

УДК 541.64:547.39

СИНТЕЗ ПОЛИАМФОЛИТОВ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ N-(3-ДИМЕТИЛАМИНО-1,1-ДИМЕТИЛПРОПИЛ)АКРИЛАМИДА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 1995 г. Р. А. Наволокина, В. А. Синеоков, Л. И. Абрамова, С. М. Данов

Дзержинский филиал Нижегородского государственного технического университета
606026 Дзержинск Нижегородской обл., ул. Гайдара, 49

Поступила в редакцию 10.02.94 г.

Исследована кинетика бинарной радикальной сополимеризации N-(3-диметиламино-1,1-диметилпропил)акриламида с метакриловой кислотой в водном растворе в широком интервале молярных соотношений мономеров. Методом Келена-Тюдеша рассчитаны начальные относительные реакционные способности сомономеров, равные 1.71 ± 0.65 для N-(3-диметиламино-1,1-диметилпропил)акриламида и 1.44 ± 0.66 для метакриловой кислоты, и установлен характер их изменения в ходе сополимеризации. Вязкостные свойства полученных сополимеров разного состава сопоставлены с их флокулирующей способностью на суспензии угольного шлама.

В связи с ростом экологических требований остро стоит проблема создания высокоэффективных флокулянтов для очистки бытовых и промышленных сточных вод. Большинство применяемых в настоящее время флокулянтов имеют катионный или анионный характер. На практике применяют также и амфотерные сополимеры – полiamфолитные флокулянты, которые можно использовать в средах с различными значениями pH.

Поэтому представляло интерес синтезировать новые полiamфолитные полимеры сополимеризацией N-(3-диметиламино-1,1-диметилпропил)акриламида (ДМПА) с метакриловой кислотой (МАК) при их различных соотношениях и изучить свойства полученных сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали МАК квалификации ч., очищенную двукратной перегонкой; ДМПА, синтезированный и очищенный по методике [1], и динатриевую соль 4,4'-азо-бис-(4-цианпентановой кислоты) в качестве инициатора. Сополимеризацию проводили в бидистиллированной воде в токе азота при 333 К, суммарной концентрации мономеров 1.4×10^{-3} моль/г и концентрации инициатора 1.1 мол. % от мономеров. Анализ реакционной смеси осуществляли бромометрическим и кислотно-основным титрованием, определяя суммарное содержание мономеров и избыток одного из них; состав сополимера и мономерной смеси в каждый момент реакции вычисляли по данным анализов, исходя из материального баланса. Расчет относительных реакционных способностей

для ДМПА (\bar{r}_1) и МАК (\bar{r}_2) проводили по методу Келена-Тюдеша [2]. Характеристическую вязкость водорастворимых образцов сополимеров определяли в 10%-ном растворе хлорида натрия, водонерастворимых – в 1%-ном растворе гидроксида натрия. О флокулирующей способности образцов сополимеров судили по скорости осаждения 6%-ной суспензии угольного шлама

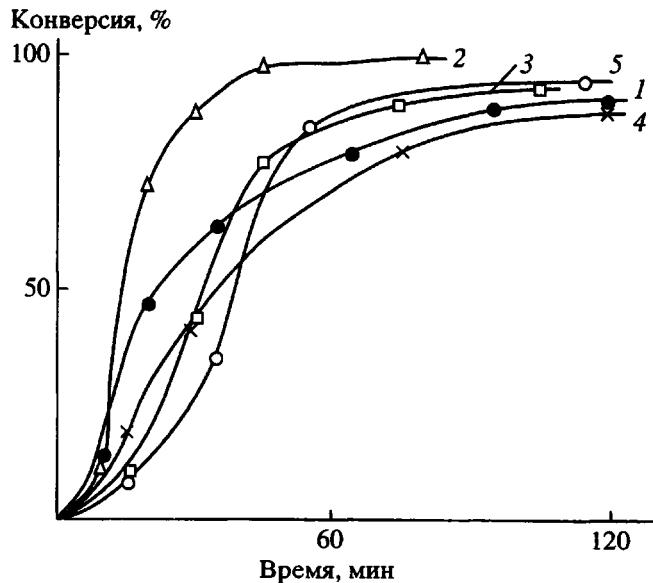


Рис. 1. Кинетика бинарной сополимеризации ДМПА с МАК. Содержание ДМПА в мономерной смеси 0 (1), 20 (2), 50 (3), 70 (4) и 100 мол. % (5).

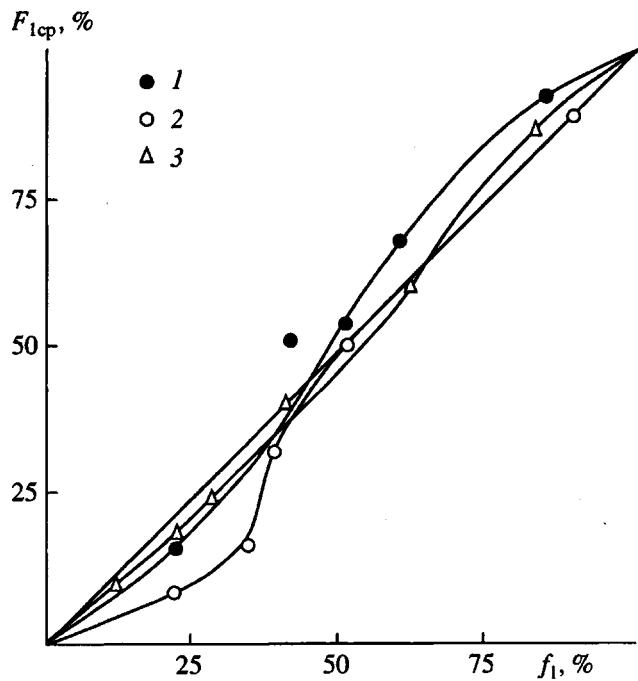


Рис. 2. Зависимость среднего состава сополимера от состава мономерной смеси в интервалах молярных конверсий 6 - 9 (1), 34 - 50 (2) и 82 - 89% (3). F_{1cp} и f_1 - молярное содержание ДМПА в сополимере и в исходной смеси соответственно.

ЦОФ “Кальмиусская” Донецкого месторождения, предварительно измельченного до размеров 0.25 - 0.50 мм, в присутствии сополимера с концентрацией 6.0×10^{-4} мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетику гомо- и сополимеризации ДМПА с МАК исследовали, варьируя молярную долю ДМПА от 0 до 100%. Установлено (рис. 1), что как гомо-, так и сополимеризация указанных соединений в условиях эксперимента протекает

Таблица 1. Относительные реакционные способности ДМПА (\bar{r}_1) и МАК (\bar{r}_2) при их бинарной сополимеризации

Конверсия, мол. %	\bar{r}_1	\bar{r}_2
6 - 9	1.71 ± 0.65	1.44 ± 0.66
15 - 23	1.42 ± 1.19	1.78 ± 1.27
34 - 50	1.25 ± 0.35	2.19 ± 0.43
50 - 60	1.39 ± 0.67	2.21 ± 0.30
82 - 89	2.12 ± 0.54	2.28 ± 0.43

до молярных конверсий 85.2 - 99.0% в течение 1.5 - 2.0 ч.

Особенностью изучаемого процесса является образование водонерастворимых сополимеров при молярной доле ДМПА в исходной мономерной смеси от 10 до 30%, в то время как гомополимеризация ДМПА и МАК, а также сополимеризация мономерных смесей, содержащих ДМПА более 30 мол. %, приводит к образованию водорастворимых полимеров. Это может быть обусловлено образованием полиэлектролитных комплексов за счет кислотно-основного взаимодействия между звеньями накапливающихся полимерных цепочек, поскольку в их состав входят звенья сомономеров, имеющие основную аминогруппу (ДМПА) и кислотную карбоксильную группу (МАК). При содержании МАК в реакционной смеси от 70 до 90 мол. % избыточное количество звеньев кислоты, входящих в состав комплекса, способствует стабилизации и компактизации частиц этого комплекса за счет водородной связи между карбоксильными группами с образованием водонерастворимого продукта [3, 4]. Дальнейшее уменьшение доли МАК способствует растворимости комплекса в результате перехода компактных конформаций в развернутые, характерные для заряженных макромолекул, и значительного уменьшения доли водородных связей.

При сополимеризации ДМПА с МАК с ростом конверсии наблюдается изменение характера зависимости среднего молярного состава сополимера, соответствующего узкому интервалу конверсий, от состава исходной мономерной смеси (рис. 2). Такое поведение реакционной системы может быть обусловлено изменением относительных реакционных способностей обоих сомономеров в ходе процесса сополимеризации, поскольку каждый из них способен к образованию ассоциатов как между собой, так и со звеньями накапливающихся полимерных цепей.

По экспериментальным данным сополимеризации ДМПА с МАК в широком интервале молярных соотношений мономеров до конверсий, не превышающих 9%, нами определены начальные относительные реакционные способности ДМПА и МАК, равные соответственно 1.71 ± 0.65 и 1.44 ± 0.66 . Расчет величин \bar{r}_1 и \bar{r}_2 для ДМПА и МАК в других интервалах молярных конверсий показал (табл. 1), что они не являются постоянными: \bar{r}_1 , проходя через минимум, увеличивается до 2.12 ± 0.54 , а \bar{r}_2 непрерывно растет до 2.28 ± 0.30 . Как видно, относительно более реакционноспособный в начале процесса сополимеризации ДМПА становится относительно менее реакционноспособным с появлением значительных количеств полимера в смеси.

Таблица 2. Характеристическая вязкость и показатели флокуляции сополимеров ДМПА с МАК

Содержание ДМПА в мономерной смеси, мол. %	[η], дл/г	Φ, мм/с
0	2.20	1.15
10	4.45	1.96
20	4.00	2.31
30	3.30	1.44
40	0.78	0.84
50	1.20	1.39
60	0.85	1.47
70	0.85	1.44
80	0.80	1.56
100	0.72	1.17

Характеристическая вязкость сополимеров $[\eta]$ зависит от состава (табл. 2). Наилучшие показатели флокуляции Φ , равные 1.96 - 2.31 мм/с и близкие к показателям флокуляции известных

водорастворимых полимеров, таких, как "Акромидан" (3.30 мм/с) и "Амифлок" (2.16 мм/с), соответствуют образцам сополимеров, характеризующихся наибольшими значениями $[\eta]$ (4.00 - 4.45 дл/г). Такие сополимеры получены из смесей мономеров, содержащих от 10 до 20 мол. % ДМПА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шишин К.В., Казанцев О.А., Данов С.М., Зильберман Е.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 2. С. 23.
- Kelen T., Tudos F. // J. Macromol. Sci., Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
- Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
- Гуляева Ж.Г., Зезин А.Б., Разводовский Е.Ф., Берестецкая Т.З. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 8. С. 1852.

Synthesis of Polyampholytes by Copolymerization of N-(3-dimethylamino-1,1-dimethylpropyl)acrylamide with Methacrylic Acid

R. A. Navolokina, V. A. Sineokov, L. I. Abramova, and S. M. Danov

Nizhnii Novgorod State Technical University (Dzerzhinsk Branch),
ul. Gaidara 49, Dzerzhinsk, Nizhegorodskaya oblast', 606026 Russia

Abstract – Kinetics of binary radical copolymerization of N-(3-dimethylamino-1,1-dimethylpropyl)acrylamide with methacrylic acid was studied in aqueous solution in a wide range of molar monomer ratios. Using the Kelen-Tüdös method the initial reactivity ratios of the comonomers were found to be 1.71 ± 0.65 for N-(3-dimethylamino-1,1-dimethylpropyl)acrylamide and 1.44 ± 0.66 for methacrylic acid and the pattern of their change in the course of copolymerization was established. The viscous properties of the prepared copolymers of various compositions are compared with their ability to flocculate on a suspension of the carbon slurry.