

(СО)ПОЛИМЕРЫ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА: СИНТЕЗ, pH-ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФЛОКУЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ

Вережников В. Н., Плаксицкая Т. В., Пояркова Т. Н., Шаталов Г. В.

Воронежский государственный университет

Воронеж, Россия

(CO)POLYMERS OF N,N-DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE AND N-VINYLCAPROLACTAM: SYNTHESIS, pH-THERMOSENSITIVE PROPERTIES AND FLOCCULATION EFFICIENCY

Voronezh State University

Voronezh, Russia

Verezhnikov V.N., Plaksitskaya T.V., Poyarkova T.N., Shatalov G.V.

(Co)полимеризация азотсодержащих мономеров дает возможность получать водорастворимые полимерные материалы, способные образовывать межмолекулярные комплексы с анионными низко- и высокомолекулярными веществами, ионами тяжелых металлов, проявлять при этом высокую флокулирующую активность, в частности при взаимодействии с латексами. Особого внимания заслуживают небольшой класс такого рода полимеров, обладающих термочувствительными свойствами из-за широких возможностей применения их в медицине, биотехнологии, микробиологии, мембранной технологии и др.

Методом радикальной полимеризации синтезированы термочувствительные сополимеры N-винилкапролактама (ВК) с N-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМ), определены константы сополимеризации. Показана низкая активность ВК при сополимеризации в среде апротонного растворителя диоксана. Оценена эффективность флокулирующего действия (со)полимеров на латекс полистирола по зависимости начальной скорости флокуляции от концентрации полиэлектролитов в кислой среде. Оптимальная флокулирующая концентрация более высокоосновного гомополимера ДМ на три порядка ниже, чем гомополимера ВК, и лишь незначительно возрастает с уменьшением доли звеньев ДМ. Учитывая, что выделение каучука из латексов осуществляется при повышенных температурах в кислых средах, представляло интерес рассмотреть влияние кислотности среды на термочувствительные свойства полимеров.

Показано резкое различие в характере изменения термочувствительных свойств гомополимеров при изменении pH раствора. ПДМ обладает термочувствительными свойствами лишь в щелочной среде, при этом наблюдается сложная зависимость температуры фазового разделения ($T_{фр}$) от pH с максимумом в области pH 11-11,5. ПВК и сополимеры с содержанием звеньев ВК более 40 мол.% сохраняют термочувствительные свойства в широком интервале значений pH, включая кислую область.

Найдено, что для гомополимера ДМ (и обогащенных им сополимеров) $T_{фр}$ и интенсивность светорассеяния дисперсий, образующихся при $T > T_{фр}$, изменяются антибатно в зависимости от рН. В случае гомополимера ВК эти величины не зависят от рН, т.е. ПВК не является рН-термочувствительным полимером.

рН-Термочувствительность ПДМ (и обогащенных звеньями ДМ сополимеров) обусловлена его высокой основностью. При повышении рН в слабо щелочной области (7 – 10) понижается доля заряженных звеньев полимера, уменьшается их гидрофильность и ослабевают силы взаимного электростатического отталкивания макромолекул. Это способствует фазовому разделению при нагревании.

Поскольку механизм флокулирующего действия в значительной мере обусловлен взаимодействием полиэлектролита с анионными ПАВ – стабилизаторами латекса, представляло интерес исследовать влияние добавок анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДДС) на термочувствительность ПДМ и ПВК.

Введение ДДС в растворы ПДМ и ПВК в общем вызывает повышение величины $T_{фр}$, но характер зависимости ее от $C_{ПАВ}$ для этих полимеров различен. В случае ПВК наблюдается резкое возрастание $T_{фр}$ при увеличении $C_{ДДС}$, тогда как для ПДМ крутое возрастание величины $T_{фр}$ начинается лишь после достижения некоторой критической концентрации ПАВ, которой предшествует область некоторого снижения $T_{фр}$. Подкисление растворов, содержащих ДДС, в обоих случаях вызывает резкое снижение $T_{фр}$. Таким образом, обнаружено, что в тройной системе вода-ДДС-ПВК последний приобретает рН-чувствительные свойства.

Наблюдаемые явления, очевидно, прямо связаны с изменением баланса сил гидрофобных и электростатических взаимодействий макромолекулярных цепей полимеров при их комплексообразовании с низкомолекулярными поверхностно-активными ионами. Гидрофилизация макромолекул вследствие адсорбции ионов ПАВ и взаимное электростатическое отталкивание макромолекул препятствуют их глобулизации и агрегированию, что обнаруживается в повышении температуры разделения фаз при введении ДДС. Резкое снижение $T_{фр}$ при введении кислоты в растворы, содержащие комплекс ПАВ-полимер можно объяснить, тем, что «адсорбированные» ионы ПАВ, связанные с полимерной цепью силами гидрофобного взаимодействия, при протонировании звеньев под действием кислоты взаимодействуют с возникающими катионными центрами за счет электростатических сил. Электростатическое связывание ПАВ приводит к гидрофобизации макромолекул полиэлектролита, и, следовательно, к усилению внутри- и межмолекулярного взаимного притяжения цепей, что способствует агрегации полимера при термическом воздействии.