

Жумаева Г.Т.,
(Институт общей и неорганической химии АН РУз, Узбекистан)
Бухаров Ш.Б., Жумаев Н.Т.,
(Ташкентском химико-технологическом институте)
Эшметов И.Д.,
(Институт общей и неорганической химии АН РУз)

СИНТЕЗ ФЛОКУЛЯНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФЛОКУЛИРУЮЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Аннотация. В данной работе усиление требований к качеству питьевой и технической воды, ужесточение экологических нормативов для сброса сточных вод и рост доли устойчивых загрязнителей обуславливают запрос на флокулянты с предсказуемыми и настраиваемыми свойствами.

Классические неорганические реагенты и типовые полимерные системы далеко не всегда обеспечивают одновременно высокую степень осветления, низкий расход, устойчивость флоков к гидродинамическому сдвигу и минимальный остаток реагента. В этих условиях практический интерес смещается к целенаправленному синтезу водорастворимых сополимеров, архитектура и зарядовая плотность которых согласуются с механизмами нейтрализации и мостикообразования в реальных водных матрицах.

Ключевые слова: флокулянты, полидисперсность, сополимеризации, акриламид-содержащих, поверхностно-активные вещества и эмульгированные углеводороды.

В данном рассматривается, как технологические параметры синтеза, т.к. температура, продолжительность реакции и молярное соотношение мономеров влияют на выход и вязкостные характеристики водорастворимых сополимеров акриламида с акриловой кислотой и с малеиновой кислотой. Для каждой серии фиксируется кислотная реакция среды (задаваемая самими мономерами) и состав иницирующей системы, а варьируемые параметры подбираются в технологически допустимых интервалах, позволяющих одновременно повышать степень превращения и среднюю молекулярную массу.

Оценка результатов базируется на выходе полимера и вискозиметрических показателях (прежде всего $[\eta]$ как прокси для молекулярной массы), что даёт возможность сопоставить влияния температуры, времени и стехиометрии на рост цепей и конформационные свойства. Отдельно проводится сравнительный анализ серий р(АА-АК) и р(АА-МК) по выходу и вязкостным характеристикам для выявления композиционных факторов, определяющих формирование вы-

сокомолекулярных структур, обеспечивающих повышенную флокулирующую способность при малых дозах.

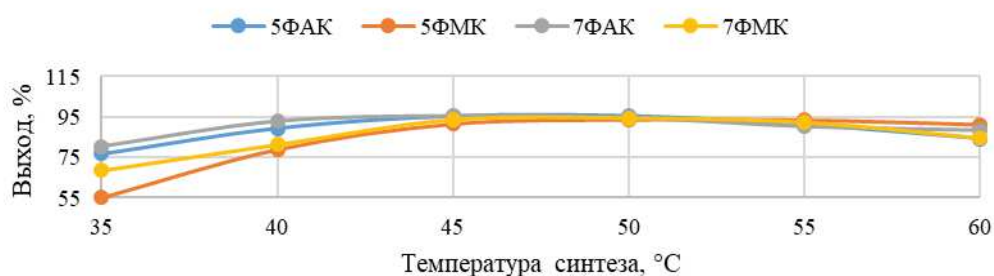


Рисунок 1 – Зависимость выхода реакции сополимеризации от температуры

По всем сериям наблюдается температурный оптимум выхода в узком интервале 45–50 °С. Для сополимеров АА–АК максимумы составляют 95,2–95,8 % при 45–50 °С (5ФАК: 95,2–95,3 %; 7ФАК: 95,8–94,9 %). Ниже 45 °С выход заметно падает (при 35–40 °С снижение на 6–18 п.п.), а выше 50–55 °С проявляется «перегрев» с падением до 84–91 % к 60 °С. Это указывает на то, что для систем с акриловой кислотой избыточный рост скорости разложения инициатора и побочных реакций на высоких температурах начинает конкурировать с полимеризацией.

Для сополимеров АА–МК температурная чувствительность выше на низких температурах: при 35–40 °С выходы существенно ниже, чем у АА–АК (например, 5ФМК: 55,3–78,9 %; 7ФМК: 68,6–81,3 %), что отражает более высокие требования к термической активации. При повышении температуры до 50–55 °С выходы выравниваются (5ФМК: 93,5–93,3 %; 7ФМК: 94,3–92,2 %), а при 60 °С поведение различается: у 5ФМК выход удерживается на 91,1 % (лучше 5ФАК), тогда как у 7ФМК фиксируется спад до 84,5 %.

Таблица 1 – Выход процесса сополимеризации в зависимости от температуры и соотношения мономеров

Образец	Температура, °С	Соотношение мономеров, АА/Кислота		
		4/1	6/1	8/1
ФАК	40	76,1	88,6	94,3
	50	78,2	89,2	96,5
	60	74,3	86,8	91,2
ФМК	40	66,2	78,2	83,3
	50	71,3	79,6	95,1
	60	74,6	77,3	88,2

Состав сомономеров влияет на конверсию предсказуемо. Для АА–АК большее содержание акриламида (7:1) в целом повышает выход во всём диапазоне температур (кроме небольшого исключения при 50 °С), что согласуется с более высокой реакционной способно-

стью цепей на основе АА. Для АА–МК при 35–50 °С состав 7:1 даёт большие выходы, но на 55–60 °С более устойчивым оказывается состав 5:1, что может быть связано с разной термочувствительностью систем с высокой долей МК.

Данные показывают выраженный температурный оптимум выхода для обеих систем вблизи 50 °С и положительное влияние повышения доли АА (от 4/1 к 8/1) на конверсию. Для ФАК выход последовательно растёт с увеличением доли АА и достигает максимумов 94–97 % при 8/1 на 40–50 °С; при 60 °С наблюдается спад, что согласуется с кинетикой радикальной полимеризации: рост скорости распада инициатора и константы обрыва при повышенной температуре уменьшает эффективную длину цепей и степень превращения.

Переход от 4/1 к 8/1 уменьшает долю протонированных карбоксильных звеньев АК, ослабляет межмолекулярные водородные ассоциации и диффузионные ограничения, а также повышает вероятность присоединения более реакционноспособных радикалов АА, что суммарно ускоряет рост цепей и увеличивает выход. Для ФМК температурная чувствительность выраженнее на низких температурах: при 40 °С выходы заметно ниже, чем у ФАК, из-за сильных водородных взаимодействий и двукратной кислотности МК, формирующих более прочные межмолекулярные ассоциации и тормозящих диффузионно-контролируемое присоединение.

Повышение температуры до 50 °С снижает устойчивость таких ассоциатов и резко повышает конверсию при составе 8/1 (до ~95 %), тогда как дальнейший разогрев до 60 °С вновь приводит к падению выхода вследствие усиления обрыва и побочных процессов. Таким образом, научно обоснованным выбором для максимальной конверсии являются умеренные температуры ~50 °С и АА-обогащённые составы (8/1) для обеих систем; для МК-содержащих сополимеров нежелательно вести процесс при 40 °С и выше 50–60 °С из-за, соответственно, диффузионного торможения на фоне сильной кислотности и термически индуцированного роста скорости обрыва цепей.

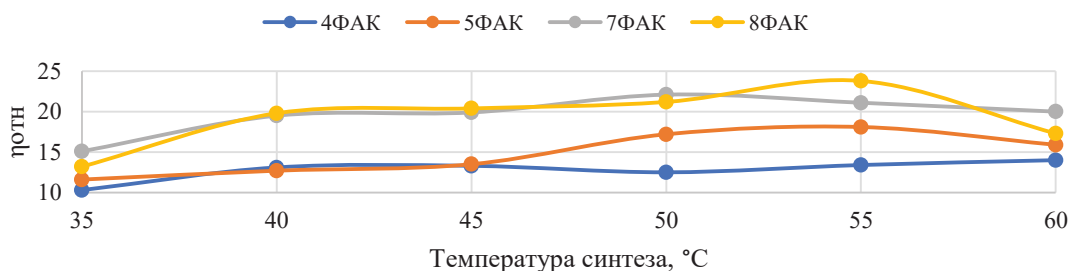


Рисунок 2 – Изменение относительной вязкости 0,5% растворов сополимеров АА и АК в зависимости от температуры синтеза и соотношения мономеров

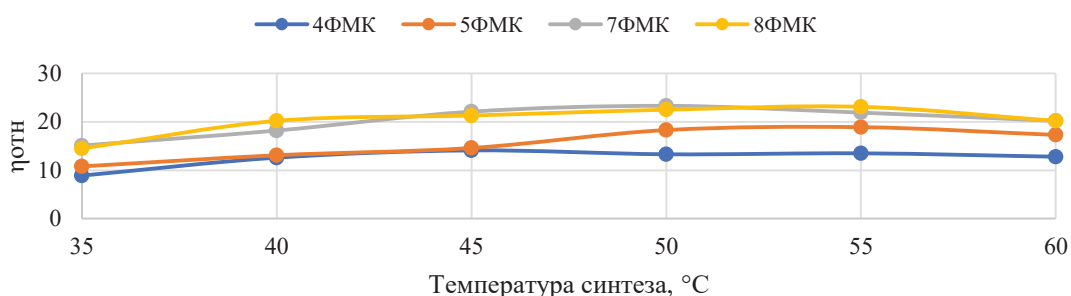


Рисунок 3 - Изменение относительной вязкости 0,5% растворов сополимеров АА и МК в зависимости от температуры синтеза и соотношения мономеров

По совокупности данных (0,5%-ные растворы) относительная вязкость $\eta_{отн}$ возрастает при обогащении состава АА: для обеих систем переход от 4Ф... к 7–8Ф... даёт кратный прирост гидродинамического объёма (например, у ФАК при 45–55 °C: 13–13,5 для 4ФАК, 19,9–21,1 для 7ФАК, 20,4–23,8 для 8ФАК; у ФМК при 45–55 °C: 4ФМК \approx 14,1–13,5 до 7ФМК \approx 22,1–21,9 до 8ФМК \approx 21,3–23,1). Это согласуется с кинетикой радикальной сополимеризации: увеличение доли АА повышает долю цепей, растущих через более «реакционно-способные» звенья, ослабляет ретардацию, связанную с сильными водородными/кислотными ассоциациями карбоксильных сомономеров, и, как следствие, приводит к большей средней молекулярной массе (а через связь Марка–Хауинка — к большей $[\eta]$ и $\eta_{отн}$).

Температурная зависимость имеет выраженный оптимум в зоне 50–55 °C, где достигаются максимальные $\eta_{отн}$ для «богатых АА» составов: 7ФАК/8ФАК 22,1/23,8 при 50–55 °C, 7ФМК/8ФМК 23,3/23,1 при 50–55 °C. Ниже 40–45 °C проявляется диффузионно-ассоциативное торможение роста (особенно у ФМК из-за двукарбоксильной МК), выше 55–60 °C возрастает доля обрыва и переноса цепи, что снижает среднюю длину макромолекул и, соответственно, $\eta_{отн}$ (характерный спад у 8ФАК: 23,8 до 17,3 при переходе 55 до 60 °C).

Сравнение ФАК/ФМК показывает, что при низких температурах (35–40 °C) ФМК отстаёт (например, 35 °C: 7ФАК = 15,1 против 7ФМК = 15,1; 8ФАК = 13,2 против 8ФМК = 14,5), но при «рабочем» окне 50–55 °C ФМК демонстрируют не меньшие, а часто и чуть более высокие пики $\eta_{отн}$ (7ФМК 23,3 против 7ФАК 22,1 при 50 °C) и несколько более «плоский» температурный максимум (меньший провал к 60 °C для 8ФМК: 23,1 до 20,2, тогда как 8ФАК: 23,8 до 17,3). Это согласуется с тенденцией АА–МК к близко-альтернирующему росту и более равномерному распределению функциональности вдоль цепи,

что стабилизирует рост при умеренно повышенных T , тогда как в АА–АК-композициях при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ заметнее усиливается обрыв/перенос.

Исследование показало, что ключевыми факторами, определяющими выход и вязкостные характеристики сополимеров, являются температура и состав сомономеров. Для обеих систем (ФАК и ФМК) зафиксирован узкий температурный оптимум, приходящийся на $45\text{--}55\text{ }^{\circ}\text{C}$: в этом интервале достигаются максимальные выходы и наибольшие вязкости $0,5\%$ растворов как прокси высокой молекулярной массы. При температурах $\leq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, особенно для ФМК, наблюдается выраженное диффузионно-ассоциативное торможение роста цепей; при $\geq 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в обеих системах усиливаются обрыв и перенос цепи, что снижает выход и вязкость.

С практической точки зрения оптимальные условия синтеза для получения высокомолекулярных, высоковыходных материалов следующие: для ФАК $45\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ при соотношении АА/АК = $7\text{--}8:1$; для ФМК $50\text{--}55\text{ }^{\circ}\text{C}$ при соотношении АА/МК = $7\text{--}8:1$. Ведение процессов в кислой среде, формируемой самими мономерами, позволяет сохранить карбоксильные группы в форме –СООН и тем самым создать предпосылки к реализации мостикового механизма в последующих флокуляционных испытаниях. Эти технологические окна будут использованы далее при отборе образцов для сравнительной оценки флокулирующей активности.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жумаева Г.Ю., Уринбоева М.Х., Абдикамалова А.Б., Эшметов И.Д. Влияние структуры и концентрации неионогенных пав на пенообразование и стабилизацию эмульсий 9(122) сайте <https://7universum.com/ru/tech> 27 мая 2024 года.

2. Жумаева Г.Ю., Абдикамалова А.Б., Эшметов И.Д., Маматалиева С.С., Калбаев А.М. Анионные сополимеры акриламида для флокуляционной очистки воды: синтез, структура и эффективность 9(138) сайте <http://7universum.com/ru/tech> Сентябрь 2025 года.