



сти алюминия и его сплавов (магналия, дюраля, силумина), состоящие из металлической матрицы (Ti, Mg, Al) и керамического наполнителя (Al_2O_3 , MgO, TiO_2).

Отработаны методики рентгеноструктурного и масс-спектроскопического анализа определения состава покрытий.

Проведено термодинамическое моделирование процессов получения объектов.

Список литературы

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М., 2004. 328 с.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М., 2003. 288 с.

3. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Пер. с яп. М., 2005. 134 с.
4. Уайтсайде Дж., Энглер Д., Андерс Р. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. М., 2002. 292 с.
5. Ратнер М., Ратнер Д. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи / Пер. с англ. М., 2004. 240 с.
6. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы. М., 2004. 311 с.
7. Физические основы ракетного оружия. М., 1972. 312 с.
8. Карминский В.Д. Техническая термодинамика и теплопередача: Курс лекций. М., 2005. 224 с.
9. Рабухин А.И., Савельев В.Г. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений. М., 2004. 304 с.

УДК 542(952+978):628.34

РЕШЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ПОЛИМЕРНОЙ ХИМИИ

Н.В. Кожевников, Н.И. Кожевникова, М.Д. Гольдфейн

Саратовский государственный университет
E-mail: KozhevnikovNV@info.sgu.ru



По результатам исследований кинетики и механизма полимеризации виниловых мономеров разработаны пути решения некоторых экологических проблем полимерной химии, таких как стабилизация мономеров для предотвращения образования балластных полимеров вследствие спонтанной полимеризации, протекающей в условиях синтеза, очистки и хранения мономеров, создание экологически чистых безэмульгаторных латексов, синтез полимерных флокулянтов для очистки воды от дисперсных частиц.

Ключевые слова: полимеризация, ингибирование, стабилизация мономера, безэмульгаторный латекс, полимерный флокулянт, кинетика, механизм.

Solving Some Environmental Problems of Polymer Chemistry

N.V. Kozhevnikov, N.I. Kozhevnikova, M.D. Goldfein

The kinetics and mechanism of vinyl monomer polymerization were studied. Ways to solve some environmental problems of polymer chemistry have been developed, namely, monomer stabilization to avoid the formation of side polymers due to spontaneous polymerization while synthesis, purification and storage of monomers, synthesis of environmentally-pure emulgator-free latexes, synthesis of polymeric flocculants for water purification from disperse particles.

Key words: polymerization, inhibition, monomer stabilization, emulsion-free latex, polymeric flocculant, kinetics, mechanism.

Загрязнение окружающей среды относится к числу важнейших проблем современной экологии. Значительно ухудшают состояние природных систем многие организуемые человеком производства, в том числе химические.

Одним из направлений развития химии последних десятилетий было создание и широкое применение синтетических полимерных материалов. Это привело к возникновению новых экологических проблем, связанных с загрязнением окружающей среды этими материалами, а также отходами их производства и производства мономеров, являющихся сырьевой базой для полимерной промышленности.

Данная работа выполнена на основе проведенных на кафедре охраны окружающей среды и безопасности жизнедеятельности биологического факультета Саратовского университета экспериментальных исследований кинетики и механизма радикальной полимеризации виниловых мономеров. Анализ полученных данных позволил решить проблемы загрязнения окружающей среды.

Основные кинетические исследования полимеризации и некоторых других реакций, сопровождающихся объемными эффектами, проведены dilatометрическим методом в специальных стеклянных dilatометрах нескольких типов в атмосфере воздуха и в бескислородных условиях. Освобождение реак-



ционных растворов от кислорода воздуха, активно влияющего на полимеризацию, достигалось многократным повторением процессов их замораживания, высоковакуумной откачки и размораживания в вакууме. Реакцию в этом случае проводили в атмосфере гелия. Содержание полимера в полимеризате определяли гравиметрическим методом, молекулярную массу полимера – вискозиметрическим. Спектральные исследования проведены на спектрофотометре СФ-26. Для анализа свойств полимерных дисперсий, образующихся при эмульсионной полимеризации, использовался метод спектра мутности [1] (спектрофотометр СФ-26) с учетом зависимости спектральных свойств частиц от конверсии, а также дисперсии показателя преломления [2]. Эффективность флокулянтов оценивали по скорости осаждения взвешенных в воде специальных имитаторов (оксид меди) и гравиметрически.

Характерной особенностью полимеризации, подтверждающей её радикально-цепной механизм, является наличие веществ-ингибиторов, которые снижают скорость полимеризации вплоть до полной её остановки [3]. Взаимодействуя с первичными (из инициатора) или растущими полимерными радикалами, ингибиторы превращают их в неактивные молекулы или радикалы со значительно меньшей реакционной способностью. Эффективность ингибиторов зависит от того, насколько константа скорости этой реакции k_x больше константы взаимодействия радикала с молекулой мономера k_p . Если эти различия достаточно велики, то возникает индукционный период. Вещества, характеризующиеся относительно невысокой константой ингибирования k_x/k_p , лишь замедляют полимеризацию. Общее количество радикалов, обрывающихся на одной молекуле ингибитора (стехиометрический коэффициент ингибирования μ), чаще всего отличается от единицы вследствие протекания вторичных и побочных реакций.

Практическое значение ингибиторов определяется их применением для стабилизации мономеров и предотвращения различных спонтанных нежелательных полимеризационных процессов. В роли ингибиторов поли-

меризации в данной работе исследованы различные соединения радикальной (анион-радикальные комплексы тетрацианхинодметана) и нерадикальной природы (ароматические амины, нитрозосоединения).

В промышленных условиях полимеризация часто протекает в присутствии кислорода воздуха, и, следовательно, носителями цепи являются пероксидные радикалы MOO^\bullet . Для стабилизации мономеров в этом случае используют соединения с подвижными атомами водорода, например фенолы и ароматические амины. Они ингибируют полимеризацию только в присутствии кислорода, то есть являются антиоксидантами.

В качестве эффективных ингибиторов полимеризации, протекающей в атмосфере воздуха, нами были исследованы некоторые стабилизаторы полимерных материалов из класса ароматических аминов (С-1, С-41, С-47, С-49), а также гидрохинон (для сравнения), который широко используется в промышленности для предотвращения преждевременной полимеризации мономеров. Вновь исследованные соединения оказались значительно более эффективными стабилизаторами по сравнению с гидрохиноном (ГХ) [4], о чем свидетельствуют более высокие значения стехиометрических коэффициентов ингибирования (табл. 1).

Таблица 1

Стехиометрические коэффициенты ингибирования полимеризации (мет)акриловых мономеров*, критические концентрации ингибиторов в присутствии серной кислоты

Ингибитор	μ^{**}			$[\text{X}_{\text{кр}}] \cdot 10^5$, моль/л ***
	ММА	МА	БА	ММА- H_2SO_4 (30 %)
Диметилди-(<i>n</i> -фениламинофенокси)силан (С-1)	6.4	5.7	10.0	0.8
Диметилди-(<i>n</i> - β -нафтил-аминофенокси)силан (С-41)	5.8	4.5	8.9	1.3
2-окси-1,3-ди-(<i>n</i> -фениламинофенокси)пропан (С-47)	6.3	5.5	10.3	1.3
2-окси-1,3-ди-(<i>n</i> - β -афтил-аминофенокси)пропан (С-49)	6.2	5.4	8.9	1.1
Гидрохинон (ГХ)	2.0	–	–	8.0

Примечание. * ММА – метилметакрилат, МА – метилакрилат, БА – бутилакрилат; ** инициатор – динитрил азонизомасляной кислоты (ДАК), 60 °С; *** 100 °С.



Показано, что ингибирование термической полимеризации эфиров акриловой и метакриловой кислот при сравнительно высоких температурах (100° и выше) характеризуется резким увеличением индукционных периодов в случае превышения некоторой критической концентрации ингибитора. Это обусловлено тем, что при проведении полимеризации на воздухе необходимо учитывать распад полимерных пероксидов, образующихся в результате сополимеризации мономеров с кислородом во время индукционного периода. Распад полимерных пероксидов имеет место и во время индукционного периода и может рассматриваться как вырожденное разветвление [4]. Для цепных разветвленных реакций характерно наличие критических явлений. Однако ранее при описании ингибирования термоокислительной полимеризации вырожденные разветвления цепи на полимерных пероксидах не учитывались. Нами показано, что величина критической концентрации ингибитора может рассматриваться как одна из основных характеристик ингибитора, позволяющая судить об эффективности его действия.

Необходимость ингибирования спонтанной полимеризации акриловых и метакриловых мономеров возникает не только при их хранении, но и в условиях синтеза, который проводится в присутствии серной кислоты. Стабилизация мономеров в этих условиях особенно актуальна, так как серная кислота, являясь одним из компонентов в промышленном синтезе (мет)акрилатов, дезактивирует многие ингибиторы и, кроме того, как показано нами [4], способна интенсифицировать процесс образования полимера. Концентрационная зависимость периодов индукции в этих условиях носит ярко выраженный нелинейный характер (рис. 1). В отличие от полимеризации в массе, где аналогичные явления проявлялись только при достаточно сильном нагревании, в присутствии серной кислоты, которая ускоряет распад полимерных пероксидов, они наблюдаются и при относительно низких температурах. Проведенные исследования показали, что изученные ароматические амины имеют значительные преимущества перед гидрохиноном и в этих условиях (см. табл. 1).

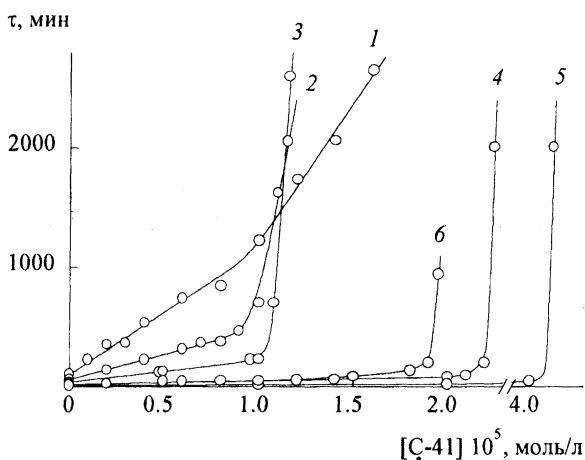


Рис. 1. Зависимость индукционного периода τ полимеризации MMA на воздухе при различном содержании серной кислоты от концентрации стабилизатора С-41. $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2$ (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 об. % (6); $T = 60^\circ\text{C}$

Одним из распространенных способов промышленного синтеза метилметакрилата является его получение из ацетонциангидрида. Процесс проводят в присутствии серной кислоты в несколько стадий, на которых происходит образование и взаимное превращение различных мономеров. Отдельные стадии синтеза были смоделированы реакционными системами, содержащими не только MMA, но и метакриламид, метакриловую кислоту, а также воду и серную кислоту в различных соотношениях. При этом возникали как гомогенные, так и гетерогенные условия, и ингибирование полимеризации изучалось в статических и динамических условиях. Оказалось, что изученные амины эффективно подавляют полимеризацию на разных стадиях синтеза и очистки MMA. Их преимущества перед гидрохиноном сильнее проявляются в присутствии серной кислоты в гомогенных условиях, а в двухфазных реакционных системах – при перемешивании. Показано, что необходимость применения ингибиторов полимеризации в наибольшей степени возникает в динамических условиях на стадии эфирования.

Применение стабилизаторов мономеров для предотвращения различных спонтанных полимеризационных процессов предполагает в дальнейшем освобождение мономера от ингибитора перед его переработкой в полимер. Обычно это достигается ректификацией мономера, часто с предварительной экстрак-



цией или химической дезактивацией ингибитора и требует значительных энергетических и трудовых затрат, приводит к большим потерям мономера и дополнительному загрязнению окружающей среды. Оптимальным решением проблемы была бы разработка такого способа стабилизации, при котором ингибитор эффективно сдерживал полимеризацию в период хранения мономера, но практически не оказывал негативного действия на неё на стадии синтеза полимера.

Одним из возможных вариантов решения этой проблемы является использование ингибиторов с низкой растворимостью в мономере. В условиях хранения, когда скорость инициирования полимеризации мала, растворенного количества ингибитора может оказаться достаточно для обеспечения стабилизации. Кроме того, по мере расходования ингибитора возможна его постоянная подпитка за счет дополнительного растворения ранее не растворенного вещества. В процессе же переработки мономера малая концентрация ингибитора в растворе создает предпосылку к тому, что он не окажет существенного влияния на полимеризацию и свойства образующегося продукта. В качестве такого малорастворимого ингибитора были исследованы аммонийная соль N-нитрозо-N-фенилгидроксиламина (купферон), а также некоторые купферонаты [4]. Относясь к классу нитрозосоединений, они ингибируют полимеризацию как на воздухе, так и в бескислородных условиях. Исследованы растворимость этих соединений в акрилатах, её зависимость от степени обводненности мономеров, а также влияние количества ингибитора, вводимого в реакционную среду, и времени его растворения на последующую полимеризацию (величину индукционного периода, стационарную скорость). Показано, что различия в действии купферонатов определяются их растворимостью, а также различной устойчивостью в растворе и склонностью к дезактивации, что может быть использовано для снижения влияния ингибитора на полимеризацию мономера при его переработке в полимер. В наибольшей степени удовлетворяют предъявляемым требованиям купферонаты натрия и калия. Эти вещества

обладают достаточно низкой растворимостью в метил- и бутилакрилате ($\sim 10^{-3}\%$) и поэтому не оказывают сильного влияния на последующую переработку мономеров. Однако в условиях хранения мономеров они обеспечивают их эффективную стабилизацию. МА и БА, стабилизированные купферонатом натрия, были использованы для синтеза акриловых эмульсий. Присутствие ингибитора в столь малых количествах не оказало негативного влияния на этот процесс и свойства продукта.

Другим вариантом решения указанной проблемы является использование в качестве ингибитора полимеризации веществ, которые дезактивируются при введении в реакционную среду инициатора полимеризации или даже усиливают его действие. В роли такого ингибитора могут быть использованы анион-радикальные комплексы тетрацианхинодиметана (ТЦХМ). В отличие от других стабильных анион-радикалов, они не способны инициировать анионную полимеризацию (из-за слишком высокого электронного сродства генератора анион-радикалов), но, как показали наши исследования [4], выступают в роли эффективного ингибитора термической и инициированной азосоединениями полимеризации виниловых мономеров. Взаимодействие анион-радикалов ТЦХМ $^{\cdot-}$ с полимерными радикалами осуществляется по механизму соединения или передачи электрона. Степень участия каждой из этих реакций в обрыве цепи зависит от природы ингибитора, мономера, полимерного радикала, а также от концентрации ингибитора, температуры, свойств и концентрации растворителя.

С другой стороны, обнаружено взаимодействие анион-радикалов ТЦХМ $^{\cdot-}$ с такими широко применяемыми инициаторами радикальной полимеризации, как пероксид бензоила (ПБ) и пероксид лаурила [4], обладающими высоким сродством к электрону. Это взаимодействие происходит в соотношении два к одному в несколько стадий. Первой из них является одноэлектронный перенос на молекулу пероксида, приводящий к её индуцированному распаду и последующим



реакциям между образующимся нейтральным ТЦХМ и бензоатным анионом, а также бензоатным радикалом и еще одним анион-радикалом ТЦХМ⁻ с образованием соответствующего карбаниона. Иницирующие полимеризацию радикалы возникают в реакции этого карбаниона с находящимися в избытке молекулами пероксида. В результате при определенных соотношениях концентраций пероксида и анион-радикала образуется иницирующая система, и ингибитор полимеризации превращается в её инициатор. Указанные эффекты иллюстрируют данные, приведенные в табл. 2. В присутствии анион-радикала ТЦХМ⁻ полимеризации метилметакрилата, инициированной ДАК, предшествует период индукции. Однако если в реакционную систему добавить ПБ, то реакция протекает без индукционного периода и со значительно более высокой скоростью, намного превышающей её увеличение, обусловленное дополнительным иницирующим действием ПБ.

Таблица 2

Скорость и индукционный период полимеризации ММА, инициированной ДАК, в присутствии анион-радикала ТЦХМ⁻ и ПБ, 60°С

[ДАК]·10 ⁴ , моль/л	[ТЦХМ ⁻]·10 ⁴ *, моль/л	[ПБ]·10 ⁴ , моль/л	τ, мин	W·10 ⁴ , моль/л с
5	–	–	–	0.75
5	1	–	200	0.73
5	1	1	–	1.82

* ТЦХМ⁻ введен в мономер в растворе диметилформамида (1% по объему).

Одним из распространенных методов синтеза полимеров является проведение полимеризации в эмульсии [5]. Этот метод обладает рядом преимуществ перед растворной полимеризацией или полимеризацией в массе, позволяющих проводить процесс с высокой скоростью с образованием полимера с большой молекулярной массой, получать высококонцентрированные латексы с относительно низкой вязкостью, использовать их при переработке без выделения полимера из реакционной смеси, значительно снижать пожароопасность продукта.

Вместе с тем полимеризация в эмульсии является одним из наиболее проблемных

разделов радикальной полимеризации, создание общей теории которой встречает принципиальные трудности. Это обусловлено многофазностью эмульсионной системы, многообразием параметров, определяющих кинетику и механизм процесса и зависящих не только от реакционной способности реагентов, но и от характера их распределения по фазам, топохимии реакции, способа и механизма нуклеации и стабилизации частиц.

В наших исследованиях [4, 6, 7] было показано несоответствие кинетики и механизма эмульсионной гомо- и сополимеризации (мет)акриловых мономеров классическим представлениям об этой реакции [8], выражающееся в том, что были обнаружены следующие эффекты:

- взаимодействие радикалов в водной фазе, уменьшающее число частиц, но приводящее к формированию поверхностно-активных олигомеров, способных выполнять роль эмульгатора;

- присутствие нескольких растущих радикалов в полимерно-мономерных частицах, обуславливающее возникновение гель-эффекта и увеличение скорости полимеризации при высоких степенях превращения;

- уменьшение числа латексных частиц с ростом конверсии, вызванное их флокуляцией на разных стадиях полимеризации, и увеличение количества частиц по ходу реакции при использовании эмульгаторов, растворимых в мономерной фазе, а также вследствие формирования «собственного» эмульгатора.

Одним из компонентов реакционных систем при проведении эмульсионной полимеризации является эмульгатор, обеспечивающий стабилизацию дисперсных частиц. В этой роли часто используют синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной химической природы, которые достаточно устойчивы, плохо разрушаются под влиянием природных факторов и загрязняют окружающую среду. Проведенные исследования [4, 9, 10] показали, что имеется принципиальная возможность синтеза безэмульгаторных латексов, в которых стабилизация частиц осуществляется за счет «внутренних резервов». При безэмульгаторной эмульсионной полимеризации, проводящейся с использованием инициаторов персульфатного



типа (например персульфата аммония – ПСА), частицы акрилатных латексов могут стабилизироваться концевыми ионизированными группами макромолекул. Ион-радикалы $^*M_nSO_4^-$, возникающие в водной фазе реакционной среды, при достижении критической длины цепи выпадают из раствора, образуя первичные частицы, которые флокулируют до образования агрегатов с плотностью заряда, обеспечивающей их устойчивость. Кроме того, вследствие взаимодействия этих радикалов в водной фазе возникают олигомерные молекулы, обладающие свойствами поверхностно-активных веществ и способные создавать мицеллоподобные структуры. В дальнейшем мономер и олигомерные радикалы абсорбируются этими «мицеллами», где и происходит рост цепей. То есть при безэмульгаторной полимеризации соблюдаются основные закономерности, характерные для реакции в присутствии эмульгатора, а наиболее важные отличия касаются стадии генерации частиц и механизма из стабилизации, которая может быть усилена при сополимеризации гидрофобных мономеров с ионизирующимися или высокогидрофильными сомономерами.

Увеличение температуры приводит к росту скорости полимеризации и числа латексных частиц в конечной дисперсии, уменьшению их размеров и количества образующегося коагулюма, а также к улучшению стабильности дисперсии. Значительное влияние на безэмульгаторную полимеризацию оказывает и концентрация инициатора (рис. 2). Наблюдаемые с её увеличением эффекты аналогичны тем, что были обнаружены в присутствии сульфатированных оксигидрофильных алкилфенолов (в качестве эмульгаторов): экстремальные зависимости числа частиц и скорости при низких конверсиях, изменение величины порядка по инициатору в зависимости от исследованного диапазона концентрации ПСА. Они обусловлены недостаточной стабилизацией латексных частиц и их флокуляцией на разных стадиях реакции. В области концентраций ПСА, соответствующей максимальному числу частиц в дисперсии и их минимальным размерам, наблюдается и наименьшее количество

образующегося коагулюма, а также наиболее высокая стабильность дисперсии при хранении. Кроме того, скорость инициирования влияет на соотношение различных механизмов нуклеации: гомогенного или за счет возникновения мицелл «собственного» эмульгатора.

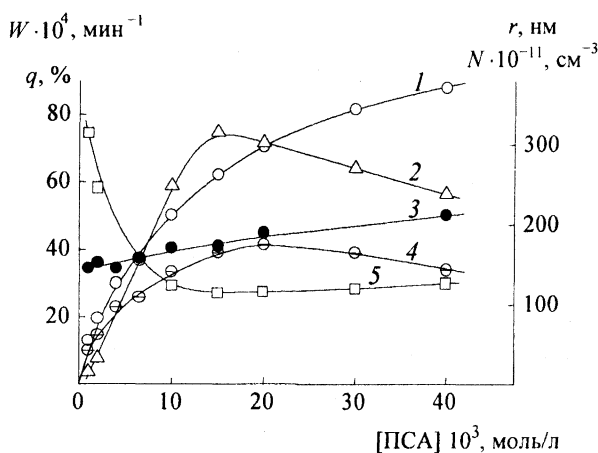


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости W (1) безэмульгаторной эмульсионной сополимеризации БА с АН (4%) и МАК (14%), глубины превращения q , при которой она достигается (3), числа частиц N в образующейся полимерной дисперсии (2), их среднего радиуса r (5), а также скорости при 10%-ной конверсии (4) от концентрации инициатора; $T = 85^\circ\text{C}$

При безэмульгаторной полимеризации алкилакрилатов устойчивость эмульсий и конечных дисперсий возрастает в ряду мономеров: метилакрилат < этилакрилат < бутилакрилат, то есть стабильность улучшается при уменьшении водорастворимости (полярности) основного мономера. Дисперсии на основе БА состоят из значительно большего числа более мелких частиц, чем на основе МА. Их лучшая стабилизация может быть связана с тем, что поверхностная активность «собственных» ПАВ возрастает с увеличением гидрофобности поверхности частиц. По мере увеличения полярности алкилакрилата уменьшается энергия взаимодействия эмульгатора с органической фазой.

Учет факторов, влияющих на скорость полимеризации и стабильность полимерной дисперсии, связанных с реализацией разных механизмов нуклеации, с протеканием процессов флокуляции, квадратичного обрыва радикалов в водной фазе и с наличием гелевого эффекта, позволил объяснить влияние сомо-



номеров на безэмульгаторную полимеризацию, которое в значительной степени зависит от условий проведения реакции. Причем оказалось, что изменение некоторых из них влияет на характер воздействия других. Так, увеличение концентрации метакриловой кислоты (МАК) в её сополимеризации с МА при относительно малых скоростях иницирования приводит к снижению скорости, числа частиц и увеличению количества коагулюма. Напротив, при высоких скоростях иницирования число частиц в дисперсии в присутствии МАК возрастает и улучшается их стабильность. Те же эффекты обнаружены и при безэмульгаторной полимеризации БА, когда при высоких температурах его частичная замена на МАК приводит к лучшей стабилизации дисперсии, росту скорости реакции и числа частиц (в то время как в присутствии эмульгатора наблюдалось их снижение). МАК влияет на процессы нуклеации частиц, усиливая роль «мицеллярного» механизма. Аналогичные эффекты обнаружены и в случае акрилонитрила (АН). Он ухудшает стабильность дисперсии при относительно низких температурах полимеризации, но улучшает при высоких. Причем увеличение концентрации АН в тройной мономерной системе с высоким содержанием МАК приводит к росту числа частиц, возрастанию стабильности дисперсии и при относительно низких температурах.

Таким образом, показана возможность синтеза полимерных дисперсий в отсутствие эмульгатора, но только в специально подобранных условиях по температуре, концентрациям инициатора, мономера, наличию и природе сомономеров.

Область применения полимеров чрезвычайно широка. В частности, некоторые из них успешно используются в процессах водоподготовки. Возрастающие объемы потребления воды и снижение её качества в связи с антропогенным воздействием со все большей остротой ставят проблему очистки природных и сточных вод от загрязнений, в том числе от взвешенных и коллоидно-дисперсных частиц. Эффективность осаждения дисперсий может быть значительно увеличена с помощью флокулянтов [11], кото-

рые представляют собой высокомолекулярные соединения, обладающие способностью адсорбироваться на дисперсных частицах с образованием быстро осаждающихся агрегатов. В роли флокулянтов используются как природные, так и синтетические водорастворимые полимеры. Среди них наибольшее распространение и высокую активность имеют полиакриламид (ПАА) и некоторые его производные.

Для получения полиакриламидного флокулянта с использованием доступного сырья нами разработаны [4, 12, 13] модификации его синтеза на основе АН и серной кислоты проведением реакций гидролиза и полимеризации в одну или две стадии без выделения побочных и промежуточных продуктов. В присутствии серной кислоты и радикального инициатора возможно одновременное участие АН в этих двух процессах. По мере образования акриламида (АА) из АН начинается их совместная полимеризация. Показано, что водорастворимость и флокулирующая активность сополимера зависят не только от молекулярной массы, но и состава, который определяется относительным вкладом реакций полимеризации и гидролиза в образование продукта. Необходимые свойства полимера получены при полимеризации АН в водном растворе серной кислоты до определенной конверсии с последующим гидролизом полимеризата (2-стадийная схема синтеза) или при достижении оптимального соотношения скоростей этих реакций, протекающих в одну стадию.

Исследовано влияние природы и концентрации инициатора, содержания серной кислоты, температуры, продолжительности реакций на количество и молекулярную массу полимера, содержащегося в продукте, его водорастворимость и флокулирующие свойства. Требуемая конверсия мономера на первой стадии синтеза по двухстадийной схеме определяется условиями проведения реакций и, в частности, концентрациями АН и водного раствора серной кислоты. Показано, что изменение таких факторов, как температура и содержание мономера, примерно в равной степени воздействует на скорости реакций гидролиза и полимеризации и не оказывает



существенного влияния на состав полимера, образующегося при одностадийном синтезе. Напротив, изменение концентрации кислоты или инициатора преимущественно воздействует на одну из реакций, влияя не только на молекулярную массу, но и на состав полимерных молекул, что приводит к экстремальным зависимостям флокулирующей активности от этих факторов (рис. 3, 4). На положение экстремумов не влияют начальная концентрация АН и температура (энергии активации реакций гидролиза и полимеризации близки). Наличие экстремальных зависимостей облегчает выбор оптимальных условий получения флокулянта. На основании проведенных исследований к таковым можно отнести:

Концентрация АН – 16 об.%.
 Концентрация водного раствора серной кислоты – 74%.
 Концентрация ПСА – 10 г/л.
 Температура реакции – 60°C.
 Продолжительность реакции – 2 часа.

Синтез флокулянта в данных условиях проводится в одну стадию, без выделения побочных продуктов. Скорость осаждения раствором флокулянта суспензии оксида меди равна 4–6 мм/с. По истечении трех минут после введения раствора флокулянта в суспензию в ней остается не более одного процента от начального количества взвешенных в воде частиц.

Синтез флокулянта в данных условиях проводится в одну стадию, без выделения побочных продуктов. Скорость осаждения раствором флокулянта суспензии оксида меди равна 4–6 мм/с. По истечении трех минут после введения раствора флокулянта в суспензию в ней остается не более одного процента от начального количества взвешенных в воде частиц.

Синтез флокулянта в данных условиях проводится в одну стадию, без выделения побочных продуктов. Скорость осаждения раствором флокулянта суспензии оксида меди равна 4–6 мм/с. По истечении трех минут после введения раствора флокулянта в суспензию в ней остается не более одного процента от начального количества взвешенных в воде частиц.

Синтез флокулянта в данных условиях проводится в одну стадию, без выделения побочных продуктов. Скорость осаждения раствором флокулянта суспензии оксида меди равна 4–6 мм/с. По истечении трех минут после введения раствора флокулянта в суспензию в ней остается не более одного процента от начального количества взвешенных в воде частиц.

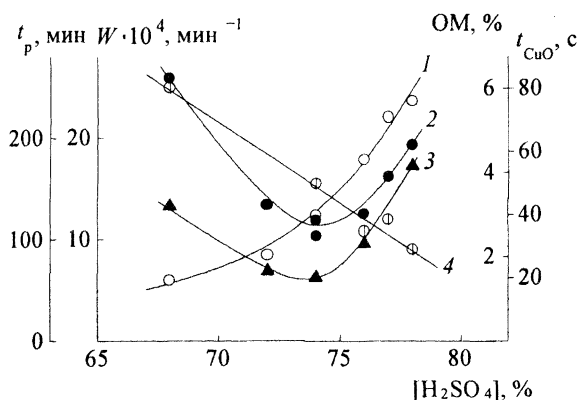


Рис. 3. Зависимость скорости синтеза флокулянта W (1), продолжительности реакции t_p (4), а также времени осаждения суспензии оксида меди t_{CuO} (2) и степени очистки воды (остаточная мутность ОМ) от взвеси оксида меди (3) под действием флокулянта, синтезированного при различном содержании H_2SO_4 , от концентрации водного раствора кислоты. $[АН] = 10$ об.%; $[ПСА] = 10$ г/л; $T = 60^\circ C$

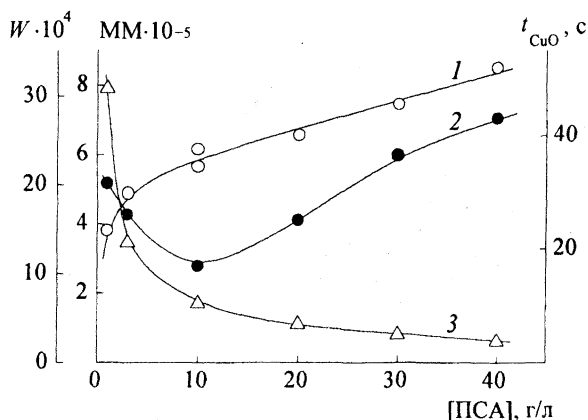


Рис. 4. Зависимость скорости синтеза флокулянта W (1), молекулярной массы MM полимера (3) и времени осаждения суспензии оксида меди t_{CuO} (2) под действием флокулянта, синтезированного при различном содержании инициатора, от концентрации ПСА. $[АН] = 16$ об.%; $[H_2SO_4] = 74\%$; $T = 60^\circ C$

Продукт с аналогичными свойствами может быть получен и при использовании других инициаторов полимеризации, в том числе и маслорастворимых. Например, был проведен синтез флокулянта в присутствии динитрила азоизомаляной кислоты, который вводили в реакционную систему в растворе АН.

Полученный флокулянт не уступает по эффективности своего действия известному флокулянту «технический полиакриламид», а по простоте и малой трудоемкости синтеза, содержанию полимера превосходит его, особенно при реакции в одну стадию.

Список литературы

1. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов, 1977. 177 с.
2. Кожевников Н.В., Кожевникова Н.И., Гольдфейн М.Д. Спектры мутности полимерно-мономерных частиц, образующихся при эмульсионной полимеризации акрилатов // Журн. прикладной спектроскопии. 2005. Т.72, №3. С.313–316.
3. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. 300 с.
4. Кожевников Н.В. Кинетика и механизм радикальной полимеризации виниловых мономеров в гомогенных и гетерогенных условиях: Дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2004. 420 с.
5. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. М., 1980. 296 с.
6. Goldfein M.D., Kozhevnikov N.V., Trubnikov A.V. Kinetics and Mechanism of Formation of Polymer Emulsions Based on (Methyl)Acrylates // Polymer Yearbook. 1995. №13. P.89–104.



7. *Kozhevnikov N.V., Goldfein M.D., Trubnikov A.V., Kozhevnikova N.I.* Emulsion Polymerization of (Meth)acrylates: Characteristics of Kinetics and Mechanism // Preparation and Properties of Monomers, Polymers and Composite Materials. N.Y., 2007. P.155–163.
8. *Smith W.V., Ewart R.H.* Kinetics of emulsion polymerization // J. Chem. Phys. 1948. Vol.16, №6. P.592–599.
9. *Kozhevnikov N.V., Goldfein M.D., Trubnikov A.V.* Emulsion Copolymerization of Butyl Acrylate with Watersoluble Monomers in the Absence of Emulsifier // Intern. J. Polymer Mater. 2000. Vol.46. P.95–105.
10. *Кожевников Н.В., Гольдфейн М.Д.* Разработка режимов синтеза безэмульгаторных акрилатных латексов // Экология и безопасность жизнедеятельности: Сб. материалов междунар. науч.-практич. конф. Пенза, 2002. С.128–131.
11. *Вейцер Ю.И., Минц Д.М.* Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. М., 1984. 200 с.
12. *Гольдфейн М.Д., Кожевников Н.В.* Разработка экологически безопасных технологий в Саратовском государственном университете // Проблемы региональной экологии. 2005. №4. С.92–95.
13. *Kozhevnikov N.V., Goldfein M.D., Kozhevnikova N.I.* One-stage Synthesis of Polymer Flocculant on Acrylonitrile Basis // J. Balkan Tribological Association. 2007. Vol.13, №4. P.536–541.