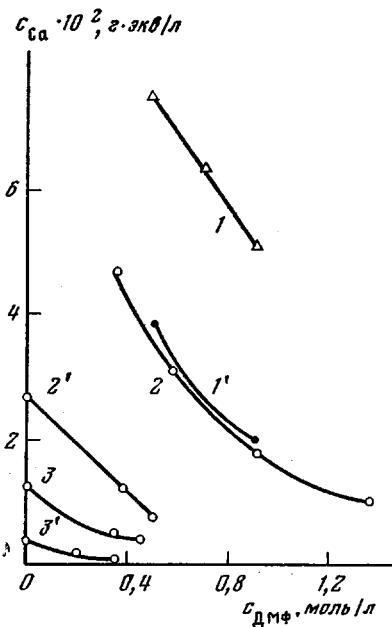


Рис. 1. Зависимость  $c_{\text{Ca}}$  от смф для растворов ПААГ:

1, 1' —  $\alpha_r = 0,33$ ; 2, 2' —  $\alpha_r = 0,45$ ; 3, 3' —  $\alpha_r = 0,60$ ; 1—3 — 30°, 1'—3' — 60°

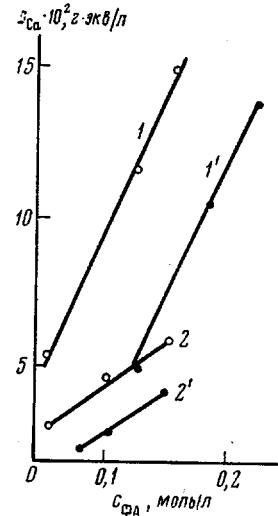


Рис. 2. Зависимость  $c_{\text{Ca}}$  от  $c_{\text{FA}}$  для растворов ПААГ:

1, 1' —  $\alpha_r = 0,60$ ; 2, 2' —  $\alpha_r = 0,50$ ; 1, 2 — 30°; 1', 2' — 60°

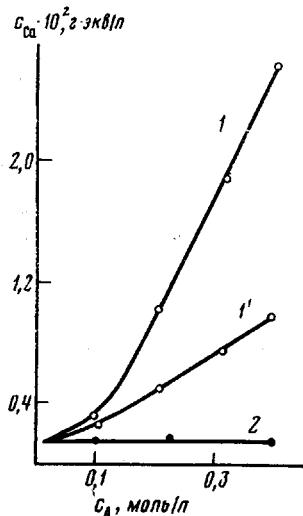


Рис. 3. Зависимость  $c_{\text{Ca}}$  от  $c_{\text{FA}}$  для растворов ПААГ: 1, 1' — ФА, (1 — 30°, 1' — 60°); 2 — ДМФ (30 и 60°)

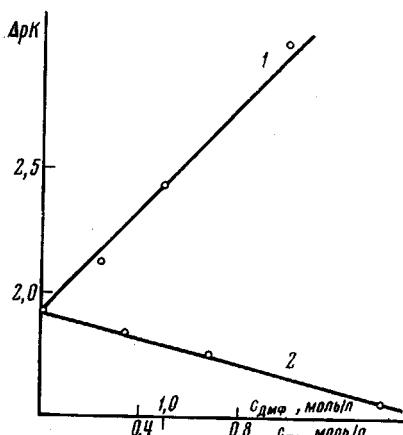


Рис. 4. Зависимость  $\Delta pK$  от концентрации ФА и ДМФ для ПААГ  $\alpha_r = 0,55$ , 25°. 1 — ФА, 2 — ДМФ

ми щелочноземельных металлов. В то же время, как видно из рис. 1, в присутствии ДМФ наблюдается высаливание ПААГ с  $\alpha_r=0,33$ . Введение ДМФ сдвигает границу осаждаемых полимеров в сторону меньших величин  $\alpha_r$ .

В противоположность действию ДМФ, в растворах 0,2 моль/л ФА ПААГ с  $\alpha_r=0,45$  не осаждается даже в насыщенном растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , т. е. ФА сдвигает границу осаждаемых полимеров в сторону больших величин  $\alpha_r$ .

На рис. 3 представлены данные по влиянию ФА и ДМФ на высаливание ПАК  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Как видно из этих данных, в случае ФА наблюдается стабилизация ПАК, как и в случае ПААГ. В то же время ДМФ не влияет на высаливание ПАК.

На ПАА оба амида оказывают одинаковое действие. Так,  $[\eta]$  его возрастает с 1,84 в отсутствие амидов до 2,17 в 0,5 моль/л ФА и 2,26 дл/г в 0,5 моль/л ДМФ. Поскольку вода является хорошим растворителем для ПАА, такое повышение характеристической вязкости, по-видимому, связано со специфической сольватацией цепи ПАА низкомолекулярными амидами (например, через образование Н-связей с амидными группами полимера), сопровождающейся небольшим набуханием макромолекулярного клубка.

Рассмотренные выше данные по влиянию ДМФ на  $[\eta]$  ПАА и отсутствию влияния его на высаливание ПАК (рис. 3) свидетельствуют о том, что растворитель вода — ДМФ (в исследованной области концентраций ДМФ) не является осадителем для какого-либо вида звеньев ПААГ (акриламидных и акрилатных), следовательно, наблюдаемое уменьшение стабильности ПААГ по отношению к  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в присутствии ДМФ не связано с этим влиянием.

Сольватация, аналогичная той, что имеет место в случае ПАА, должна иметь место и в случае ПААГ, поэтому можно отнести наблюдаемое действие амидов на стабильность ПААГ к высаливающему действию  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  к сольватации его цепи ФА и ДМФ.

В случае ФА наряду с сольватацией через Н-связи возможно концентрирование амидов в области ионных взаимодействий в системе полион — противоион как компонента растворителя с более высокой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon_{\text{ФА}}=109$ ). В случае низкомолекулярных электролитов, такое концентрирование, как известно [5], приводит к уменьшению ассоциации ионов в ионные пары вследствие возрастания диэлектрической проницаемости вблизи ионов.

По аналогии с низкомолекулярными электролитами сольватация цепи ПААГ ФА должна сопровождаться изменением состояния связанных противоионов. ДМФ может сольватировать цепь ПААГ только через образование Н-связей с амидными группами. Это должно сопровождаться понижением локальной диэлектрической проницаемости вблизи полиона ( $\epsilon_{\text{ДМФ}}=36,7$ ) и, следовательно, усилением взаимодействий полиона с противоионами.

Причем в данном случае изменяется не число связанных противоионов, а их положение в потенциальном поле макрона, определяющее состояние его гидратации. Такое поведение соответствует так называемой кинетической модели связывания противоионов [6, 7]. Согласно ей, связанные противоионы находятся в динамическом равновесии между состояниями, отличающимися по положению относительно полиона и по состоянию гидратации комплекса полион — противоион.

Такое изменение в состоянии связанных противоионов в случае сольватации ПААГ амидной компонентой растворителя объясняет влияние ФА и ДМФ на процесс высаливания ПААГ  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , обусловленный в основном именно ближними взаимодействиями в полизелектролите.

Приведенное выше обсуждение данных по влиянию низкомолекулярных амидов на высаливание ПААГ основано на представлении об изменении электростатических взаимодействий в системе полион — противоион.

Можно ожидать аналогичного влияния ФА и ДМФ на кислотно-основное равновесие при потенциометрическом титровании ПААГ, так как этот метод дает прямую информацию об изменении электростатических взаимодействий в полиионе [8].

На рис. 4 представлены данные по изменению величины  $\Delta pK$  при изменении концентрации ФА и ДМФ в водном растворе ПААГ. Величина  $\Delta pK$  пропорциональна электростатической свободной энергии полииона. Последняя, как известно [8], определяется величиной электростатических взаимодействий зарядов, фиксированных на цепи полииона, и благодаря этому чувствительна к степени экранирования их противоионами.

Из приведенных на рис. 4 данных видно, что  $\Delta pK$  убывает с ростом концентрации ДМФ, что отражает факт усиления взаимодействий полииона с противоионами при сольватации цепи ПААГ ДМФ.

В случае ФА величина  $\Delta pK$  растет с увеличением концентрации амида, т. е. возрастают электростатические взаимодействия зарядов на цепи полимера. Последнее связано с рассмотренными выше эффектами, сопровождающими сольватацию ПААГ ФА.

Рассмотренные выше данные свидетельствуют о том, что стабильность ПААГ к высыпающему действию солей щелочноземельных металлов может быть изменена путем использования низкомолекулярных добавок, влияющих на ионные взаимодействия в полиионе.

Государственный институт по проектированию  
и исследовательским работам в нефтяной  
промышленности

Поступила в редакцию  
7 II 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Кабо, В. П. Городнов, Высокомолек. соед., A19, 1109, 1977.
2. В. А. Масленников, В. П. Городнов, Труды Гипровостокнефть, вып. 24, Куйбышев, 1975, стр. 184.
3. Л. В. Минеев, В. А. Масленников, В. П. Городнов, Труды Гипровостокнефть, вып. 32, Куйбышев, 1978, стр. 123.
4. Органические растворители, под ред. А. Вайсбергера, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 435.
5. Дж. Гордон, Органическая химия растворов электролитов, «Мир», 1979, стр. 347.
6. F. Oosawa, Polyelectrolytes, N. Y., 1971, p. 9.
7. C. Tondre, R. Zana, Polyelectrolytes, ed. by Fric Selengy, Holland, 1974, p. 323.
8. R. W. Armstrong, U. P. Strauss, Polyelectrolytes, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 10, N. Y., 1969, p. 822.

УДК 541.64:539.199.546.226

#### КОНФОРМАЦИОННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРОВ МОЛЕКУЛ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

*Лавренко П. Н., Окатова О. В.*

До настоящего времени сведения о существенном влиянии концентрации  $H_2SO_4$  на гидродинамические свойства ароматических полиамидов ограничивались жесткоцепным поли-*n*-фенилентерефталамидом (I) [1, 2], в то время как для гибкоцепных полиамидов это свойство как будто не характерно [3].