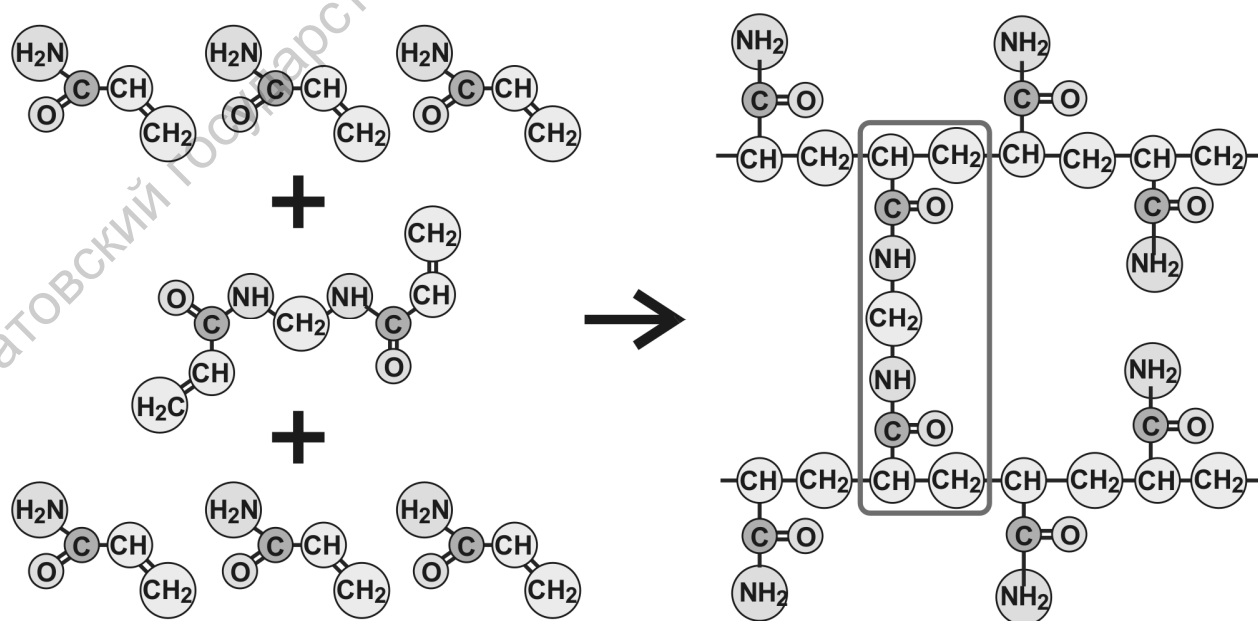


Т.А. Байбурдов, А.Б. Шиповская

СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА



ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского»

Т.А. Байбурдов, А.Б. Шиповская

СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ
АКРИЛАМИДА

Учебное пособие для бакалавров Института химии СГУ

Саратов 2014

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Полиакриламиды – общее название группы карбоцепных полимеров и сополимеров на основе акриламида (рис. 1 а) и других ненасыщенных амидов. В эту группу входят полиакриламид – неионогенный полимер (рис. 1 б), его анионные производные (рис. 1 в, г), например, частично гидролизированный полиакриламид (рис. 1 в) и катионные производные (рис. 1 д).

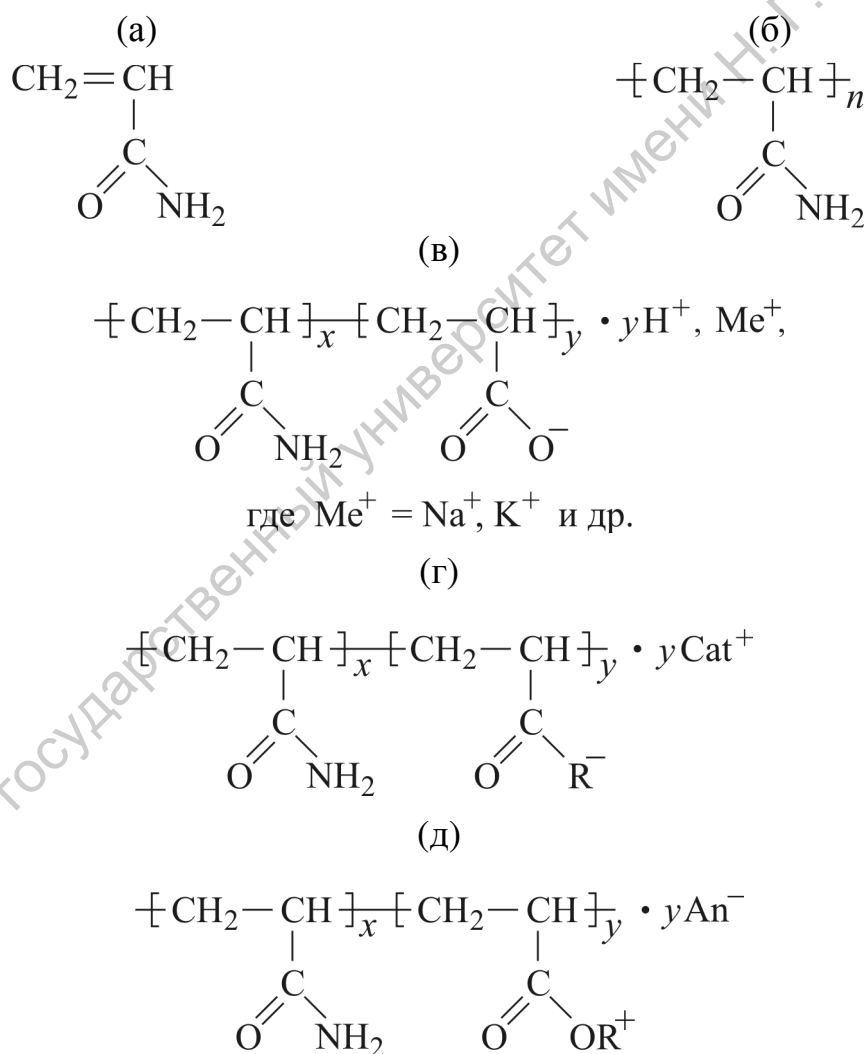


Рисунок. 1. Структурные формулы: акриламида (а), неионогенного полиакриламида (б), анионного частично гидролизованного полиакриламида (в), анионного и катионного сополимеров акриламида (г,

В зависимости от условий синтеза полимеры и сополимеры акриламида могут быть **линейными, разветвленными и пространственно-сшитыми сетками** (рис. 3).

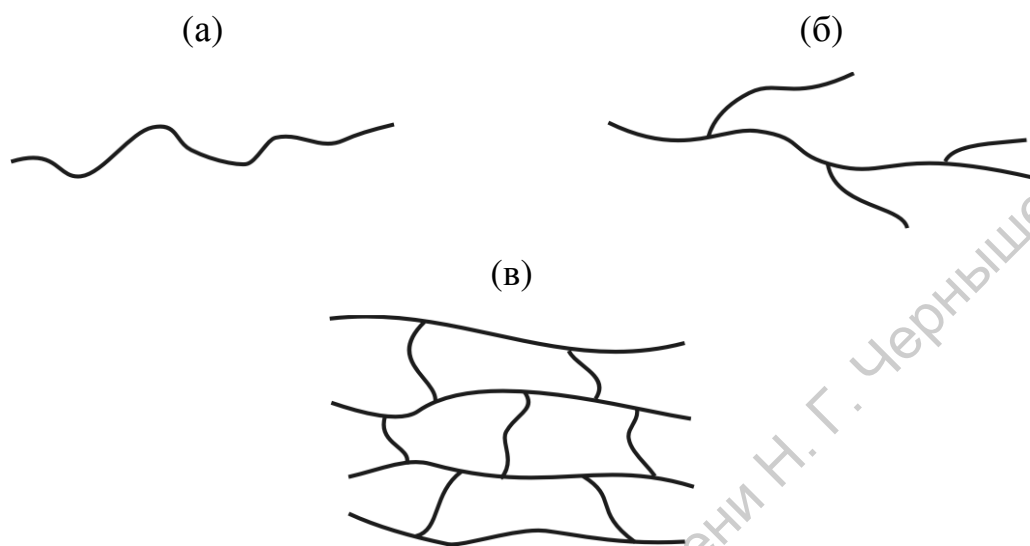
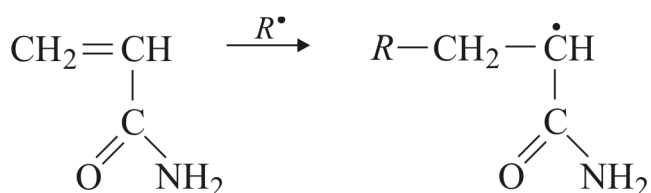


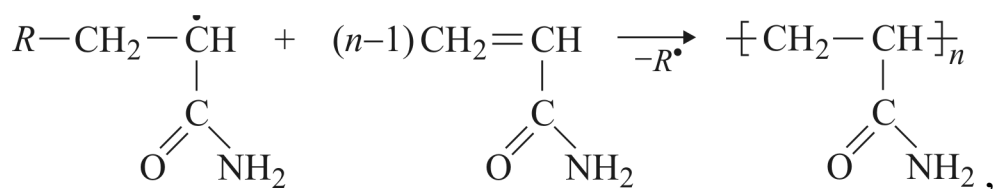
Рисунок. 3. Геометрические формы полимеров и сополимеров акриламида: линейная (а), разветвленная (б) и пространственно-сшитая сетка (в).

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА

Основным методом синтеза полимеров и сополимеров на основе акриламида и других ненасыщенных амидов является радикальная полимеризация, которую можно проводить практически всеми известными способами: в растворе, эмульсии, суспензии, а также в массе кристаллических или расплавленных мономеров.

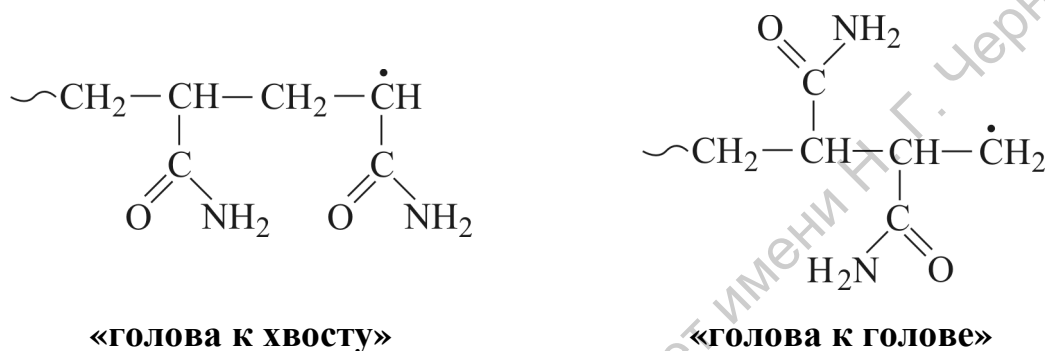
Упрощенно радикальная полимеризация акриламида может быть представлена общей схемой:





где $R^\bullet$ – радикал инициатора, n – степень полимеризации полимера.

При полимеризации акриламида любые два соседних мономерных звена могут соединяться в положении «голова к хвосту», либо в положении «голова к голове», либо в положении «хвост к хвосту»:

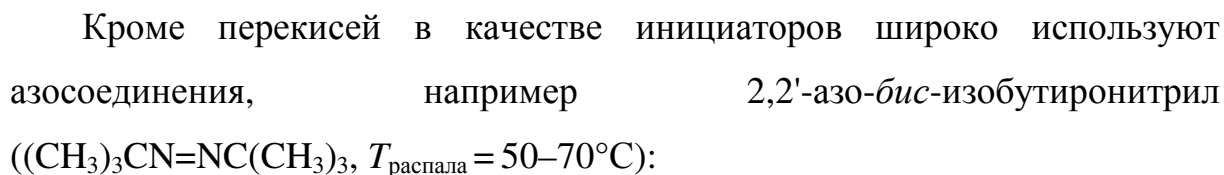
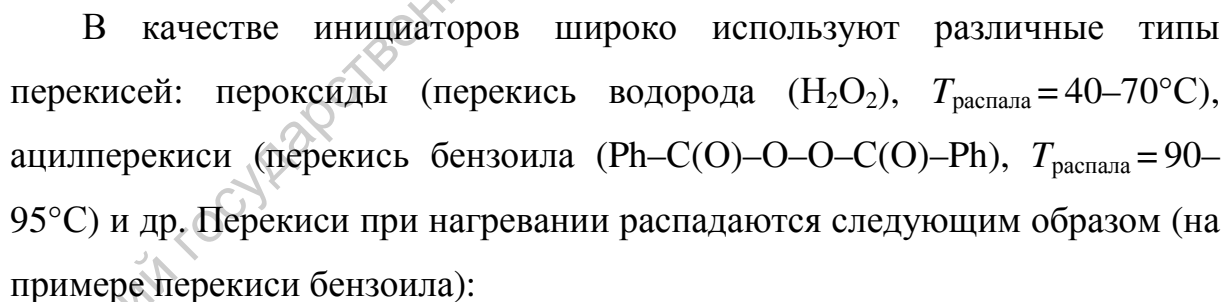


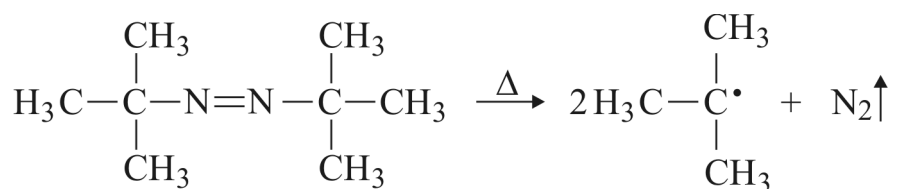
В подавляющем большинстве случаев присоединение мономеров акриламида по типу «голова к голове» или «хвост к хвосту» связано с преодолением относительно больших активационных барьеров. По этой причине наиболее вероятным является присоединение в положении «голова к хвосту».

Полимеры, в макромолекулах которых мономерные звенья присоединены в положении «голова к хвосту» или «голова к голове», «хвост к хвосту» различаются устойчивостью к щелочам, кислотам и др. реагентам. Тип соединения мономерных звеньев выявляют гидролизом. Например, наибольшая начальная скорость щелочного гидролиза реализуется для полимерных цепей, состоящих из мономерных звеньев,

Радикальная полимеризация акриламида обычно включает несколько химических стадий: инициирование, зарождение и рост цепи, обрыв цепи, передача цепи.

Один из распространенных методов инициирования основан на осуществлении в среде мономера термического гомолитического распада нестойких веществ – инициаторов (I) на радикалы ($R^\bullet$):

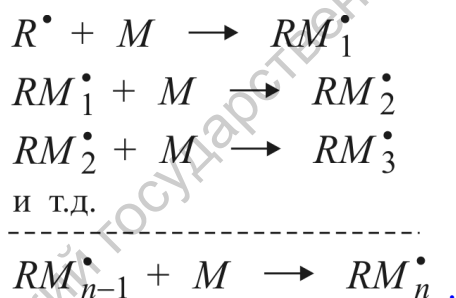




Наибольшее распространение среди возможных способов инициирования полимеризации акриламида получило инициирование окислительно-восстановительными системами, использование которых позволяет проводить синтез при комнатной или пониженной температурах, а также достигать высокой степени конверсии мономера (99–99.9%). Полимеризацию в этом случае вызывают свободные радикалы, образующиеся в качестве промежуточных продуктов. Чаще всего для проведения окислительно-восстановительной реакции в водной среде используют взаимодействие персульфата аммония или калия с сульфитом или гидросульфитом натрия, а также пероксида водорода с ионами двухвалентного железа:



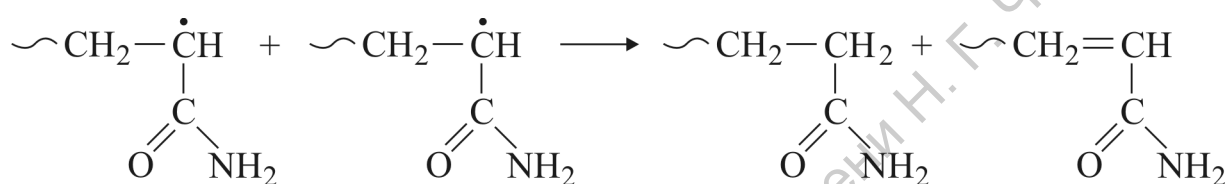
Зарождение и рост цепи осуществляется последовательным присоединением молекул мономера (M) к радикалам, возникающим в результате инициирования, например:



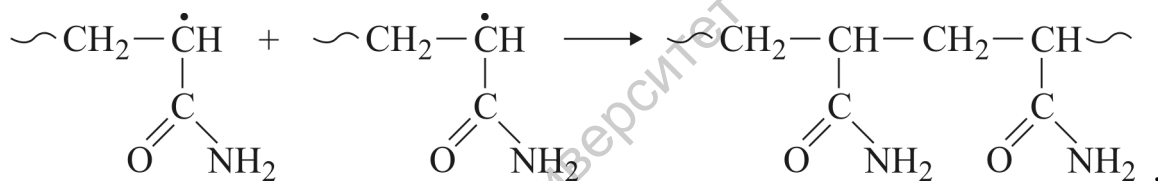
Индексы в M_1 – M_n соответствуют количеству мономерных звеньев растущей цепи (макрорадикала), n – степень полимеризации. Развитие кинетической цепи сопровождается образованием материальной цепи макрорадикала.

Константа скорости радикальной полимеризации акриламида составляет $k_p = (0.8-2) \cdot 10^{-5}$. На стадии роста цепи выделяется большое количество тепла.

Обрыв цепи приводит к ограничению кинетических и материальных цепей. При этом происходит исчезновение в системе активных радикалов или их замена малоактивными радикалами, неспособными присоединять молекулы мономера. Обрыв цепи при радикальной полимеризации в основном происходит при взаимодействии двух растущих радикалов в результате их **диспропорционирования** (в ~70%-х случаев)



или **рекомбинации**



Обрыв может происходить из-за наличия примесей или ингибиторов. Обрыв цепи может произойти при любой длине растущего макрорадикала. Поэтому при полимеризации образуются макромолекулы разной длины (степени полимеризации (n)). В этом причина полимолекулярности полимеров акриламида, которая описывается соответствующим ММР.

Передача цепи также приводит к ограничению материальных цепей при полимеризации. Сущность этих реакций состоит в отрыве растущим радикалом атома или группы атомов от какой-либо молекулы (передатчика цепи). В результате радикал превращается в валентнонасыщенную молекулу и образуется новый радикал, способный к продолжению кинетической цепи. Таким образом, при реакциях передачи материальная цепь обрывается, а кинетическая нет. Передача цепи может осуществляться через молекулы растворителя или мономера. Примеры

констант скорости передачи цепи на растворитель (k_S): если в качестве передатчика выступает вода $k_S = 10^{-7}$, спирт – $k_S = 10^{-3}$.

Взаимодействие растущего радикала с молекулой передатчика приводит к прекращению роста материальной цепи, т.е. снижает молекулярную массу образующегося полимера. Способность растворителей участвовать в передаче цепи при радикальной полимеризации данного мономера характеризуют константой передачи $C_S = k_S/k_P$.

В общем виде среднечисловая степень полимеризации ($\bar{P}_n$) при синтезе полиакриламида, определяемая стадией передачи цепи на растворитель, описывается соотношением:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_S \frac{[S]}{[M]},$$

где $[M]$ и $[S]$ – концентрация молекул мономера и растворителя.

Данное соотношение справедливо при небольших степенях превращения мономера в полимер – степени конверсии <50-60%. При больших глубинах превращения наблюдаются отклонения, связанные с возрастанием вязкости реакционной среды при увеличении концентрации растворенного в ней полимера, что приводит к замедлению диффузии макрорадикалов и резко уменьшает вероятность их рекомбинации или диспропорционирования. В связи с этим эффективные константы скоростей обрыва и передачи цепи значительно уменьшаются. Концентрация радикалов в системе возрастает, а скорость полимеризации увеличивается. Это явление называется **«гель-эффектом»** (рис. 4).

Скорость полимеризации акриламида и других ненасыщенных амидов определяется температурой, pH среды, природой используемого растворителя, наличием в системе комплексообразователей, поверхностно-активных веществ, агентов передачи цепи и др.

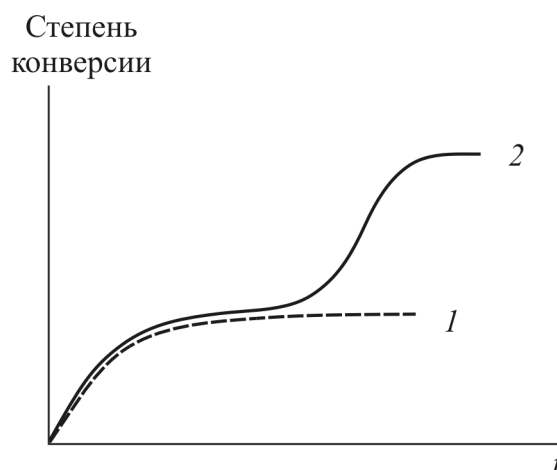


Рисунок. 4. Конверсионная кривая радикальной полимеризации акриламида в отсутствии (1) и реализации «гель-эффекта» (2).

На процесс радикальной полимеризации акриламида существенное влияние оказывает pH реакционной смеси. При высоких pH протекает гидролиз амидных групп. (Эту реакцию можно использовать на стадии полимеризации для получения частично гидролизованного полиакриламида: со степенью гидролиза до 30%.) При низких pH и высоких температурах возможно образование нерастворимых в воде сшитых полимеров вследствие образования между макромолекулами имидных мостиков ($-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$).

Наибольший практический интерес представляют полиакриламиды с высокой молекулярной массой ($\text{MM} = 10^6 - 10^7$ Да). Для их получения требуются высокая чистота мономеров, малые концентрации инициатора, отсутствие кислорода и примесей ионов металлов, которые являются сокатализаторами.

Различают следующие способы проведения радикальной полимеризации акриламида:

1) **гомогенная** — полимеризация в растворителях, в которых растворимы и мономер, и полимер;

2) **осадительная** – полимеризация в органических средах, являющихся растворителем для мономера и осадителем для образующегося полимера;

3) **суспензионная** – полимеризация в суспензии;

4) **эмульсионная** – полимеризация в эмульсии;

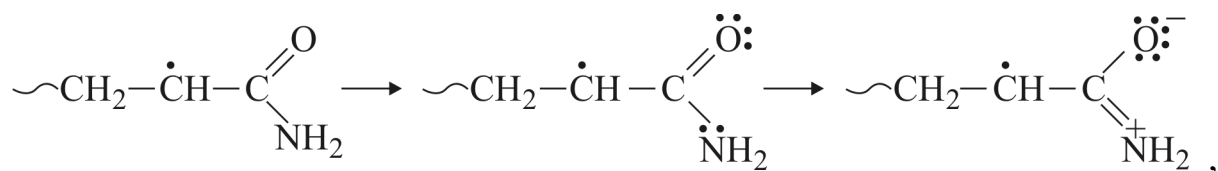
5) **блочная (твердофазная)** – полимеризация мономера, находящихся в стеклообразном или кристаллическом состоянии, в конденсированной фазе в отсутствие растворителя.

Каждый из способов имеет свои особенности, обуславливающие свойства полимеров и технико-экономические показатели производства. Наибольший практический интерес представляют 1, 3 и 4 виды полимеризации.

Гомогенная полимеризация проводится в растворе, как правило, в адиабатических условиях, в присутствии растворителей, в которых растворимы и мономер, и полимер. Для полиакриламида число таких растворителей невелико: вода, формамид, уксусная и муравьиная кислоты, диметилсульфоксид, а также некоторые водно-органические смеси.

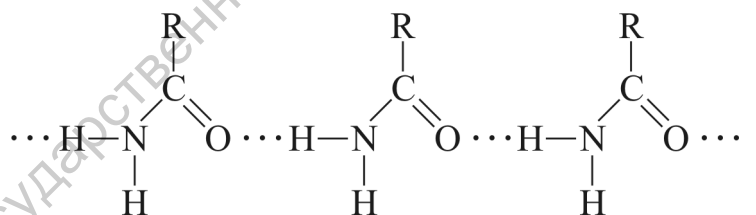
Наибольшее распространение имеет гомогенная радикальная полимеризация акриламида в водной среде. Основными факторами, определяющими распространенность этого способа полимеризации, являются высокие скорости образования полимера и возможность получения в этих условиях полиакриламида с высокой молекулярной массой.

Причиной специфического влияния воды на полимеризацию акриламида является перераспределение электронной плотности радикала, приводящее к локализации неспаренного электрона и образования частично положительного заряда на атоме азота



в результате чего повышается реакционная способность макрорадикала, выражающаяся в высоких значениях константы скорости роста цепи. Взаимное отталкивание одноименно заряженных радикалов ответственно за ограничение константы скорости бимолекулярного обрыва цепи. В непротонированном радикале, существующем при полимеризации в неводных растворителях, сопряжение неспаренного электрона с π -электронами группы $-\text{C}=\text{O}$ приводит к стабилизации радикала и уменьшению его активности. Кроме того, высокая реакционная способность акриламида в водных растворах может быть связана с подавлением автоассоциации молекул этого мономера ввиду образования ими водородных связей с молекулами воды.

В неполярных же растворителях, неспособных образовывать такие связи с акриламидом, мономер находится преимущественно в ассоциированном состоянии в виде циклических димеров, тримеров и линейных многомолекулярных ассоциатов:



Кроме того, частичная или полная замена воды на органический растворитель приводит, как правило, к замедлению полимеризации и снижению молекулярной массы полимеров. Эта тенденция проявляется в тем большей степени, чем меньшей способностью растворять акриламид и образовывать с ним водородные связи обладает растворитель.

К другим причинам широкого распространения радикальной полимеризации в водной среде следует отнести сокращение энергетических затрат на регенерацию органических растворителей,

снижение загрязнения окружающей среды, а также исключение стадии растворения полимерных реагентов, используемых, как правило, в виде водных растворов.

Полиакриламиды, синтезируемые гомогенной полимеризацией в концентрированных растворах, можно получать в виде гелеподобной системы с 6-10%-ной концентрацией полимера и менее чем 0.1%-ным содержанием остаточного мономера (степень конверсии 99–99.9%). При получении более концентрированных растворов (20-40%) есть вероятность сшивки макроцепей вследствие протекания межмолекулярных реакций. Эти осложнения можно устранить при проведении полимеризации акриламида в адиабатических условиях при повышенных температурах. Несмотря на увеличение концентрации полимера в реакционной смеси, повышение температуры реакции способствует снижению вязкости полимеризуемой системы. Это связано с тем, что при повышенных температурах макромолекулы полиакриламида характеризуются большей гибкостью и, соответственно, большей подвижностью. Это ограничивает действие диффузионного фактора, интенсифицирует протекание реакции передачи цепи на низкомолекулярные компоненты реакционной смеси и обеспечивает сохранение растворимости получающегося полимера. Гель-эффект при таком способе полимеризации смещается в область более глубоких степеней превращений.

При гомогенной радикальной полимеризации акриламида в водной фазе в адиабатических условиях увеличение концентрации образующегося полимера на 1% приводит к повышению температуры реакционной среды на $\sim 2.5^{\circ}\text{C}$, что позволяет достаточно легко исследовать кинетику полимеризации и оценивать степень конверсии мономера.

Воздушно-сухой полимер получают сушкой предварительно измельченной в экструдерах гелеподобной полимерной системы с концентрацией 20-40%. После сушки полимер при необходимости

дополнительно измельчают, добавляют стабилизирующие добавки и упаковывают.

Поскольку гомогенная полимеризация проходит в растворе, из которого затруднен отвод тепла, получается полимер с широким ММР.

В отличие от полимеризации в растворе, протекающей в гомогенных условиях, осадительная, суспензионная и эмульсионная способы полимеризации протекают в гетерофазных условиях.

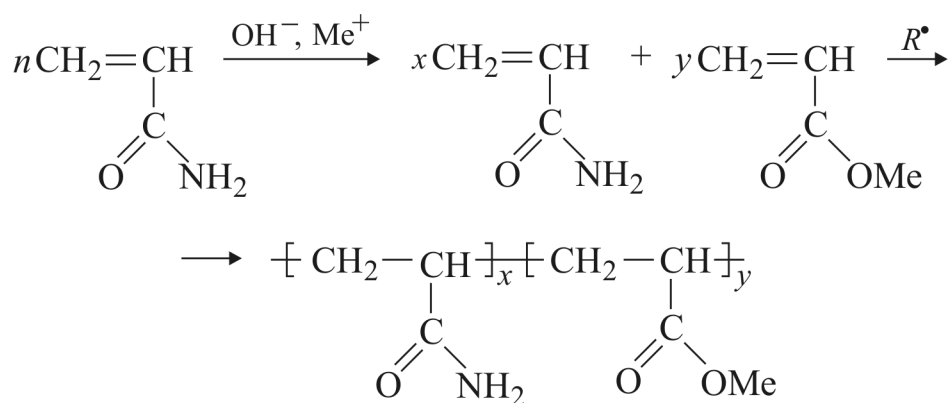
Осадительную полимеризацию проводят в индивидуальных и смешанных с водой органических средах, которые являются растворителями для мономеров и осадителями для полимеров. Поэтому в начале полимеризации реакционная смесь гомогенна, а по мере протекания реакции образующийся полимер выделяется в виде отдельной фазы и дальнейший процесс происходит в гетерофазных условиях. Синтезируемый полимер характеризуется неоднородностью по составу (по сравнению с полимером, получаемым в гомогенных условиях) и имеет широкое ММР. Отличительной особенностью данного способа является простота получения гранул полимера – выпадающий в осадок полимер отделяется фильтрованием и сушится.

При проведении **суспензионной полимеризации** водный раствор мономера диспергируют в виде мелких капель размером 0.1–5 мм в среде органической жидкости (ароматические и алифатические насыщенные углеводороды, а также смеси углеводородов) в присутствии стабилизаторов. В качестве стабилизаторов используют ПАВ с гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ), равным 10–15. Процесс полимеризации протекает в микрореакторах, которыми являются капли водного раствора мономера, и имеет в кинетическом отношении некоторое сходство с полимеризацией в концентрированных растворах. Однако при этом проявляется влияние на процесс синтеза полимера введенных стабилизаторов. Конечным итогом суспензионной полимеризации

является образование дисперсии с размером частиц дисперсной фазы (полимера) 0.5–5 мм. Полимер получают в сухом виде после азеотропной дистилляции суспензии (удаления растворителя).

При **эмульсионной полимеризации** водный раствор мономера диспергируется до капель размером 1-10 мкм в гидрофобной органической фазе (ароматические, алифатические и галогенсодержащие углеводороды) в присутствии эмульгаторов эмульсий типа «вода в масле» (ПАВ с ГЛБ = 2–6). Процесс проводят в обратных эмульсиях, что позволяет использовать концентрированные растворы мономеров при условии облегченного теплоотвода с проведением процесса в маловязких средах. Кроме того, полимеризация может протекать с большими скоростями и с образованием высокомолекулярного водорастворимого полимера. В результате полимеризации получается дисперсия частиц гидрофильного полимера с размером частиц 0.005–1.2 мкм в непрерывной органической фазе (латекс). Латекс характеризуется однородным распределением частиц по размеру, стабилен в течение нескольких часов или дней и может быть использован непосредственно как готовый продукт, либо полимер получают в сухом виде после азеотропной дистилляции латекса, удаления растворителя и сушки. В некоторых случаях применение латексов более предпочтительно, чем порошков или гранул полиакриламида, поскольку они имеют не высокую вязкость, характеризуются легкостью хранения и растворения при добавлении избытка воды.

Полимеризация акриламида в эмульсиях под действием свободных радикалов $R^\bullet$, образующихся при распаде инициатора, и в присутствии катализирующих гидролиз ионов OH^- , образующихся при диссоциации гидролизующих добавок MeOH (NaOH , KOH , LiOH и др.), приводит к получению частично гидролизованного полиакриламида:



где $n = x + y$. Данный процесс правомерно называть сополимеризацией.

Для полиакриламидов, полученных суспензионной и эмульсионной полимеризацией, характерно достаточно узкое ММР, по сравнению с полимерами, полученными гомогенной и осадительной полимеризацией.

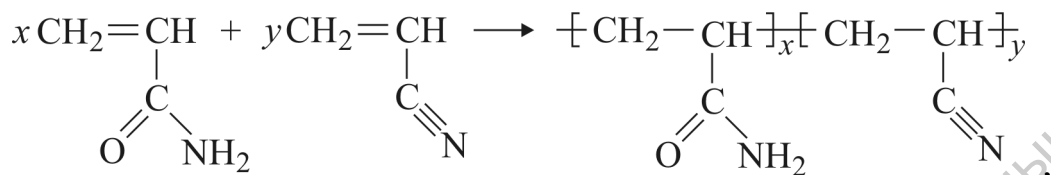
Блочная (твёрдофазная) полимеризация инициируется воздействием на кристаллический акриламид X -ray и γ -облучения, а также электронов с высокой энергией. При этом протекает полимеризация акриламида с образованием частично сшитого полиакриламида. Полимеризация в массе расплавленного акриламида как с инициаторами, так и в их отсутствие при температурах 90–150°C сопровождается изменением химического состава полимера за счет его структурирования, обусловленного образованием внутри- и межмолекулярных вторично-амидных группировок и выделением аммиака.

Радикальная **сополимеризация** акриламида с виниловыми мономерами используется для получения сополимеров, которые обладают лучшими потребительскими свойствами по сравнению с полиакриламидом. Получают линейные, разветвленные и сшитые сополимеры, растворимые в воде или органических растворителях.

Радикальную сополимеризацию обычно инициируют теми же способами, что и радикальную полимеризацию. Для неё, в принципе, характерны те же механизмы роста, обрыва и передачи цепи. Однако, сополимеризация протекает медленнее, что может привести к

повышенному содержанию в сополимерах остаточных мономеров, обычно являющихся токсичными.

Неионогенные сополимеры получают сополимеризацией акриламида с акрилонитрилом, винилиденхлоридом и т.п. Пример радикальной сополимеризации акриламида с акрилонитрилом:



где $n = x + y$.

При использовании в качестве сомономера *N*-замещенных акриламидов получают неионогенный сополимер акриламида.

Сополимеризацию акриламида с *N*-алкилакриламидами используют для получения гидрофобно-модифицированных ассоциирующих полимеров:

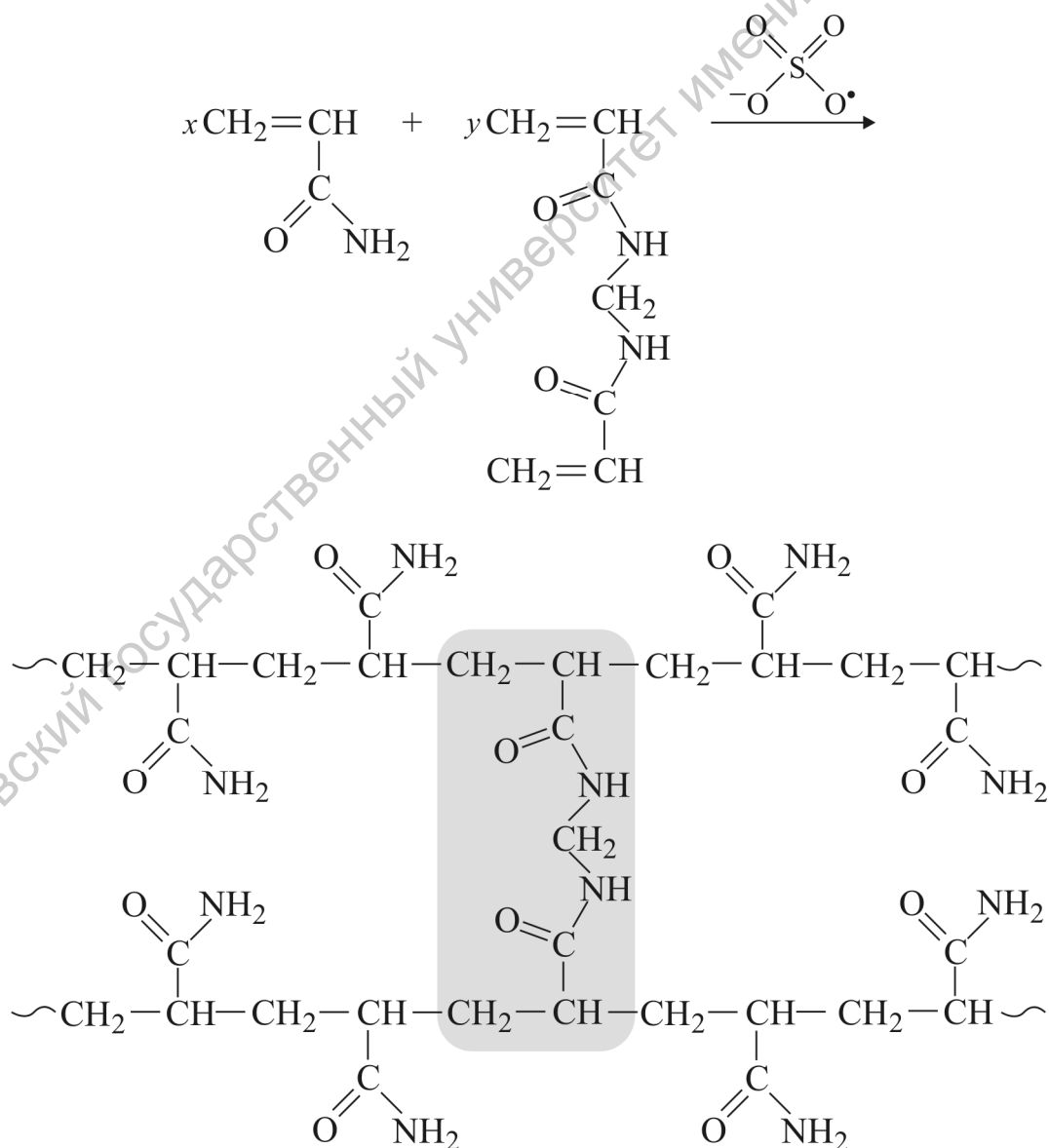


где степень полимеризации $n = x + y + z$.

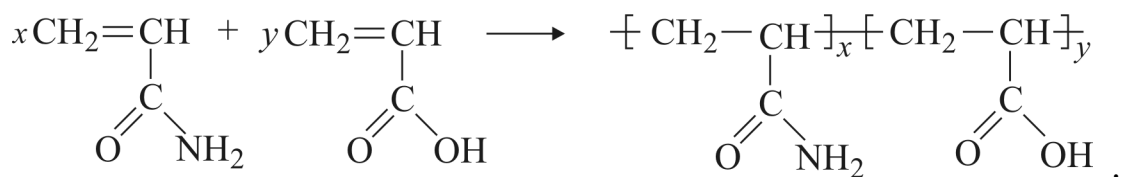
В отличие от мономерных звеньев акриламида и акрилата натрия, которые взаимодействуют с водой и являются гидрофильными, звенья *N*-алкилакриламида содержат длинные боковые углеводородные ответвления. Этим ответвлениям термодинамически выгодно контактировать друг с другом, а не с водой (или со звеньями цепочки полиакриламида), то есть они являются гидрофобными. Наличие в таких сополимерах всего лишь 0.25–1.0% звеньев *N*-алкилакриламида приводит к тому, что они не проявляют полиэлектролитный эффект в водных

растворах, что способствует сохранению или даже увеличению вязкости данных растворов в присутствии электролитов.

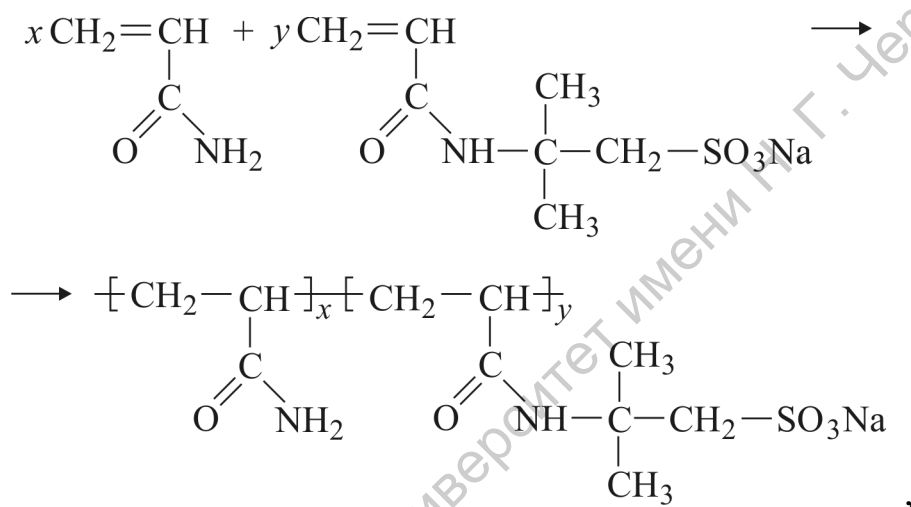
Для синтеза пространственно сшитых полимеров на основе акриламида, замещенных акриламидов и других мономеров широко используется *N,N'*-метилен-бис-акриламид. Пример получения радикальной сополимеризации акриламида с *N,N'*-метилен-бис-акриламидом приведен ниже. В данной реакции акриламид выполняет функцию мономера, а *N,N'*-метилен-бис-акриламид – функцию сшивающего мономера. Полимеризация инициируется персульфатом аммония $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$, в качестве катализатора используется тетраметилэтилендиамин и т.п. реагенты.



При использовании в качестве сомономера непредельных кислот или их солей получают анионные сополимеры акриламида. Пример радикальной сополимеризации акриламида с акриловой кислотой:

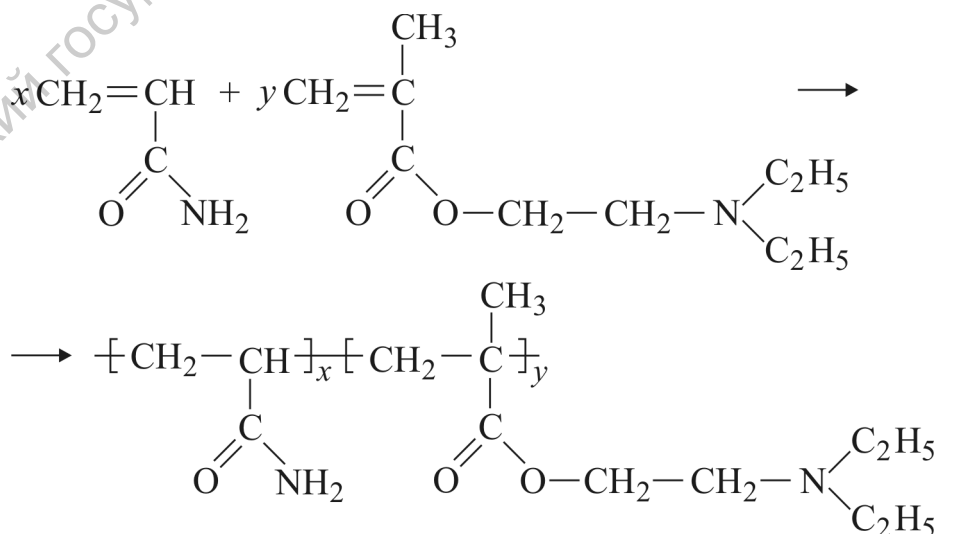


Пример радикальной сополимеризации акриламида с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия:

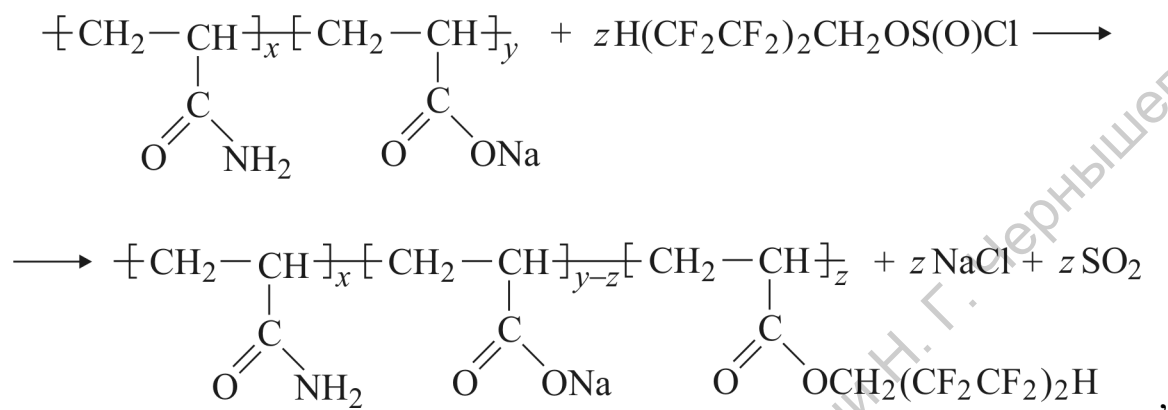


где $n = x + y$.

При применении в качестве сомономера аминоалкил эфиров непредельных кислот получают катионные сополимеры. Пример радикальной сополимеризации акриламида с N,N' -диэтиламиноэтилметакрилатом:



Полифторалкилированием натрий-акрилатных групп в сополимере акрилаида с акрилатом натрия с использованием 1,1,5-тригидроперфторпентилхлорсульфата может быть получен тройной сополимер, содержащий в составе макромолекулы полифторалкильные группы:



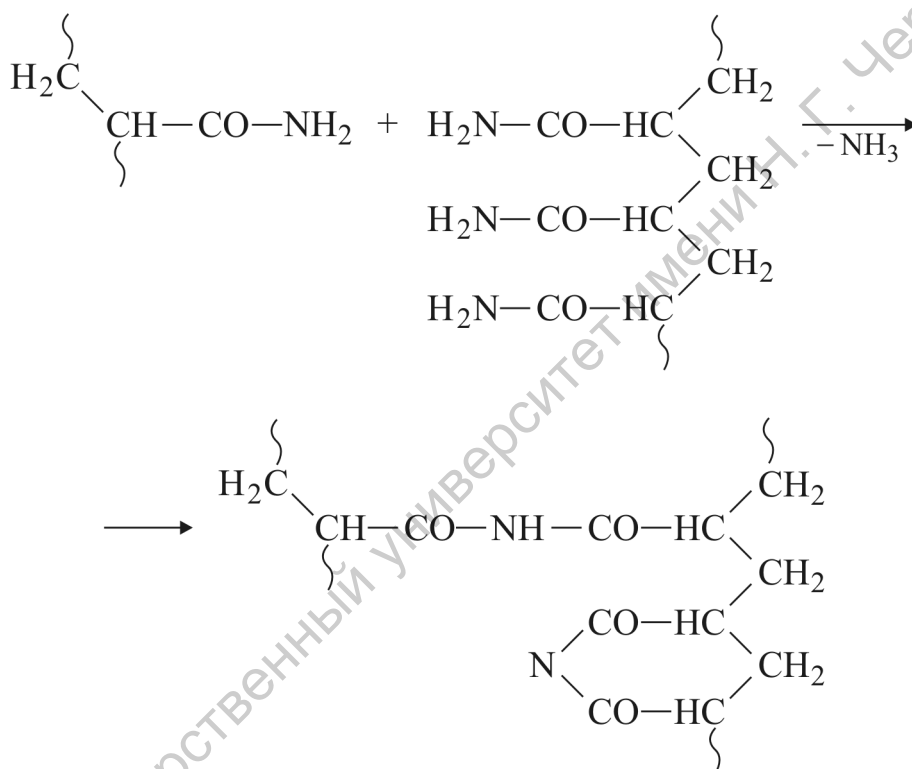
где $n = x + y + z$.

Привитую полимеризацию используют для модификации свойств уже существующих полимеров, **блок-сополимеризацию** – для получения макромолекул, состоящих из регулярно или статистически чередующихся гомополимерных блоков, различающихся по составу или строению. В отличие от обычных сополимеров, звенья которых в цепях хаотически или регулярно чередуются, цепи привитых и блок-сополимеров построены из длинных последовательностей блоков, состоящих из звеньев одного типа. У привитых сополимеров цепи имеют разветвленное строение, а у блок-сополимеров – линейное.

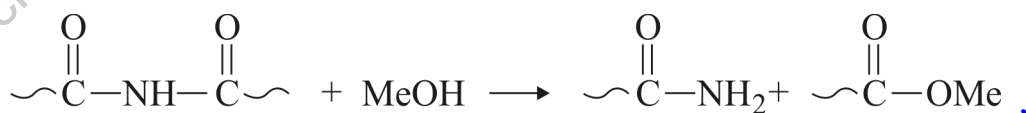
С использованием радикальных инициаторов, ультрафиолетового и радиационного облучения осуществляют прививку акрилаида и замещенных акрилаидов как к гидрофильным, так и к гидрофобным полимерам. Например, акрилаид прививают на полиолефины, а стирол, акрилонитрил и т.п. мономеры прививают на полиакрилаид. Блок-сополимеры получают и путем конденсации функциональных групп различных полимеров, одним из которых является полиакрилаид.

В процессе синтеза полимеров и сополимеров акриламида возможно протекание различных **побочных реакций**, оказывающих существенное влияние на кинетику процессов и свойства получаемых полимеров.

При полимеризации при повышенных температурах и в кислых водных средах могут протекать реакции внутри- и межмолекулярной конденсации амидных групп полимера, приводящие к образованию шестичленных имидных циклов и вторично-амидных межмолекулярных мостиков:



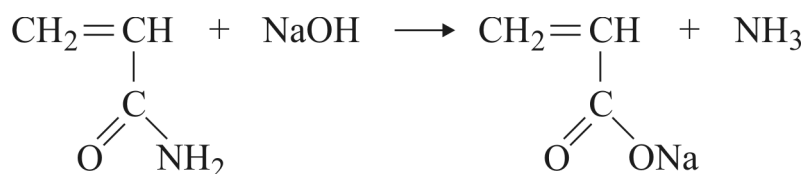
Сшивание полимера вторично-амидными группами является частично обратимым процессом. Межмолекулярные мостики можно разрушить обработкой полимера слабощелочным реагентом:



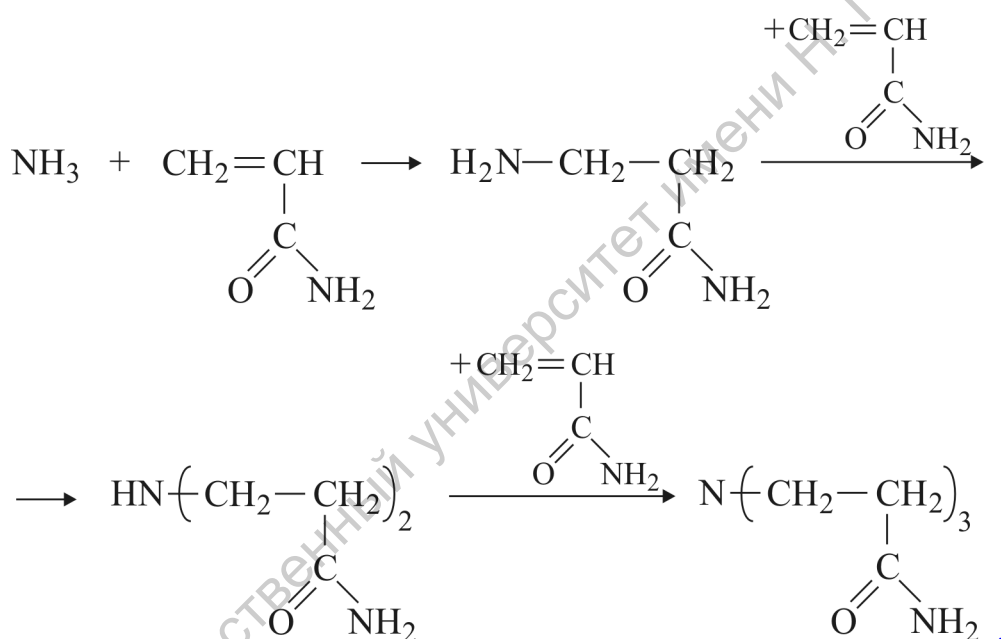
где Me = Na, K, Li и др.

С целью предотвращения сшивания полимеров, синтезируемых в концентрированных водных растворах, полимеризацию проводят в присутствии щелочных добавок (например, солей щелочных металлов или

щелочей, аммиака, ацетаты и карбонаты щелочных металлов и др.), обуславливающих частичный гидролиз амидных групп. Аммиак, выделяющийся в результате гидролиза



или специально вводимый в реакцию смесь для улучшения растворимости синтезируемого полиакриламида, присоединяясь по двойной связи акриламида, последовательно образует первичный, вторичный и третичный амины:



Третичный амин – трис-(2-карбомоилэтил)амин – оказывает значительное влияние на процесс полимеризации и понижает ММ образующегося полимера. При использовании в качестве щелочной добавки, препятствующей сшивке полимера, карбоната натрия гидролиз амидных групп акриламида и образование третичного амина заметно уменьшается, что позволяет получать полимеры с более высокой молекулярной массой. Этот эффект связан с низкой скоростью щелочного гидролиза мономера акриламида при начальных температурах синтеза, не

превышающих 20–40°C. При высоких степенях конверсии мономера в полимер в основном имеет место щелочной гидролиз полиакриламида.

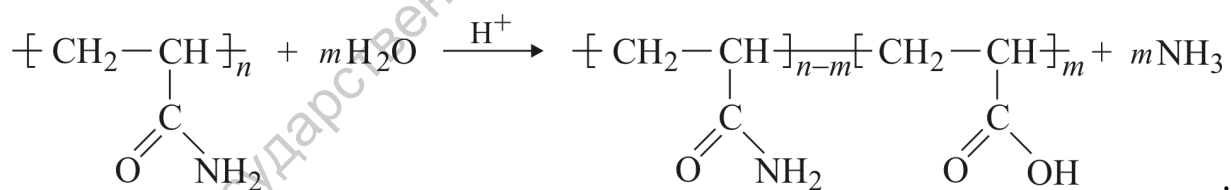
К другим нежелательным побочным реакциям относятся реакции с участием веществ, попадающих в полимеризационные смеси как примеси в исходных веществах или вследствие нарушений технологического регламента и аппаратного оформления процесса.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛАМИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Полимеры акриламида способны к химическим превращениям с образованием ионных производных, разветвленных и сшитых полимеров. К наиболее важным химическим реакциям полиакриламида относятся реакции полимераналогичных превращений и деструкции, рассмотренные ниже.

Гидролиз. Полиакриламид легко гидролизуется в кислой и щелочной средах.

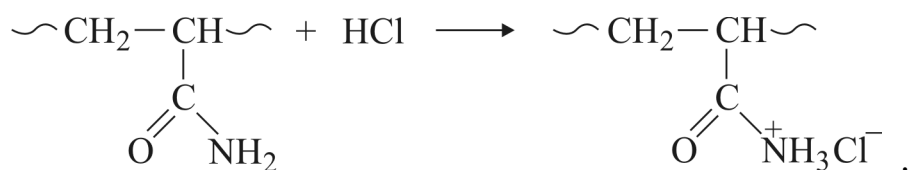
Реакцию гидролиза полиакриламида **в кислой среде** можно упрощенно представить следующей схемой:



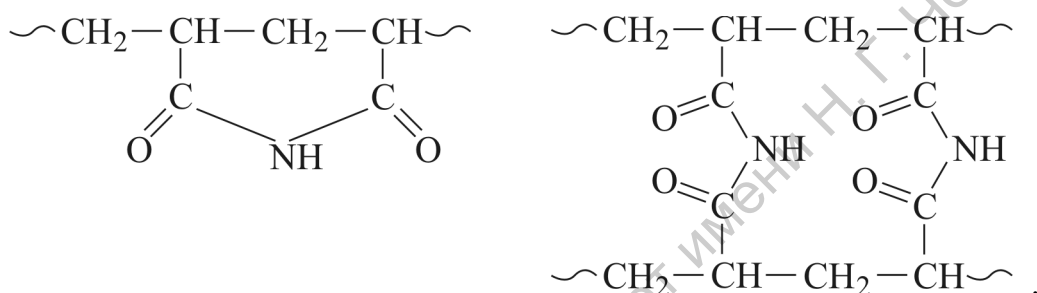
В качестве гидролизующих агентов используются низкомолекулярные (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 и др.) и полисульфоновые кислоты.

Степень гидролиза под действием кислот может достигать высоких значений. При достижении степени превращения 3–5% гидролиз в кислой среде автокаталитически ускоряется. Ускорение может компенсироваться замедляющим эффектом электростатических отталкиваний между

ведущими гидролиз гидроксониевыми ионами H_3O^+ и положительно заряженными атомами азота:

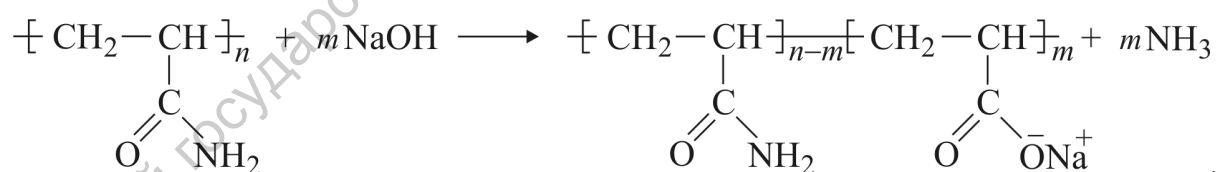


Одной из особенностей кислотного гидролиза полиакриламида является образование частично или полностью нерастворимых продуктов реакции вследствие протекания имидизации, которая приводит к образованию циклических структур следующего строения:



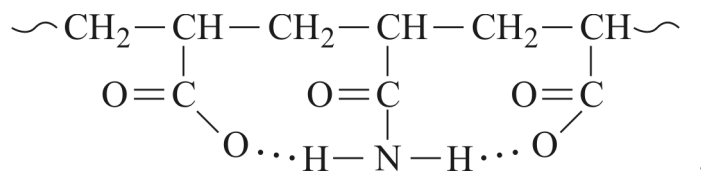
Вследствие осложняющего влияния имидизации метод кислотного гидролиза не нашел практического применения для получения гидролизированных производных полиакриламида. Промышленное применение имеет метод щелочного гидролиза.

Гидролиз **в щелочной среде** проводят под действием гидроксидов и карбонатов:



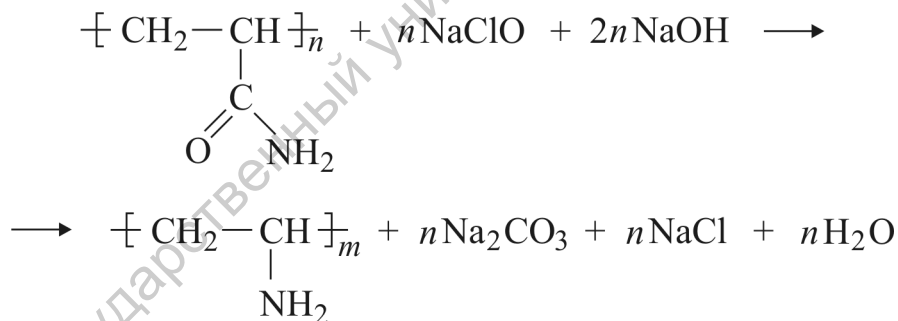
В результате щелочного гидролиза полиакриламида образуются макромолекулы сополимеров акриламида с солями акриловой кислоты, имеющие статистическое распределение в цепи при отсутствии блочных структур.

Предельная степень гидролиза полимера в щелочной среде не превышает 70% вследствие потери реакционной способности амидных групп, блокированных соседними карбоксилатными группами:



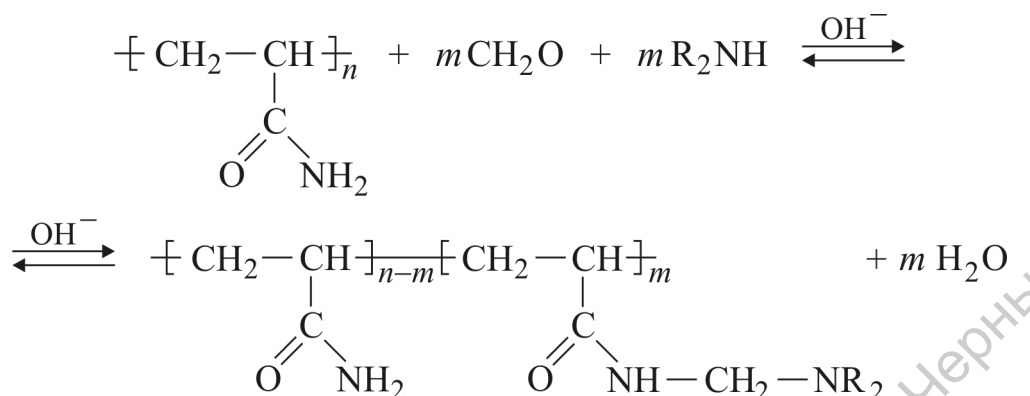
Промышленное применение этого метода имеет место при получении частично гидролизированных полимеров акриламида со степенью гидролиза до 30–35%. В результате частичного превращения амидных групп в карбоксилатные, а также увеличения размеров макромолекулярных клубков и вязкости раствора вследствие электростатических отталкиваний одноименных зарядов цепи усиливаются загущающие, флокулирующие, структурирующие и др. свойства полимеров.

Гипогалоидирование (реакция Гофмана) используется для получения слабоосновного полимера – поливиниламина. Реакцию проводят взаимодействием полиакриламида с небольшим избытком гипогалогенита (например, гипохлорита натрия) и большим избытком щелочи:



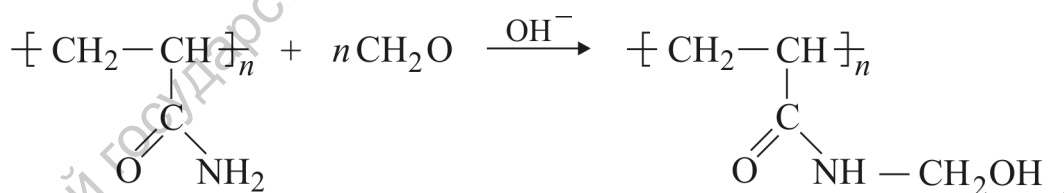
где $m < n$. Таким образом, осложнением реакции является деструкция макромолекул, которая приводит к уменьшению степени полимеризации. Для уменьшения деструкции макромолекул под действием остаточных количеств NaOCl после проведения реакции Гофмана проводят нейтрализацию избытка щелочи растворами кислот, а также вводят NaHSO_3 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_4 и NaCl или высаживают полимер метанолом.

Аминометилирование (реакция Манниха) полиакриламида формальдегидом и вторичным амином в щелочной среде приводит к образованию аминометилированного полимера (основания Манниха):



Вместо полиакриламида могут использоваться его производные, а вместо формальдегида другие альдегиды – ацетальдегид, фурфурол, акролеин и др. Поскольку приведенная реакция обратима, для стабилизации основания Манниха его переводят в солевую форму нейтрализацией сильными кислотами или алкилирующими агентами (например, алкилгалогенидами, диметилсульфатом, эпигалогенгидрином). В результате получают сильноосновной поликатионит.

Метилолирование полиакриламида формальдегидом в щелочной среде (pH = 8–10) при 20°C приводит к образованию полиметилолакриламида:



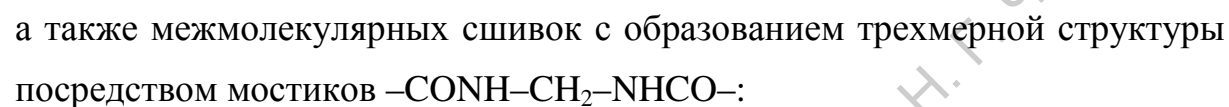
При нагревании и подкислении образовавшегося полиметилолакриламида происходит сшивка цепей с образованием мостиков (–CONHCH₂–O–CH₂NHCO–).

Реакции сшивки полиакриламида и его производных используются для получения полимерных сеток – трехмерных пространственных структур, в которых макромолекулы сшиты ковалентными связями. Например, полиакриламид подвергается сшивке под действием

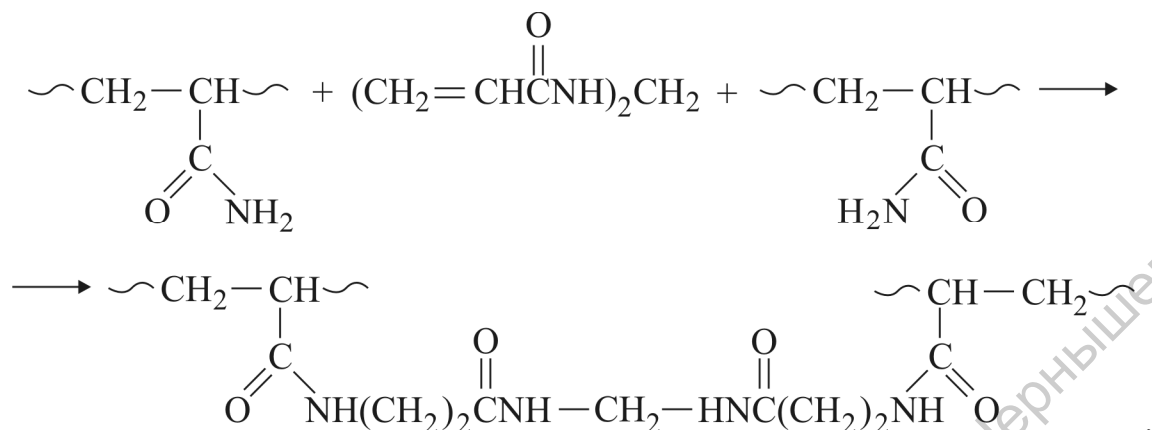
$$\rightarrow \sim \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ | \\ \text{N} \end{array}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \end{array}}{\text{CH}} \sim \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{T, \text{H}^+} \sim \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ | \\ \text{HN} \end{array}}{\text{CH}} \overset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}}{\text{}}} - \underset{\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{NH} \end{array}}{\text{CH}} \sim$$

а также межмолекулярных сшивок с образованием трехмерной структуры посредством мостиков $-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{NHCO}-$:

$$\begin{array}{c} \sim \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ | \\ \text{NH} \end{array}}{\text{CH}} - [\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}}{\text{CH}}]_{x_1} - \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ | \\ \text{NH} \end{array}}{\text{CH}} - [\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}}{\text{CH}}]_{y_1} - \text{CH}_2 - \text{CH} \sim \\ \begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ | \\ \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH} \\ | \\ \text{O}=\text{C} \end{array} \end{array}$$



Другой пример. Макромолекулы полиакриламида могут сшиваться при взаимодействии с *N,N'*-метилден-бис-акриламидом:



Механизм данной реакции отличается от механизма радикальной сополимеризации акриламида в присутствии сшивающего мономера *N,N'*-метилден-бис-акриламида (см. выше).

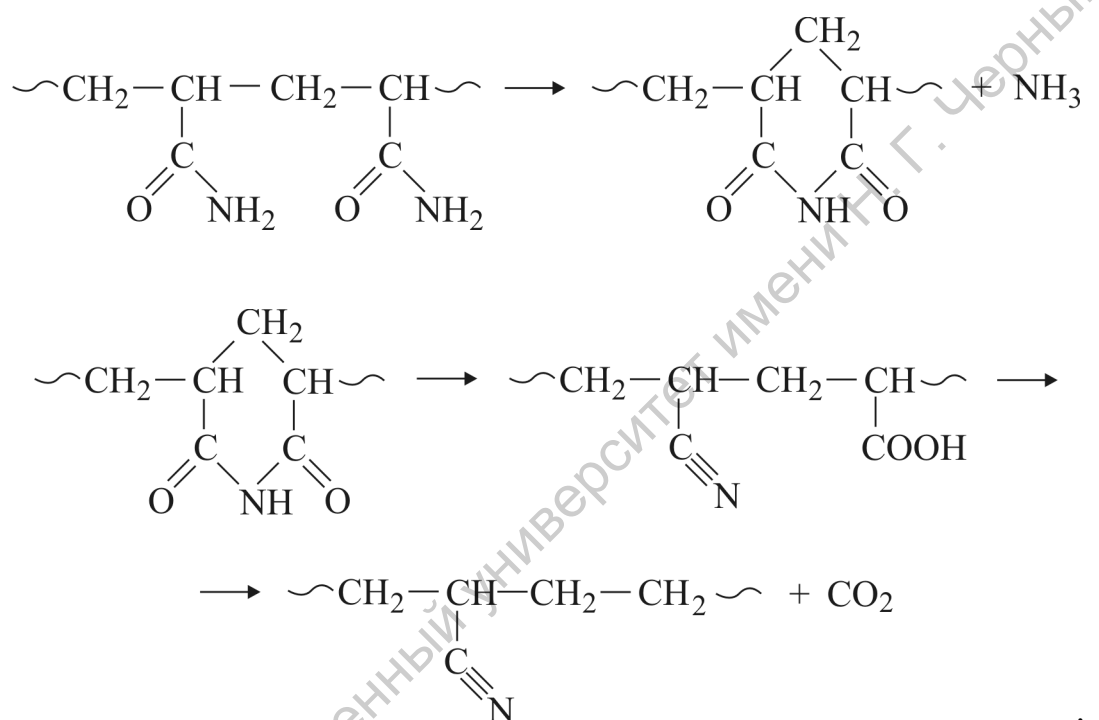
Образование трехмерных структур возможно также при действии на полиакриламид кислотами (см. выше – гидролиз в кислой среде), однако имидные мостики разрушаются при увеличении pH до 10–12. Сополимеры акриламида с неперелымими кислотами могут сшиваться ионами многовалентных металлов.

Деструкция полимеров акриламида, сопровождаемая понижением ММ, может протекать в водной среде в присутствии микроорганизмов (бактерий, грибов), под воздействием гидродинамических полей, ультразвука, сдвиговых и радиационных воздействий и др. Деструкция сопровождается разрывом связей С–С и протекает по закону случая. Процессы деструкции ухудшают прикладные свойства полимеров. Для предотвращения деструкции водных растворов применяют различные стабилизирующие добавки (нитриты и иодиды щелочных металлов, тиоцианаты, тиомочевину, сульфиты, пиросульфиты, гликоли, эфиры, кетоны), бактерициды (гексахлорофен, диафен, пентахлорофенол) и др.

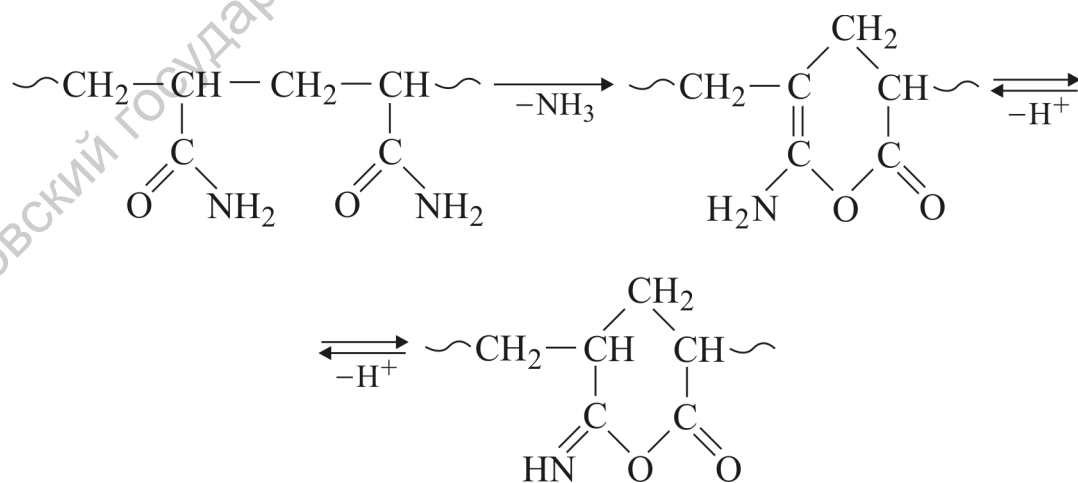
При термической деструкции твердого (конденсированного) полиакриламида изменяется не только МММ, но и структура полимера.

Процесс термической деструкции сопровождается, как правило, дегидратацией полимера, образованием нитрила, насыщенных и ненасыщенных алифатических соединений, а также распадом имида, образующегося на стадии дегидратации. Схемы данных химических реакций приведены ниже.

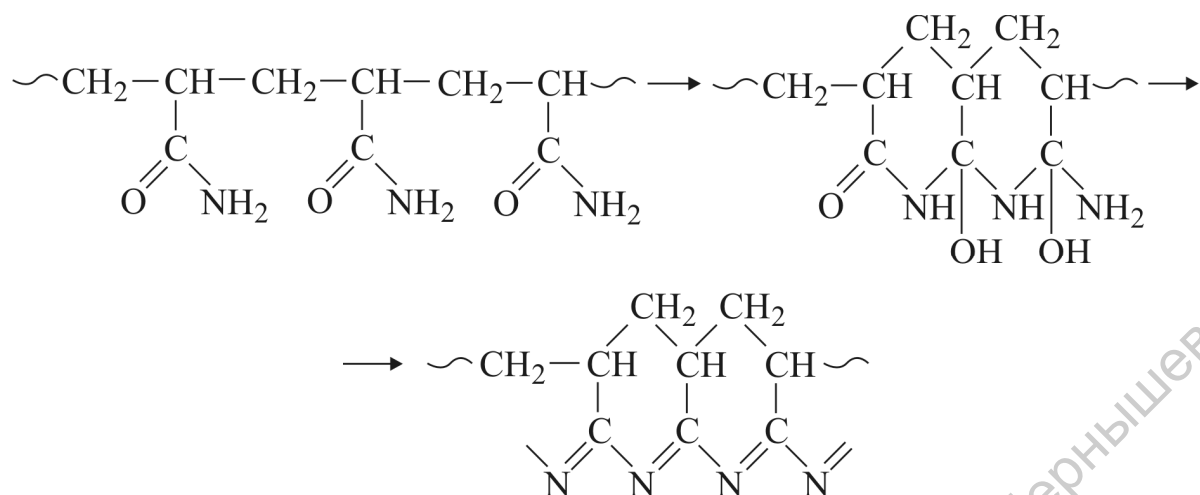
Циклизация (имилизация) с выделением аммиака и последующим распадом образующегося имида:



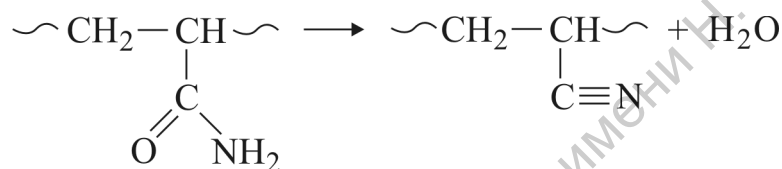
Циклизация с выделением аммиака и последующей дегидратацией:



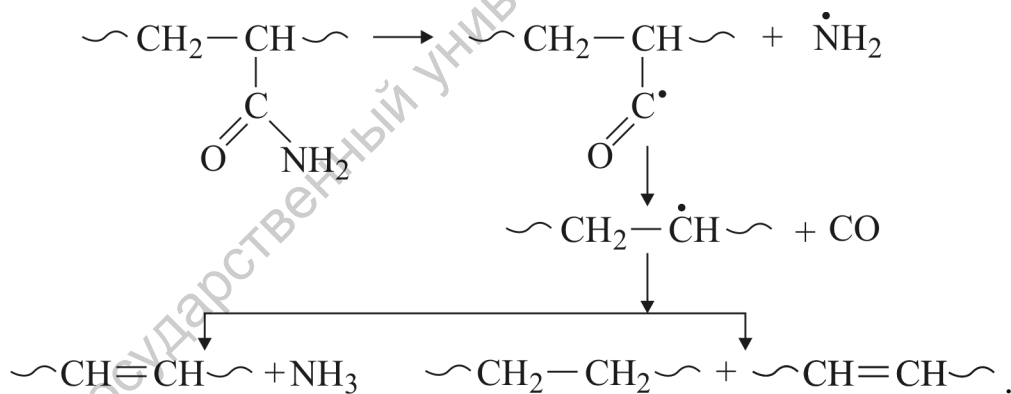
Циклизация с образованием полициклических структур:



Образование нитрила:



Образование насыщенных и ненасыщенных алифатических соединений:



Для стабилизации полиакриламида от термической деструкции используют ионы металлов. Термическая стабильность полиакриламида возрастает в присутствии абсорбируемых ионов в ряду $\text{Ni(II)} < \text{Co(II)} < \text{Fe(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Zn(II)}$.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Молекулярно-массовые характеристики. В зависимости от условий синтеза полимеры и сополимеры акриламида различаются ММ и ММР, степенью разветвленностью, размером макромолекулярного клубка.

Можно регулировать ММР (узкое или широкое) без изменения ММ полимера (рис. 5, кривые 1 и 2), либо регулировать ММ синтезируемого полимера без изменения его ММР (рис. 5, кривые 2 и 3).

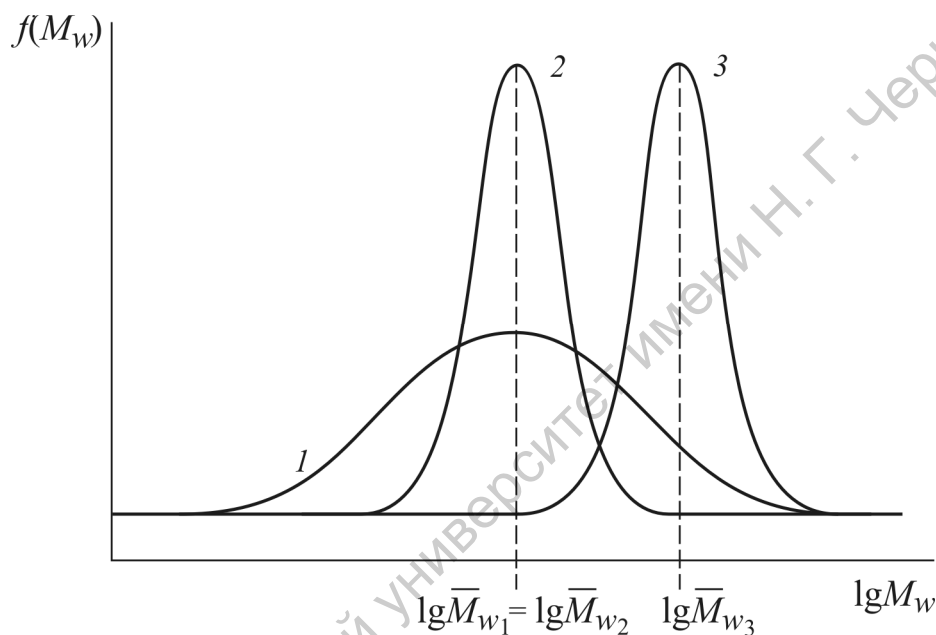


Рисунок 5. Весовые дифференциальные функции молекулярно-массового распределения: 1 – широкое ММР, 2 и 3 – узкое ММР, M_w – средневесовая молекулярная масса. Пояснение в тексте.

Образцы (со)полимеров акриламида одинаковой ММ в зависимости от химической структуры макромолекулы могут различаться степенью разветвленности и размером макромолекулярного клубка: по мере увеличения разветвленности размер клубка уменьшается (рис. 6, (а)→(б)→(в)). Можно увеличить ММ полимера путем увеличения степени разветвленности макромолекулы без изменения размера клубка (рис. 6, (а)→(е), (б)→(д), (в)→(г)), а также с уменьшением ((б)→(г)), либо увеличением размера макромолекулярного клубка ((б)→(е)).

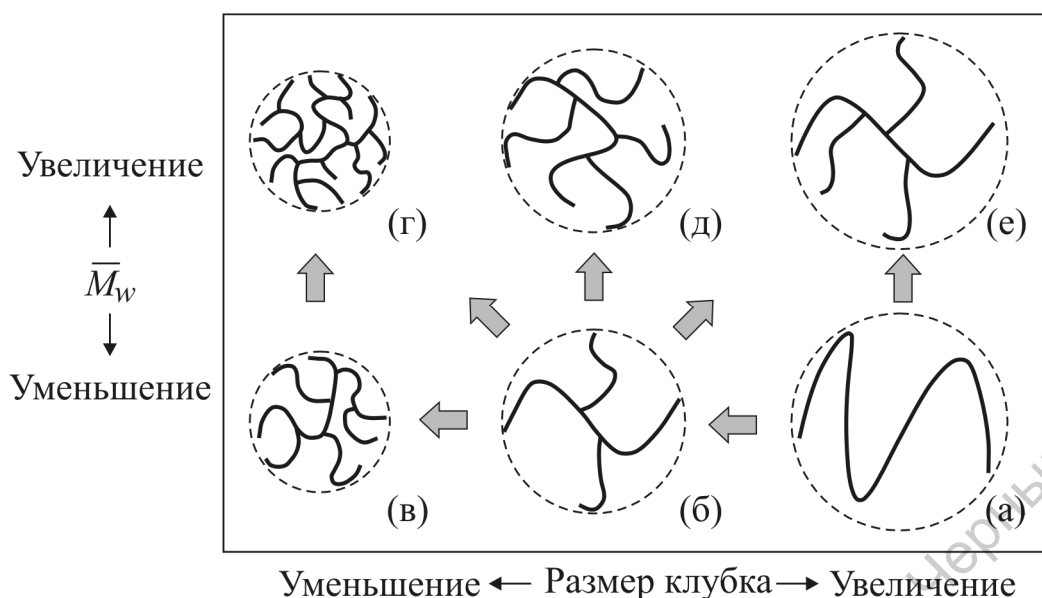


Рисунок 6. Взаимосвязь молекулярной массы и степени разветвленности молекулы полимера с размером макромолекулярного клубка: (а) – линейная макромолекула, (б)-(е) – разветвленные макромолекулы. Пояснение в тексте.

Гидродинамические свойства макромолекул (со)полимеров в растворах. (Со)полимеры акриламида проявляют в водных растворах ряд особенностей, обусловленных спецификой конформационного состояния макромолекул. Рассмотрим последнее на примере вискозиметрического метода анализа.

Концентрационная зависимость числа $(\eta_{\text{уд}} / C_{\text{п}})$ вязкости водных, водно-солевых и водно-органических растворов неионогенных полимеров подчиняется уравнению Хаггинса (рис. 7 а):

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C_{\text{п}}} = [\eta] + K_{\text{х}} C_{\text{п}} [\eta]^2, \quad (1.1)$$

где $[\eta]$ – предельное число вязкости $([\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{уд}} / C_{\text{п}})$, дл/г; $K_{\text{х}}$ – константа Хаггинса, $C_{\text{п}}$ – концентрация полимера, г/дл; $\eta_{\text{уд}}$ – удельная вязкость, отн. ед.

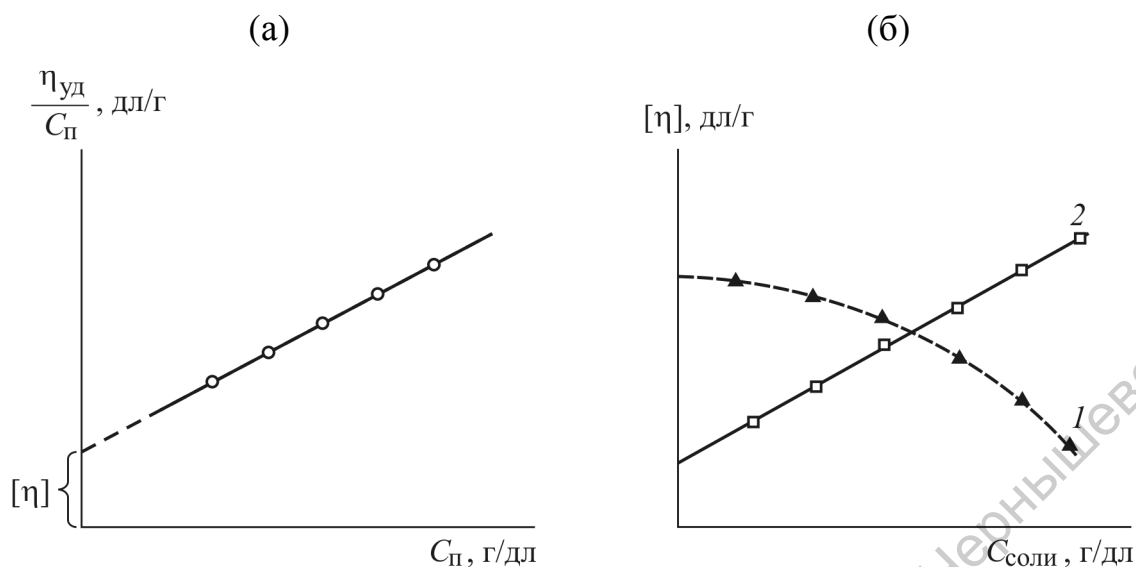


Рисунок 7. Концентрационные зависимости: (а) – типичная концентрационная зависимость предельного числа вязкости неионогенных полимеров; (б) – зависимость $[\eta]$ от концентрации низкомолекулярной соли при проявлении эффекта «высаливания» (1) и «всаливания» (2).

Макромолекулы полиакриламида в водных, водно-солевых и водно-органических растворах имеют форму набухших клубков, частично проницаемых для молекул растворителя. В общем случае $[\eta]$ зависит от концентрации и химической природы соли. Поскольку значение предельного числа вязкости прямо пропорционально размеру макромолекулярного клубка, то по величине $[\eta]$ можно судить об изменении размера макромолекулярного клубка в водно-солевых растворах. Если под влиянием вводимой соли значение $[\eta]$ понижается, то говорят об эффектах поджатия клубка («высаливание») (рис. 7 б, кривая 1), а если повышается – об эффектах разбухания клубка («всаливание») (рис. 7 б, кривая 2). Увеличение $[\eta]$ с добавкой солей объясняют адсорбцией ионов на макромолекулах полиакриламида, приводящей к повышению растворимости. Симбатно этому меняются и объемные эффекты. Уменьшение $[\eta]$ связывают со структурирующим действием

ионов на молекулы воды, приводящее к уменьшению объемных эффектов, так как качество воды как растворителя полиакриламида ухудшается.

Гидродинамическое поведение в растворах анионных и катионных сополимеров акриламида, имеющих в составе макромолекулы ионогенные группы, существенно отличается от гидродинамического поведения неионогенных полимеров. Например, концентрационная зависимость предельного числа вязкости анионных сополимеров не может быть описана уравнением Хаггинса и имеет типичный для полиэлектролитов вид (рис. 8 а).

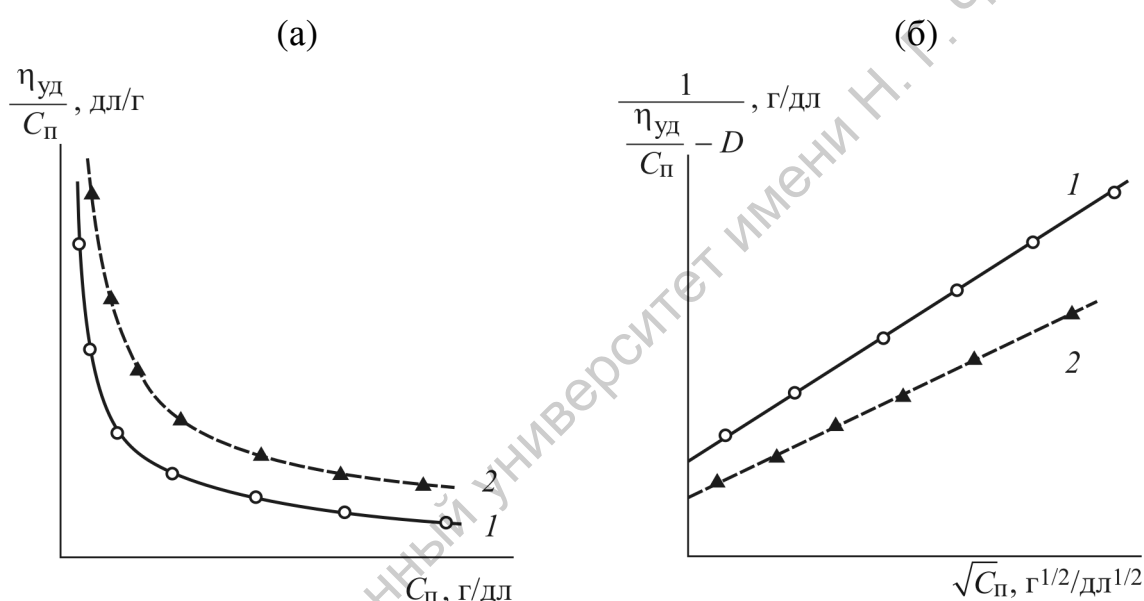


Рисунок 8. Концентрационные зависимости: (а) – типичная концентрационная зависимость предельного числа вязкости анионных сополимеров: содержание звеньев анионного типа в образце (1) больше, чем в образце (2); (б) – зависимость $(\eta_{уд}/C_{п} - D)^{-1}$ от $\sqrt{C_{п}}$ тех же образцов, что и на (а).

Кривые $\eta_{уд}/C_{п} = f(C_{п})$ анионных сополимеров хорошо описываются уравнением Фуосса (рис. 8 б):

$$\frac{\eta_{уд}}{C_{п}} = \frac{A}{1 + B\sqrt{C_{п}}} + D, \quad (1.2)$$

где A , B и D – константы. Константы характеризуют A и B характеризуют вязкостные свойства полиэлектролита при $I \rightarrow 0$ и $I \rightarrow \infty$, где I – ионная сила раствора. Константа D характеризует взаимодействие макромолекулярных клубков с ингредиентами системы.

Основные гидродинамические свойства ионогенных сополимеров зависят от вида распределения противоионов внутри объема макромолекулярного клубка, а также в непосредственной близости от поверхности клубка. Для подавления полиэлектролитного эффекта и получения прямолинейной зависимости $\eta_{уд} / C_{\Pi} = f(C_{\Pi})$ в раствор ионогенного сополимера вводят низкомолекулярные электролиты.

Набухание (водопоглощение) полимерных сеток. Характерным свойством (со)полимеров акриламида, макромолекулы которых сшиты между собой поперечными химическими связями, так называемых полимерных сеток, является их способность к поглощению больших количеств жидкости. Такие полимеры нерастворимы в водных растворах, но сильно в них набухают, поглощая и удерживая количество жидкости в 500–1000 раз превышающее сухую массу полимера, образуя гидрогели, проницаемые для молекул жидкости (рис. 9). Такие полимерные сетки называют **суперабсорбентами**.

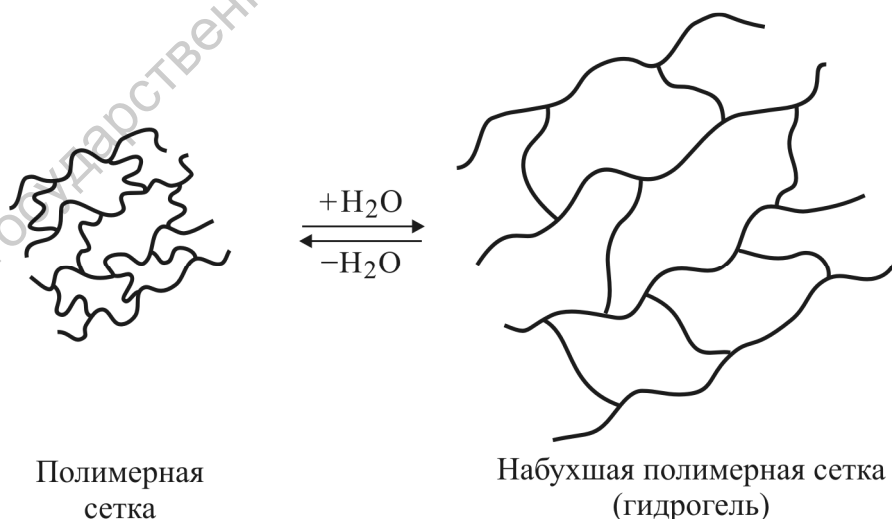


Рисунок 9. Набухание полимерных сеток: (со)полимеров акриламида, макромолекулы которых сшиты поперечными химическими связями.

Характерным свойством высокомолекулярного полиакриламида, анионных и катионных сополимеров акриламида является проявление **флокулирующей способности** в отношении широкого круга дисперсных систем.

Флокуляция – агрегация коллоидных частиц в дуплеты, триплеты или мультиплеты более высокого уровня под воздействием специально введенных в систему макромолекул с последующей седиментацией этих агрегатов под действием, как правило, гравитационного поля (рис. 10). При флокуляции частицы удерживаются в агрегате вандерваальсовыми силами притяжения.

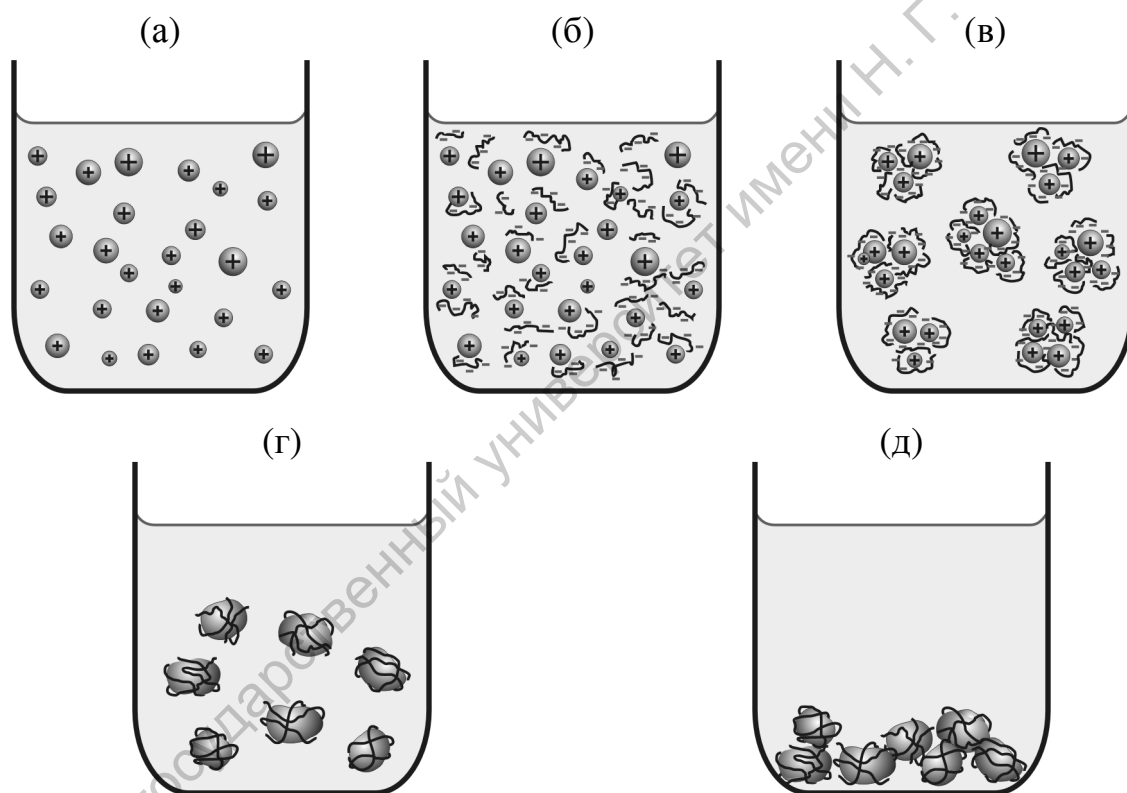


Рисунок. 10. Схематическое представление процесса флокуляции:

(а) – дисперсная система (например, дисперсия $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$), (б) – дисперсная система + раствор полиакриламида (например, $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} +$ анионный сополимер акриламида), (в) – образование мультиплетов (агрегатов) коллоидных частиц – дестабилизация дисперсной системы, (г) – формирование флокул, (д) – седиментация флокул.

Для (со)полимеров акриламида характерны следующие механизмы флокуляции:

– **нейтрализационная флокуляция** полиэлектролитами, обусловленная электростатическим взаимодействием между частицами дисперсии и макроионами противоположного знака;

– **адсорбционная флокуляция** по механизму мостичной связи при сближении частиц дисперсии вследствие адсорбции участков макромолекул на поверхности двух и более частиц.

На самом деле добавление макромолекул (со)полимеров акриламида в дисперсную систему приводит к целому комплексу сложных явлений, в результате чего в системе происходит либо флокуляция, либо стабилизация – сохранение агрегативной устойчивости системы в коллоидной степени дисперсности. С этой точки зрения флокуляцию следует рассматривать как процесс образования нерастворимых поликомплексов (комплекс частиц с макромолекулами), а стабилизацию – как процесс образования растворимых поликомплексов.

В качестве стандарта для оценки флокулирующей способности (со)полимеров акриламида используют водную дисперсию CuO. Эффективность флокуляции характеризуют следующими параметрами: глубиной минимума на кривой степень дисперсности (мутность надосадочной жидкости)–концентрация полимера; минимальной концентрацией полимера, вызывающей максимальный эффект флокуляции; протяженностью концентрационного (по полимеру) диапазона флокуляции.

Флокулирующая способность (со)полимеров акриламида зависит от химической структуры и ММ полимера, температуры, pH и ионной силы среды, концентрации полимера и частиц дисперсной фазы, способа смешения компонентов и режима перемешивания и др. условий проведения процесса.

Для обеспечения эффективного процесса флокуляции часто используют (со)полимеров акриламида с широким ММР, либо используют несколько образцов полимера с разной ММ, добавляя в дисперсную системы последовательно образцы по мере уменьшения их ММ.

Флокулирующую способность (со)полимеров акриламида определяют методами седиментации, фильтрации, вискозиметрии, спектра мутности, светорассеяния и др. Наиболее распространенным является оценка флокулирующей способности методом седиментации.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА

Промышленное производство полиакриламида началось в начале 50-х годов 20 века и до сих пор продолжает интенсивно развиваться. В настоящее время общее производство полимеров и сополимеров акриламида исчисляется ~1.5 млн. тонн в год. Полимеры акриламида производят крупные фирмы США, развитых стран Европы, Японии, Китая и др. В России основным поставщиком полимеров на внутренний рынок является ООО «Саратовский завод акриловых полимеров «АКРИПОЛ». Полимеры и сополимеры акриламида выпускаются в виде растворов, дисперсий, гранул или порошка с широким диапазоном свойств. В зависимости от назначения могут быть водорастворимыми или ограниченно набухающими в воде полимерными сетками.

Полимеры акриламида обладают уникальным комплексом полезных свойств, имеют multifunctional назначение и широко используются в различных областях техники и технологии. Различные области применения и назначение полимеров приведены в таблице 1.

Таблица 1

Применение (со)полимеров акриламида

Область применения	Назначение
1	2
Обработка воды	Флокулянты для очистки природных и промышленных сточных вод, биологических жидкостей, переработки пищевых продуктов Обезвоживающие агенты для осадков
Обработка бумаги	Регуляторы прочности бумаги в сухом и влажном состоянии, добавки для улучшения качества и печатных свойств бумаги
Добыча и обработка полезных ископаемых	Флокулянты хвостов флотации руд, при обогащении и регенерации полезных ископаемых (уран, золото, титан, каменный уголь, алюминий, железо) Уменьшение запыленности в угольных шахтах, при бурении, на асбестовых заводах
Добыча нефти	Стабилизаторы, регуляторы фильтруемости и реологических свойств буровых растворов Реагенты для укрепления стенок скважин при вторичной добыче нефти и гидравлическом разрыве пластов Суперабсорбенты для применения в качестве блокаторов притока воды в нефтяном пласте с обсадными колоннами
Сельское хозяйство	Структурообразователи почв Пленкообразователи для семян, удобрений, инсектицидов, гербицидов и фунгицидов Суперабсорбенты для регулирования влаги в почве

Таблица 1 (продолжение)

1	2
Медицина	Суперабсорбенты для тампонов, памперсов, салфеток, пеленок, бандажей для ран Пленкообразователи для фармацевтических препаратов пролонгированного действия Гидрогели для контактных офтальмологических линз
Строительство	Структурообразователи грунтов в дорожном строительстве Обезвоживающие агенты для асбоцемента Регуляторы схватывания цемента Прочностные добавки для строительства плит Диспергаторы пигментов, регуляторы вязкости и защитные системы для водно-эмульсионных красок
Другие области	Агенты, снижающие гидравлическое сопротивление для: ускорения движения морских судов; перекачки нефтепродуктов, суспензий и эмульсий; увеличения дальности водных струй в пожарном деле Шлихтующие агенты для хлопчатобумажных, шерстяных, вязких и ацетатных нитей Аппретирующие агенты для тканей Клеи для бумаги и текстиля Реставрация монументальной живописи Среды для химического анализа сложных биологических систем, гель-электрофореза белков и нуклеиновых кислот, биотехнологического синтеза оптически чистых веществ и др.

Эффективность применения полимеров акриламида определяется их характеристиками. Основное применение **неионных полимеров** – очистка вод (питьевой в хозяйственно-питьевом водоснабжении, технической в горнохимической, угольной, нефтедобывающей промышленности, черной и цветной металлургии и т.п.) и биологических жидкостей (виноматериалов, сусла). **Анионные полимеры** используют для водообработки, флокуляции хвостов флотации руд, обогащения и регенерации полезных ископаемых и нефти, обработки бумаги и шлихтования текстильных материалов, **катионные полимеры** – в качестве связующих добавок для удерживания наполнителя и пигментов в бумажной массе во влажном и сухом состояниях, а также улучшения структуры поверхности бумажного листа и свойства бумаги, для флокуляции биологических клеток и других суспензий, для обезвоживания осадков городских сточных вод и осадков сточных вод в целлюлозно-бумажной промышленности.

Высокомолекулярные полимеры ($MM = 2-18 \cdot 10^6$), эффективность которых возрастает с увеличением MM , используют как флокулянты, загустители, структуро- и пленкообразователи, для смазки. **Низкомолекулярные полимеры** ($MM = 0.5-40 \cdot 10^4$) используют в качестве диспергаторов и стабилизаторов буровых растворов, а также как добавки для герметизации, снижения потерь цементного раствора и предотвращения образования накипи.

Структура распределения полимеров акриламида между основными областями применения показана на рис. 11. Основной долей (~64%) потребления полимеров акриламида является обработка воды. Они используются в качестве флокулянтов для эффективной очистки природных и промышленных сточных вод, улавливания и выделения ионов тяжелых металлов и токсичных веществ, что способствует решению экологической проблемы защиты окружающей среды.

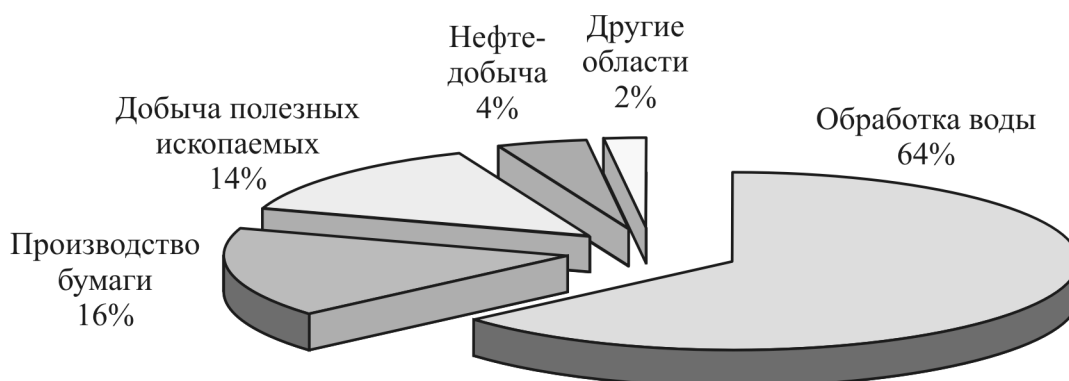


Рисунок. 11. Основные области применения полимеров акриламида.

Далее идет целлюлозно-бумажная промышленность (~16%). Добавки полиакриламида в качестве связующего в бумажную массу способствует удерживанию наполнителя и пигментов в бумажной массе во влажном и сухом состояниях, улучшают структуру поверхности бумажного листа и свойства бумаги.

Полимеры акриламида находят применение в качестве селективных флокулянтов при добыче, обогащении руд и регенерации ценных полезных ископаемых – уран, золото, титан, алюминий, железо, каменный уголь (~14%). Введение малых добавок полиакриламида в воду (0.001%) в два раза повышает эффективность резания мрамора струей воды под давлением. Разрушающий эффект струи подобен действию на образец смеси песка и воды, но не разрушает трубы и насосы установки. Обработка водными растворами частично гидролизованного полиакриламида пылевидных частиц успешно используется для снижения запыленности в угольных шахтах, на асбестовых заводах и при бурении.

В нефтедобывающей промышленности (~4%) (со)полимеры акриламида применяют при бурении в качестве стабилизаторов, регуляторов фильтруемости и реологических свойств буровых растворов, ускорителей проходки пород и структурообразователей почв для укрепления стенок скважин. При вторичной добыче нефти добавки

полиакриламида уменьшают подвижность закачиваемой в пласт воды, что способствует лучшему вытеснению нефти из пористых пород. Анионные и катионные производные полиакриламида используют для создания защитных экранов для водоносного слоя и уменьшения содержания воды в добываемой нефти.

В последние годы широкое применение получили суперабсорбенты. Их используют в промышленности, например для удаления влаги из природного газа на газоразделительных установках, а также в медицине и быту, например для изготовления бандажей, раневых повязок, салфеток, пеленок, тампонов, памперсов и т.п.

Перспективной областью применения полимеров и сополимеров акриламида является использование их в качестве агентов, снижающих гидравлическое сопротивление жидкостей при движении в турбулентном режиме (эффект Томса). Турбулентное (бурное, беспорядочное) течение возникает в пограничных слоях около движущихся в жидкости твердых тел, трубах и струях. При введении малых добавок ($10^{-4}\%$) высокомолекулярных полимеров ($MM > 10^6$) в пристенный слой уменьшаются турбулентность и гидравлическое сопротивление жидкости. При этом, чем больше MM и размеры макромолекул в растворе, тем больше они снижают турбулентность в пристенном слое, то есть увеличивают скорость потока. Применение растворов полиакриламида в этом качестве позволяет стабилизировать буровые растворы при нефте- и газодобыче, увеличить скорость проходки пород при бурении скважин и снизить мощность силовых установок. Этот эффект используют при быстрой перекачке в турбулентном режиме течения по трубам нефтепродуктов, эмульсий и водных суспензий, в пожарной технике – для повышения дальноточности выброса струи воды из брандспойтов, а также для увеличения скорости движения судов и подводных лодок, когда в носовой части судна водные растворы полимеров впрыскиваются в воду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1. Определение массовой доли нелетучих веществ в полиакриламиде.

Цель работы: определение массовой доли нелетучих веществ в полиакриламиде методом гравиметрии.

Необходимые образцы, приборы и принадлежности.

Образцы: полиакриламид марки АК 631.

Приборы и принадлежности:

- весы лабораторные, 2-ой класс точности, наибольший предел взвешивания до 200 г (ГОСТ 24104);
- термометр ртутный, диапазон измерения 0–150°C, цена деления 1°C (ТУ 25-2021.003);
- шкаф сушильный с терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева $105 \pm 2^\circ\text{C}$ (ГОСТ 17537);
- эксикатор 2-100(140) (ГОСТ 25336), заполненный прокаленным хлористым кальцием (ТУ 6-09-4711);
- стаканчик СН 45/13 (ГОСТ 25336).

Порядок проведения работы:

- высушивание пробы полимера при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы (диапазон измерения 86–96 %);
- расчет массовой доли нелетучих веществ (X , %).

Методика выполнения работы.

Навеску образца полимера АК 631 массой 1–2 г помещают в стаканчик для взвешивания, предварительно высушенный до постоянной массы и взвешенный, равномерно распределяют содержимое по всей поверхности дна стаканчика тонким слоем и взвешивают. Результат в граммах (г) записывают с точностью до четвертого десятичного знака. Открытый стаканчик помещают в сушильный шкаф и сушат при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$. Затем стаканчик закрывают, охлаждают в

эксикаторе в течение 20–30 мин и взвешивают. Первое взвешивание проводят после 2–3 час высушивания, последующие – через 0.5 час. Операцию высушивания и взвешивания повторяют до получения постоянной массы: разность результатов двух последующих взвешиваний не должна превышать 0.0005 г. Степень округления результатов взвешивания до 0.0001 г.

Обработка результатов.

Массовую долю нелетучих веществ (X , %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_2 - m}{m_1 - m} \cdot 100 ,$$

где m – масса стаканчика, высушенного до постоянной массы, г;

m_1 – масса стаканчика с навеской полимера АК 631 до высушивания, г;

m_2 – масса стаканчика с навеской полимера после высушивания, г.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух параллельных измерений, расхождение между которыми не превышает 0.6 %. Степень округления результата измерения 0.1%.

Абсолютная суммарная погрешность результата измерения массовой доли нелетучих веществ выражается интервалом $\Delta = \pm 0.01 X$ (%), где X – результат измерения при доверительной вероятности $P = 0.95$.

Работа 2. Определение предельного числа вязкости солевого раствора полиакриламида.

Цель работы: определение вязкости солевых растворов полиакриламида при различных его концентрациях (C) и предельного числа вязкости при $C \rightarrow 0$.

Необходимые образцы, реактивы, приборы и принадлежности.

Образцы и реактивы:

– полиакриламид марки АК 631 или Н 50Р;

– натрий хлористый х.ч. (ГОСТ 4233), водный раствор с массовой долей 10%, профильтрованный;

– вода дистиллированная (ГОСТ 6709);

– ацетон ч.д.а. (ГОСТ 2603);

– кислота серная ч.д.а. (ГОСТ 4204);

– калий двуххромовокислый ч. (ГОСТ 4220);

– смесь хромовая.

Приборы и принадлежности:

– вискозиметр типа ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0.54 мм видоизмененный (рис. 12 а) или ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0.56 мм (ГОСТ 10028) (рис. 12 б);

– весы лабораторные, 2-ой класс точности, наибольший предел взвешивания до 200 г (ГОСТ 24104);

– секундомер механический с ценой деления 0.2 с (ТУ 25-1819.0021);

– термометр, диапазоном измерения 0-100°C, цена деления 0.1°C (ТУ 25-2021.003);

– термостат, обеспечивающий поддержание температуры 25.0°C с точность до $\pm 0.1^\circ\text{C}$;

– мешалка двухлопастная, пропеллерная, обеспечивающая частоту вращения 5-7 с⁻¹, или аналогичная;

– водоструйный насос;

– колбы Кн-1-50,100-19/26 ТС (ГОСТ 25336);

– цилиндр 1 (3)-100-2 (ГОСТ 1770);

– пипетки 2-2-20 (ГОСТ 29169) и 1-2-2-5,10 (ГОСТ 29227);

– стакан В-1-150 ТС (ГОСТ 25336);

– воронка ВФ-1-75 ПОР 100ХС (ГОСТ 25336);

– стеклянные фильтры Шотта №1 и №160.

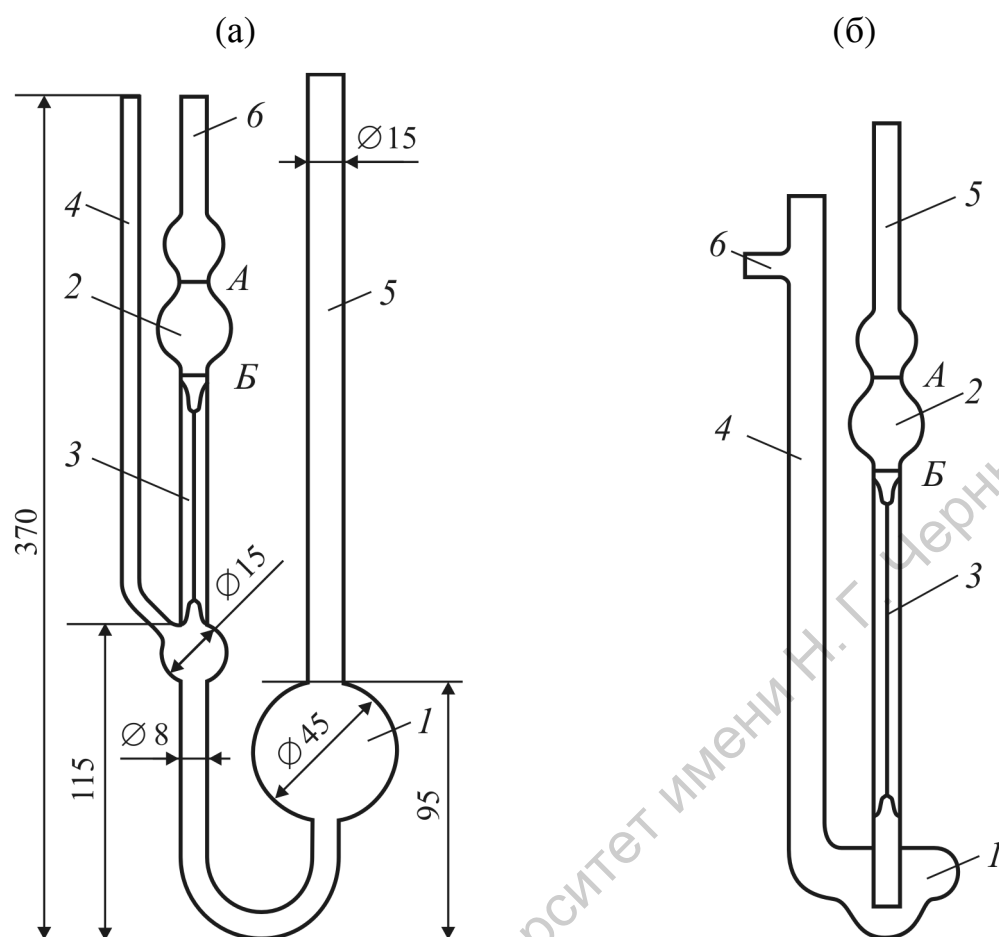


Рисунок 12. Вискозиметры ВПЖ-1 видоизменённый (а) и ВПЖ-2 (б): 1 – приемный резервуар; 2 – измерительный резервуар; 3 – капилляр; 4 и 5 – трубки; 6 – колено; А и Б – зона уровней наполнения (риски).

Порядок проведения работы:

- приготовление растворов полимера ($C_{\text{п}}$, г/дл) и хлористого натрия ($C = 10\%$);
- подготовка вискозиметра для проведения измерений;
- измерение времени истечения разбавленных растворов полимера АК 631 в растворе хлористого натрия с массовой долей 10% через капилляр вискозиметра при температуре $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$;
- расчет относительной ($\eta_{\text{от}}$), удельной ($\eta_{\text{уд}}$) и приведенной удельной вязкости ($\eta_{\text{уд}} / C_{\text{п}}$, дл/г);
- построение концентрационной зависимости вязкости $\eta_{\text{уд}} / C = f(C_{\text{п}})$;

– определение предельного числа вязкости ($[\eta]$, дл/г), диапазон $[\eta] = 3\text{--}22 \text{ дл/г}$.

Методика выполнения работы.

Приготовление водного раствора полиакриламида.

1. Для определения предельного числа вязкости полиакриламида марки АК 631 готовят раствор с массовой концентрацией полимера $C_{\Pi} = 0.1 \text{ г/дл}$.

Навеску полимера (m , г) для приготовления раствора заданной концентрации рассчитывают по формуле:

$$m = \frac{C_{\Pi} \cdot m_{\text{р-ра}}}{X},$$

где C_{Π} – массовая концентрация полимера АК 631 в растворе, $C = 0.1 \text{ г/дл}$;

$m_{\text{р-ра}}$ – масса полученного раствора полимера АК 631, $m_{\text{р-ра}} = 400 \text{ г}$;

X – массовая доля нелетучих веществ в образце полимера АК 631, %.

Рассчитанную навеску полимера АК 631 взвешивают на аналитических весах. Результат (в г) записывают с точностью до второго десятичного знака. В стакан наливают 400 г дистиллированной воды за вычетом массы навески полимера АК 631, ставят на мешалку и навеску полимера АК 631 засыпают в стакан. Растворяют до полной гомогенизации. Оценку растворения проводят визуально, переливая раствор из стакана в стакан. Раствор фильтруют через фильтр Шотта №160.

2. Для определения предельного числа вязкости полиакриламида марки Н 50Р готовят раствор с массовой концентрацией полимера $C_{\Pi} = 0.3\text{--}0.5 \text{ г/дл}$.

Приготовление солевого раствора полиакриламида.

1. Приготовление солевого раствора полиакриламида марки АК 631.

Навеску хлористого натрия массой 10 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , добавляют 50 см^3 водного раствора

полиакриламида марки АК 631 с массовой концентрацией $C_{\Pi} = 0.1$ г/дл и растворяют путем встряхивания колбы. Доводят объем до метки этим же раствором полимера. Раствор фильтруют через фильтр Шотта №160.

2. Приготовление солевого раствора полиакриламида марки Н 50Р проводят аналогично.

Приготовление раствора хлористого натрия.

Приготовление водного раствора хлористого натрия массовой концентрации $C = 10\%$ проводят по стандартной методике. Раствор фильтруют через фильтр Шотта №1.

Подготовка вискозиметра для проведения измерений.

Перед проведением измерений вискозиметр моют хромовой смесью, затем отмывают большим количеством воды, ополаскивают дистиллированной водой, ацетоном и сушат.

Вискозиметр устанавливают в термостате вертикально по отвесу так, чтобы приемный резервуар 1, измерительный резервуар 2 и капилляр 3 были полностью погружены в термостатирующую жидкость (рис. 12).

Определение времени истечения растворителя.

Первоначально измеряют время истечения растворителя (t_0 , с) – раствора хлористого натрия $C = 10\%$. В приемный резервуар 1 чистого сухого вискозиметра через трубку 5 (рис. 12) наливают 20 см^3 предварительно очищенного раствора хлористого натрия и термостатируют в течение 10–15 мин при температуре 25.0°C , поддерживая температуру с точностью не менее $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Трубку 5 закрывают колпачком и посредством резиновой груши, присоединенной к резиновому шлангу на колене 6, засасывают растворитель через капилляр 3 в измерительный резервуар 2 выше риски А. Затем передавливают растворитель из измерительного резервуара 2 в приемный резервуар 1. Операцию повторяют 2–3 раза (для смачивания внутренних стенок капилляра 3 и измерительного резервуара 2) и вновь заполняют

растворителем измерительный резервуар 2 выше риски А. Отсоединяют грушу, с трубки 5 снимают колпачок и по секундомеру фиксируют время прохождения мениска растворителя от верхней риски А до нижней риски Б измерительного резервуара 2. Время истечения растворителя измеряют не менее 3-х раз и определяют среднее значение. Разброс значений не должен быть больше 0.1–0.2 с.

После определения времени истечения растворителя вискозиметр извлекают из термостата и выливают растворитель (через трубку 5 вискозиметра ВПЖ-1 видоизмененного (рис. 12 а) и через трубку 4 вискозиметра ВПЖ-2 (рис. 12 б)). Вискозиметр промывают дистиллированной водой, ополаскивают ацетоном, втягивая его через капилляр с помощью груши, и сушат, просасывая через вискозиметр воздух водоструйным насосом.

Выполнение измерений на вискозиметре ВПЖ-1 видоизмененном.

Объем 15–20 см³ профильтрованного солевого раствора полиакриламида АК 631 с помощью пипетки помещают через трубку 5 в приемный резервуар 1 вискозиметра ВПЖ-1 видоизмененного (рис. 12 а) и термостатируют в течение 10–15 мин при температуре 25.0±0.1°C. Затем солевой раствор при помощи груши и резинового шланга, надетого на колено 6, засасывают в измерительный резервуар 2 выше риски А. При этом трубка 4 должна быть закрыта зажимом на резиновом шланге, надетом на конец трубки 4. Приоткрывают зажим и передавливают растворитель из измерительного резервуара 2 в приемный резервуар 1 (см. выше – определение времени истечения растворителя). Вновь заполняют солевым раствором измерительный резервуар 2 выше риски А, приоткрывают зажим на резиновом шланге, надетом на конец трубки 4, и в момент прохождения раствором полимера верхней риски А включают секундомер. Далее измеряют время истечения раствора полимера (t , с) в измерительном резервуаре 2 от верхней риски А до нижней риски Б.

Определение времени истечения раствора проводят не менее трех раз и вычисляют среднее значение трех параллельных измерений.

После этого раствор полимера разбавляют непосредственно в приемной резервуаре 2 вискозиметра, добавляя последовательно по 3, 4 или 5 см³ раствора хлористого натрия, тщательно перемешивают с помощью груши, термостатируют, промывают капилляр и измерительный шарик. После каждого разбавления измеряют время истечения раствора полимера. Необходимо проводить не менее пяти разбавлений, учитывая, что для правильного измерения предельного числа вязкости концентрация растворов в вискозиметре должна быть ограничена областью, в которой значения относительной вязкости лежат в интервале 2.0–1.2. Таким образом, начальная (до разбавления) массовая концентрация раствора полимера должна быть такой, чтобы определяемое значение относительной вязкости лежало в интервале 2.2–1.9.

Раствор хлористого натрия для разбавления раствора полимера следует термостатировать в том же термостате. По окончании работы вискозиметр тщательно промывают и сушат (см. выше – подготовка вискозиметра для проведения измерений).

Выполнение измерений на вискозиметре ВПЖ-2.

Измерения вязкости с помощью вискозиметра ВПЖ-2 (рис. 12 б) аналогично измерениям на вискозиметре ВПЖ-1 видоизмененном (рис. 12 а), однако объем заливаемого в вискозиметр раствора (растворителя) должен быть во всех измерениях постоянным. Для этого готовят серию растворов полимера различной концентрации и определяют время истечения, начиная с раствора меньшей концентрации.

В 5 колб вместимостью 50 см³ вносят по 15 см³ солевого раствора полиакриламида АК 631, затем разбавляют раствор полимера, добавляя в колбы соответственно 3.0, 7.0, 12.0 и 17.0 см³ раствора хлористого натрия, тщательно перемешивают и фильтруют.

Объем 10 см^3 профильтрованного раствора полимера АК 631 из колбы с наибольшим разбавлением при помощи пипетки помещают через трубку 4 в приемный резервуар 1 вискозиметра ВПЖ-2 (рис. 12 б). После термостатирования в течение 10–15 мин при температуре $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ на колено б надевают резиновый шланг с грушей и, зажав пальцем трубку 4, передавливают раствор в измерительный резервуар 2 выше риски А (примерно на 1/3 вместимости верхнего шарика). Затем грушу снимают и сливают раствор полимера, ополаскивая измерительный резервуар 2 и капилляр 3, повторяя данную процедуру до 3-х раз. Затем вновь засасывают раствор в измерительный резервуар 2 выше риски А и определяют время его истечения ($t, \text{с}$) от верхней (А) до нижней риски (Б) не менее 3-х раз. Затем раствор тщательно сливают из вискозиметра.

Дальнейшие измерения проводят аналогично, заливая в вискозиметр каждый приготовленный раствор, переходя последовательно от менее разбавленных растворов к более концентрированным. Заканчивают измерения определением времени истечения исходного солевого раствора полимера. Перед каждым измерением t вискозиметр, а именно измерительный резервуар 2 и капилляр 3, промывают 2-3 раза следующим по порядку раствором.

После окончания измерений вискозиметр вынимают из термостата и через трубку 4 выливают раствор полимера. Вискозиметр несколько раз промывают растворителем и вновь проверяют время истечения растворителя. Среднее значение t_0 должно воспроизводиться с точностью до 0.1–0.2 с.

Обработка результатов.

Массовую концентрацию ($C_{\text{пл}}$, г/дл) растворов, получаемых разбавлением исходного солевого раствора полиакриламида, рассчитывают по формуле:

$$C_i = \frac{C_{\text{п}} \cdot V}{V_i},$$

где $C_{\text{п}}$ – исходная массовая концентрация раствора полимера АК 631, г/дл;

V – исходный объем солевого раствора полиакриламида, дл;

V_i – объем раствора полиакриламида, получаемый при разбавлении исходного раствора, дл.

На основании проведенных измерений вычисляют относительную ($\eta_{\text{от}} = t/t_0$), удельную ($\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{от}} - 1$) и приведенную удельную вязкость ($\eta_{\text{уд}} / C_{\text{п}}$, дл/г).

Результаты измерений и расчетов вносят в таблицу 2.

Таблица 2

Форма записи результатов вискозиметрических измерений

Измеряемый параметр, единицы измерения	Обозначение	Объем анализируемого раствора $V_i, \text{см}^3$				
		V_1	V_2	V_3	V_4	V_5
Время истечения раствора полимера, с	t					
Время истечения растворителя, с	t_0					
Относительная вязкость	$\eta_{\text{от}} = \frac{t}{t_0}$					
Удельная вязкость	$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{от}} - 1$					
Массовая концентрация раствора полимера, г/дл	$C_{\text{п}}$					
Приведенная удельная вязкость, дл/г	$\eta_{\text{уд}} / C_{\text{п}}$					

На основании полученных данных строят графическую зависимость приведенной удельной вязкости ($\eta_{\text{уд}} / C_{\text{П}}$, дЛ/г) от концентрации полимера ($C_{\text{П}}$, г/дЛ) – $\eta_{\text{уд}} / C_{\text{П}} = f(C_{\text{П}})$ (рис. 13).

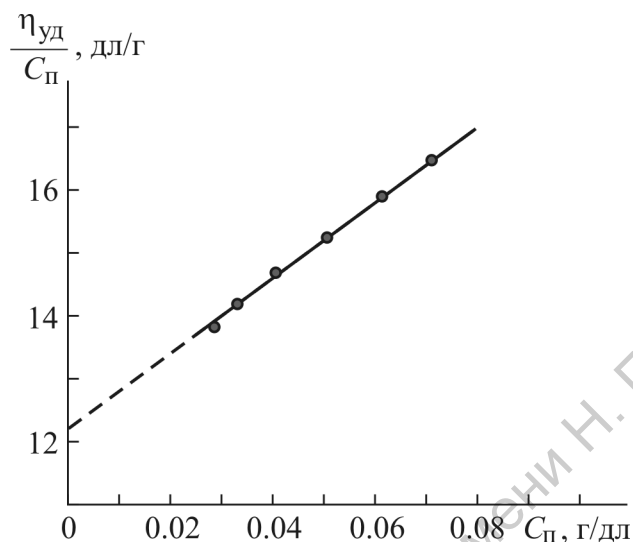


Рисунок 13. Типовой график зависимости приведенной удельной вязкости $\eta_{\text{уд}} / C_{\text{П}}$ от концентрации полиакриламида марки АК 631.

Экстраполяцией полученной прямой к нулевой концентрации отсекают на оси ординат отрезок, равный предельному числу вязкости ($[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{уд}} / C_{\text{П}}$, дЛ/г). Степень округления результата измерения не должна превышать 0,1 дЛ/г. Суммарная погрешность измерения выражается интервалом $\Delta_1 = \pm 0,5$ дЛ/г в диапазоне измерения $[\eta] = 1-3$ дЛ/г и интервалом $\Delta_2 = \pm 1,0$ дЛ/г в диапазоне измерения $[\eta] = 3-22$ дЛ/г.

Работа 3. Определение молярной доли карбоксильных групп в макромолекулах гидролизованного полиакриламида.

Цель работы: определение степени гидролиза полиакриламида (молярной доли карбоксильных групп) посредством потенциометрического титрования водного раствора полимера гидроксидом натрия.

Необходимые образцы, реактивы, приборы и принадлежности.

Образцы и реактивы:

- полиакриламид марки АК 631;
- кислота соляная (ГОСТ 3118);
- водный раствор HCl концентрации $C = 0.1 \text{ моль/дм}^3$,
приготовленный из стандарт-титра;
- натрия гидроксид х.ч. (ГОСТ 4328);
- раствор NaOH концентрации $C = 0.05 \text{ моль/дм}^3$
свежеприготовленный, не содержащий карбонатов (ГОСТ 25794.1);
- вода дистиллированная свежеприготовленная, не содержащая
углекислоты (ГОСТ 4517).

Приборы и принадлежности:

- весы технические типа ВЛТ-1 кг-1 или аналогичные;
- весы лабораторные, 2-ой класс точности, наибольший предел
взвешивания до 200 г (ГОСТ 24104);
- рН-метр с погрешностью измерения ± 0.05 рН или иономер
универсальный;
- блок автоматического титрования типа БАТ-15;
- бюретки 1-3-2-10-0,05, 1-3-2-25 (ГОСТ 29251);
- цилиндр 1.3-100-2 (ГОСТ 1770);
- стаканы Н-1-400 ТС, Н-1-250 (ГОСТ 25336);
- мешалка двухлопастная пропеллерная, обеспечивающая частоту
вращения $5-7 \text{ с}^{-1}$, или аналогичная.

Порядок проведения работы:

- приготовление растворов полиакриламида АК 631 ($C_{\text{п}}$, г/дл),
соляной кислоты и гидроксида натрия (C , моль/дм^3);
- проведение потенциометрического титрования карбоксильных
групп полимера в водном растворе гидроксидом натрия (диапазон
измерения 1–35%).

Методика выполнения работы.

Объем 100 см^3 раствора полиакриламида АК 631 концентрации $C_{\Pi} = 0.2\text{--}0.3 \text{ г/дл}$ со степенью гидролиза $3\text{--}20\%$ или $50\text{--}30 \text{ см}^3$ раствора полимера со степенью гидролиза $25\text{--}35\%$ помещают в предварительно взвешенный стакан, взвешивают (результат в г записывают с точностью до второго десятичного знака), добавляют 100 или $150\text{--}170 \text{ см}^3$ дистиллированной воды соответственно, перемешивают. Измеряют показатель активности водородных ионов, доводят его значение до $\text{pH} = 3.50 \pm 0.05$ посредством добавления из микробюретки 0.1 М раствора HCl при перемешивании. Затем титруют 0.05 М раствором NaOH до $\text{pH} = 8.00 \pm 0.05$ с использованием микробюретки и блока автоматического титрования.

На иономере выбирают диапазон измерения $\text{pH} = 4\text{--}9$, на блоке БАТ-15 на задатчике «заданная точка» устанавливают значение 3.5 при ширине зоны импульсной подачи $1.0\text{--}1.5$ (т.е. установить ручку «зона» на значение $1.0\text{--}1.5$) и времени выдержки $20\text{--}30 \text{ с}$. При этом кнопка «-1, узкий» должна находиться в нажатом положении, а кнопка «вверх-вниз» в положении «вверх» (отжата).

Одновременно проводят контрольный опыт с 200 см^3 дистиллированной воды, выполняя те же операции, что и с рабочим раствором полиакриламида.

Допускается проводить титрование вручную.

Обработка результатов.

На основании данных потенциометрического титрования определяют степень гидролиза полиакриламида АК 631 – молярную долю карбоксильных групп (X_2 , мольн.%) – по формуле:

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 71 \cdot 0.001 C}{m - (V_1 - V_2) \cdot 23 \cdot 0.001 C} \cdot 100 ,$$

где V_1 и V_2 – объёмы раствора NaOH, пошедшего на титрование рабочей и контрольной проб, $см^3$;

C – точная молярная концентрация раствора гидроксида натрия, $моль/дм^3$;

m – масса полимера АК 631, содержащаяся в растворе полимера, взятого на испытание, $г$;

71 – молярная масса элементарного звена макромолекулы полиакриламида, $г/моль$;

23 – атомная (молярная масса) натрия, $г/моль$;

0.001 – переводной коэффициент $см^3$ в $дм^3$.

За результат измерения принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений, расхождение между которыми не должно превышать допустимое расхождение, равное 0.50 мольн.%. Степень округления результата измерения 0.1 мольн.%.

Абсолютная суммарная погрешность измерения молярной доли карбоксильных групп выражается интервалом $\Delta = \pm(0.02+0.05 X_2)$ мольн.%, где X_2 – результат измерения при доверительной вероятности $P = 0.95$.

Работа 4. Седиментация дисперсной фазы суспензии оксида меди в присутствии флокулянта (полиакриламида).

Цель работы: определение скорости седиментации дисперсной фазы суспензии оксида меди в гравитационном поле в присутствии флокулянта – полиакриламида марки АК 631.

Необходимые образцы, приборы и принадлежности.

Образцы и реактивы:

– полиакриламид марки АК 631;

– медь сернокислая 5-водная ($1/2 CuSO_4 \cdot 5H_2O$, ГОСТ 4165);

– водный раствор $1/2 \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ концентрации $C = 2 \text{ моль/дм}^3$, профильтрованный через фильтр «белая лента»;

– натрия гидроксид х.ч. (ГОСТ 4328);

– раствор NaOH концентрации $C = 0.1 \text{ моль/дм}^3$ свежеприготовленный, не содержащий карбонатов (ГОСТ 25794.1);

– раствор NaOH концентрации $C = 4 \text{ моль/дм}^3$ (ГОСТ 25794.1);

– кислота соляная (ГОСТ 3118);

– водный раствор HCl концентрации $C = 0.1 \text{ моль/дм}^3$, приготовленный из стандарт-титра;

– натрий тетраборнокислый (ГОСТ 4199);

– вода дистиллированная (ГОСТ 6709).

Приборы и принадлежности:

– весы лабораторные, 2-ой класс точности, наибольший предел взвешивания до 200 г (ГОСТ 24104);

– секундомер механический с ценой деления 0.2 с (ТУ 25-1819.0021);

– pH-метр с погрешностью измерения $\pm 0.05 \text{ pH}$ или иономер универсальный;

– плитка электрическая (ГОСТ 14919);

– мешалка дисковая из жести или нержавеющей стали с отверстиями, соединённая с длинным стержнем гайкой, сваркой или резьбой; размерные параметры мешалки: диаметр диска 32–33 мм, толщина диска 1.5–1.0 мм, диаметр отверстий в диске 1.5–2.0 мм, число отверстий 20–25 шт, диаметр стержня 2.3 мм, длина стержня 380–400 мм;

– колба 2-1000-2 (ГОСТ 1770);

– стакан В-1-150 ТС (ГОСТ 25336);

– бюретка 1,3-1-2-25-0,1 (ГОСТ 29251);

– пипетки 1-1-2-2, 1-2-2-5,10 (ГОСТ 29227);

– цилиндр 1-(3)-100-2, 1-(3)-250-(2) (ГОСТ 1770); на цилиндр наносят контрольные метки: первую метку наносят на 2–3 см выше отметки 250

см^3 , вторую – на 2 см ниже отметки 250 см^3 , третью – на 100 мм ниже второй метки;

- фильтр обеззоленный «белая лента» (ТУ 6-09-1678);
- кипелки из керамики, полученные измельчением фарфоровых осколков до размера частиц 0.5-1.0 мм;
- палочка стеклянная;
- асбест хризотилковый (ГОСТ 12871);
- стекло часовое (ГОСТ 14183).

Порядок проведения работы:

- приготовление раствора полимера ($C_{\text{п}}$, г/дл);
- приготовление буферного раствора (C , моль/дм³);
- приготовлении стандартной суспензии оксида меди (C , моль/дм³);
- измерение скорости перемещения границы раздела фаз суспензии оксида меди в присутствии полимера – полиакриламида марки АК 631 (диапазон измерения 2–20 мм/с).

Методика выполнения работы.

Приготовление буферного раствора.

Навеску 19.1 г тетраборнокислого натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 , доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют показатель активности водородных ионов и доводят его до значения $\text{pH} = 9.18 \pm 0.05$, приливая по каплям раствор соляной кислоты или раствор гидроокиси натрия концентрации $C = 0.1 \text{ моль/дм}^3$.

Приготовление суспензии оксида меди.

Объем 20 см^3 раствора сернокислой меди при помощи бюретки помещают в стакан с кипелками, затем пипеткой добавляют 9.5 см^3 раствора гидроокиси натрия $C = 4 \text{ моль/дм}^3$. Тщательно перемешивают полученную суспензию стеклянной палочкой и доводят показатель активности водородных ионов раствора до $\text{pH} = 9.0 \pm 0.2$, добавляя по

каплям раствор соляной кислоты или гидроокиси натрия $C = 0.1 \text{ моль/дм}^3$. Затем электроды рН-метра промывают буферным раствором, взятым в объеме 20 см^3 , который затем добавляют к полученной суспензии. Суспензию еще раз тщательно перемешивают, закрывают стеклом и кипятят 20 мин . Для исключения местного перегрева электроплитку закрывают листовым асбестом. Полученный дисперсный раствор суспензии оксида меди охлаждают до комнатной температуры.

Приготовление водного раствора полиакриламида.

Методика приготовления водного раствора полиакриламида марки АК 631 с массовой концентрацией полимера $C_{\Pi} = 0.1 \text{ г/дл}$ описана в работе 2.

Выполнение измерения.

Полученную суспензию оксида меди переносят в цилиндр с заранее нанесенными метками. Во избежание потерь суспензии при сливе стакан неоднократно ополаскивают дистиллированной водой, которую сливают в измерительный цилиндр. В цилиндр приливают 20 см^3 буферного раствора. Затем объем суспензии доводят до верхней отметки дистиллированной водой и тщательно перемешивают дисковой мешалкой до получения равномерной суспензии. Для этого мешалку, которая действует подобно поршню с кольцевым зазором, опускают до дна цилиндра и затем поднимают почти до верхнего уровня. Время одного перемешивания (одного возвратно-поступательного движения диска мешалки) должно быть постоянным и равным 2 с . Суспензию перемешивают пять раз. Эти пять возвратно-поступательных движений дисковой мешалки должны продолжаться 10 с .

В цилиндр с суспензией оксида меди вносят 5 см^3 раствора полимера АК 631 $C_{\Pi} = 0.1 \text{ г/дл}$. Суспензию с введенным раствором полимера перемешивают мешалкой 4 раза в течение 16 с , продолжительность одного возвратно-поступательного движения мешалки 4 с . После прекращения перемешивания будет наблюдаться процесс образования флоккул и их

седиментация с образованием границы раздела, перемещающейся к дну цилиндра. Секундомером измеряют время перемещения границы раздела между двумя метками на цилиндре: от второй до третьей метки. Проводят два параллельных опыта. Расхождение во времени не должно превышать 2 с.

Обработка результатов.

Скорость седиментации флоккул (W , мм/с), образованных частицами дисперсной фазы суспензии оксида меди и макромолекулами полимера, рассчитывают по формуле:

$$W = \frac{S}{t},$$

где S – путь седиментации флоккул, равный расстоянию от второй до третьей метки на цилиндре, 100 мм;

t – время седиментации флоккул, с.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух параллельных опытов, расхождение между которыми не превышает допустимое расхождение в значение W , равное 2.7 мм/с для диапазона измерения 10–20 мм/с и 1.1 мм/с для диапазона измерения 2–10 мм/с.

Суммарная погрешность результата измерения скорости седиментации выражается интервалом $\Delta = \pm 0.1 \cdot W$ мм/с для диапазона измерения 10–20 мм/с и интервалом $\Delta = \pm 0.2 \cdot W$ мм/с для диапазона измерения 2–10 мм/с, где W – результат измерения при доверительной вероятности $P = 0.95$. Степень округления результата измерения 0.1 мм/с.

Работа 5. Изучение набухания полимеров акриламида в водной среде иммерсионным методом.

Цель работы: определение равновесной степени набухания (равновесного водопоглощения) полимеров акриламида в водной среде иммерсионным методом путем измерения массы полимера до и после контакта с водой.

Необходимые образцы, приборы и принадлежности.

Образцы и реактивы:

- полиакриламид марки АК 639;
- вода дистиллированная (ГОСТ 6709).

Приборы и принадлежности:

- весы лабораторные, 2-ой класс точности, наибольший предел взвешивания до 200 г (ГОСТ 24104);
- весы лабораторные, 3-ой класс точности, наибольший предел взвешивания до 500 г (ГОСТ 24104);
- цилиндр 1-250-2 (ГОСТ 1770);
- стакан В-1-250 (ГОСТ 25336);
- воронка В-75-100 (ГОСТ 25336);
- колба КН 1-250 (ГОСТ 25336);
- фильтровальная ткань (сетка) 20×20 см (ГОСТ 4403);
- полиэтиленовая пленка.

Порядок проведения работы:

- определение массовой доли нелетучих веществ (X , %) в образце полимера;
- изучение набухания образца полимера в воде;
- расчет равновесной степени набухания (равновесного водопоглощения) образца полимера (X_2 , г/г), диапазон измерения 50–1500 г/г.

Методика выполнения работы.

Определить массовую долю нелетучих веществ (X , %) в образце полиакриламида, методика описана в работе 1.

Навеску порошкообразного полимера АК 639 массой 0.1 ± 0.01 г или навеску измельченного гидрогеля массой 0.3 ± 0.01 г взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого десятичного знака и помещают в сухой стакан. Отмеряют с помощью цилиндра 200 см³ дистиллированной воды и переливают в стакан с навеской полимера.

Закрывают стакан с навеской полимера полиэтиленовой пленкой и оставляют при комнатной температуре на 18 час. По истечении времени содержимое стакана фильтруют через фильтровальную ткань, предварительно помещенную в воронку. Отфильтрованная вода стекает в колбу (фильтрат сохранить для выполнения работы 6). Для полноты отделения воды набухшую полимерную массу выдерживают в воронке ~1 час, периодически встряхивая. По окончании отделения воды фильтровальную ткань с полимером взвешивают, результат в g записывают с точностью до второго десятичного знака. Затем аналогичным образом взвешивают фильтровальную ткань без полимера.

Обработка результатов.

Равновесную степень набухания (равновесное водопоглощение) (X_2 , g/g) полимерного образца в g воды на g полимера вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{m_1 - m_2}{m},$$

где m_1 – масса полимера и фильтровальной ткани после контакта с водой, g ;

m_2 – масса фильтровальной ткани после контакта с водой, g ;

m – масса навески полимера, взятой на измерение, в пересчете на 100% нелетучих веществ, g (см. работу 1).

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух параллельных измерений. Степень округления результата измерения 1 g/g .

Работа 6. Определение массовой доли растворимой части в полимерах акриламида.

Цель работы: количественное определение водорастворимой фракции в образцах полимеров акриламида.

Необходимые образцы, приборы и принадлежности.

Образцы и реактивы:

- полиакриламид марки АК 639;
- фильтрат, полученный при определении равновесной степени набухания (равновесного водопоглощения) образца полимера АК 639 в работе 5.

Приборы и принадлежности:

- весы лабораторные, 2-ой класс точности, наибольший предел взвешивания до 200 г (ГОСТ 24104);
- цилиндры 2-250-2, 2-100-2 (ГОСТ 1770);
- эксикатор 2-100(140) (ГОСТ 25336), заполненный прокаленным хлористым кальцием (ТУ 6-09-4711);
- шкаф сушильный с терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева $120 \pm 2^\circ\text{C}$ (ГОСТ 17537);
- термометр ртутный, диапазон измерения $0-150^\circ\text{C}$, цена деления 1°C (ТУ 25-2021.003);
- чашки выпарительные фарфоровые №3 (ГОСТ 9147);
- баня водяная.

Порядок проведения работы:

- доведение фильтрата, полученного при определении равновесной степени набухания (равновесного водопоглощения) образца полимера АК 639 в работе 5, до постоянной массы;
- гравиметрическое определение массы сухого остатка, образуемого при испарении воды из фильтрата;
- расчет массовой доли водорастворимой фракции в образце полимера ($X_3, \%$), диапазон измерения $4-22 \%$

Методика выполнения работы.

Фильтрат, полученный при определении равновесной степени набухания (равновесного водопоглощения) образца полимера АК 639 в работе 5, из колбы переливают в цилиндр для определения объема ($V_{\text{ф}}, \text{см}^3$). Затем объем фильтрата ($V, \text{см}^3$) в количестве 100 см^3 помещают в

высушенную до постоянной массы выпарительную чашку и испаряют воду на кипящей водяной бане. Сухой остаток в выпарительной чашке помещают в сушильный шкаф и сушат при температуре $120 \pm 5^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Методика доведения образца до постоянной массы описана в работе 1.

Обработка результатов.

Массовую долю растворимой части (X_3 , %) образца полимера АК 639 вычисляют по формуле:

$$X_3 = \frac{m_1 \cdot V_{\phi}}{m \cdot V} \cdot 100,$$

где m_1 – масса сухого остатка после испарения фильтрата, г;

m – масса навески полимера, взятой на измерение в работе 5, в пересчете на 100% нелетучих веществ, г (см. работу 1);

V_{ϕ} – общий объем фильтрата, см^3 ;

V – объем фильтрата, взятый для определения сухого остатка, 100 см^3 .

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных измерений. Степень округления результата измерения 0.1%.

Список литературы

1. Куренков В.Ф., Бударина Л.А., Заикин А.Е. Практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений. М.: Колос. 2008. 395 с.
2. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2007. 528 с.
3. Хохлов А.Р. Восприимчивые гели // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 11. С. 138–142.
4. Куренков В.Ф. Водорастворимые полимеры акриламида // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 48–53.
5. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. и др. Полиакриламид. Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия. 1992. 192 с.