

СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

© 2010 Е. В. Чурилина¹, Г. В. Шагалов², П. Т. Суханов¹, Я. И. Коренман¹

¹Воронежская государственная технологическая академия, 394036, Россия, г. Воронеж, пр. Революции, 19

²Воронежский государственный университет, 394693, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., 1

Поступила в редакцию: 21.07.2010 г.

Аннотация. Исследованы свойства водных растворов полимеров, полученных радикальной сополимеризацией N-винилкапролактама с N-винил-пирролидоном. Водные растворы сополимеров характеризуются более высокими значениями температур фазового разделения по сравнению с раствором поли-N-винилкапролактама. Двухфазные системы на основе сополимеров применены для извлечения фенолов из водных сред.

Ключевые слова: термочувствительные сополимеры, экстракция, фенолы

ВВЕДЕНИЕ

Водорастворимые поли-N-виниламиды имеют важное значение для медицины, био- и мембранной технологии, а также ряда других областей. Среди них необходимо прежде всего выделить высокомолекулярные соединения на основе N-винилкапролактама (ВК) и N-винилпирролидона (ВП) в связи с их доступностью и наличием ценного для практики комплекса физико-химических, химических, биологических свойств [1, 2].

Спектр свойств гомополимеров можно расширить посредством получения сополимеров. Как показано ранее [3, 4], сополимеризация ВК с представителями различных классов виниловых мономеров позволяет изменить некоторые свойства, характерные для гомополимеров ВК. Это касается прежде всего способности к термоосаждению из водных растворов, комплексообразованию, растворимости в воде и органических соединениях. Так, радикальной сополимеризацией ВК с ВП синтезированы водорастворимые термочувствительные сополимеры в широкой области их составов со значениями характеристической вязкости 0,43—0,62 дл/г (этанол, 20 °С). Полученные сведения указывают на перспективность проведения совместной полимеризации ВК с ВП, что позволит получать водорастворимые полимеры и их растворы с новым комплексом характеристик. Имеющиеся в литературе данные [5] о синтезе сополимеров ВК с ВП рассматривают лишь относительно-

ную реакционную способность сомономеров. Цель данной работы — исследование свойств водных растворов сополимеров ВК с ВП и установление возможности использования продуктов в жидкостной экстракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризацию ВК с ВП проводили при 70 °С в растворе этанола, концентрация инициатора ДАК = $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Содержание сомономеров в смеси изменялось в интервале 0,1—0,9 мол. доли. Перед сополимеризацией смеси многократно замораживали жидким азотом, затем дегазировали. Сополимеры осаждали из растворов гексаном, после чего сушили в вакууме при 55—60 °С.

Состав сополимеров устанавливали ИК-спектроскопически (ИК-Фурье спектрометр Bruker Vertex 70) по соотношению полос поглощения в области 1645 см^{-1} , отвечающих валентным колебаниям C=O группы ВК-звена и 1695 см^{-1} , характерных для C=O группы ВП-звена, расчет проводили с использованием формулы согласно работе [5].

Температуру фазового разделения ($T_{\text{фр}}$) устанавливали турбидиметрически (нефелометр НФМ).

Препараты фенолов очищали известными методами [6] и идентифицировали по температурам плавления или показателям преломления (кресолы).

Для уменьшения растворимости сополимеров в воде и образования самостоятельной органиче-

ской фазы применяли высаливатель — сульфат аммония квалификации х.ч. Введение солей в водную фазу значительно увеличивает коэффициенты распределения и степень извлечения органических веществ [7].

Методика экстракции: в сосуды с пришлифованными пробками помещали 10 см³ раствора фенола с известной концентрацией (10⁻⁴—10⁻⁵ моль/дм³), вводили высаливатель, при необходимости подкисляли до pH ≈ 2—3, добавляли 1 см³ раствора сополимера с концентрацией 2 мас. % и экстрагировали на вибросмесителе до достижения межфазного равновесия (3—5 мин). После расслаивания водно-солевого и водно-органического раствора измеряли соотношение объемов равновесных фаз. В равновесном водном растворе фотометрически определяли концентрацию фенолов. При анализе нитрофенолов отбирали 5 см³ водной фазы, добавляли 1 см³ раствора аммиака с концентрацией 5 мас. %. Через 5 мин измеряли оптическую плотность полученного раствора на фотоколориметре КФК-2МП при λ_{max} для соответствующего нитрофенола относительно контрольного раствора в кюветах с толщиной светопоглощающего слоя 1 см.

Неокрашенные соединения (фенол, 2- и 3-метилфенолы) определяли фотометрически по реакции с 4-аминоантипирином [8]. Отбирали 5 см³ водного раствора, добавляли 0,5 см³ аммонийного буферного раствора, по 0,25 см³ растворов 4-аминоантипирина и персульфата аммония с концентрациями 2 и 8 мас. % соответственно. Через 10 мин измеряли оптическую плотность раствора при λ = 490 нм.

Эффективность экстракции фенолов оценивали по коэффициентам распределения D:

$$D = c_o / c_v,$$

где c_o и c_v — равновесные концентрации распределяемого соединения в органической и водной фазах, моль/дм³. Рассчитывали также степень извлечения фенолов (R %):

$$R = \frac{D}{D + r} \cdot 100,$$

где r — соотношение объемов равновесных водно-солевой и водно-органической фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Способность поли-N-винилкапролактама (ПВК) к выделению из водных растворов в отдельную фазу при невысоких температурах (32—37 °С) является одним их важнейших

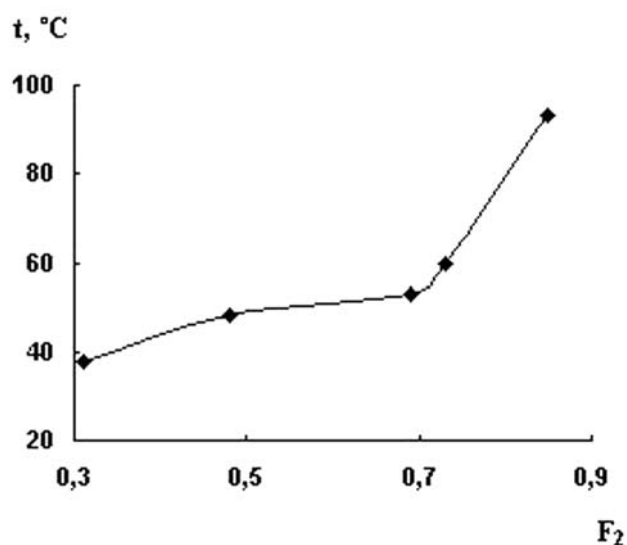


Рис. 1. Зависимость температуры фазового разделения водных растворов сополимеров ВК-ВП от мольного соотношения звеньев N-винилпирролидона (F₂)

свойств этого высокомолекулярного соединения, определяющего во многих случаях области его применения. Температура фазового разделения (T_{фр}) зависит от ряда факторов. В случае сополимеров величина T_{фр} определяется составом и строением сомономера, образующего с ВК полимер [9, 10]. Учитывая это, исследована зависимость T_{фр} водных растворов сополимеров от мольного соотношения звеньев сомономеров. Как следует из рис. 1, с увеличением содержания звеньев N-винилпирролидона в сополимерах повышается T_{фр}. Такое изменение T_{фр} может объяснено с учетом представлений о полимер-гидратном комплексе ПВК [2]. Увеличение значений температур для водных растворов сополимеров по сравнению с ПВК связано с тем, что введение в макромолекулу звеньев гидрофильного ВП приводит по сравнению с ПВК к изменению структуры полимер-гидратного комплекса, состояние которого определяется гидрофильно-гидрофобным балансом заместителей боковой цепи полимера. В случае сополимеров в структуру полимер-гидратного комплекса входят наряду со звеньями ВК также звенья ВП, содержащие дополнительные для комплексообразования карбонильные группы. Они способны образовывать водородные связи с протонами молекул воды, находящейся в первом гидратном слое. Введение гидрофильных звеньев ВП, образующих водородные связи с молекулами воды вблизи цепи, сопровождается «втягиванием» дополнительных молекул H₂O, вследствие их взаимодействия также с H₂O из

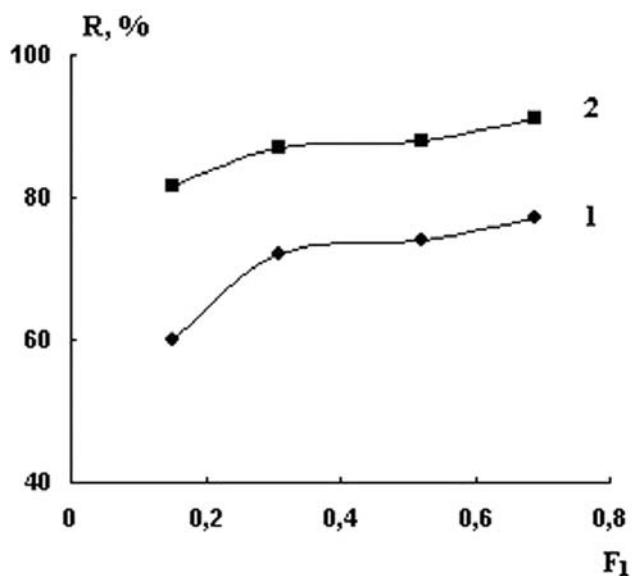


Рис. 2. Зависимость степени извлечения фенола (1) и о-крезола (2) от состава сополимера ВК (F_1) с ВП

объема. За счет этого происходит увеличение числа молекул воды вблизи цепи. Вследствие этого требуется более высокая температура ($T_{\text{фр}} > 37\text{ }^\circ\text{C}$) для разрушения неполярных взаимодействий между кольцами и вытеснения молекул воды. Данные о характере изменения $T_{\text{фр}}$ водных растворов в зависимости от состава сополимера коррелируют с результатами, полученными для сополимеров ВК с гидрофильными и проявляющими высокую комплексообразующую способность 1-винилимидазолом и 1-винил-2-метил-имидазолом [4].

Другим важным свойством поли-N-винилпирролидона (ПВП) и ПВК является способность к комплексообразованию с молекулами самого различного строения, в том числе с фенолами [2]. Фенольные соединения являются распространенными загрязнителями природных и сточных вод производства лаков, красок, фармацевтических препаратов [11]. Для извлечения фенолов из водных сред нами применена жидкостная экстракция полимерами — ПВП и ПВК [12]. Для оценки влияния каждого сомономера на экстракционные равновесия изучено распределение фенолов в системах на основе продуктов совместной полимеризации ВК с ВП.

С увеличением доли ВК в сополимере степень извлечения фенола и крезола повышается (рис. 2). Капролактамовые циклы по сравнению с пирролидоновыми характеризуются более высокими комплексообразующими свойствами.

Таблица 1. Экстракционные характеристики фенолов в системах с сополимером ВК (0,69 мол. доли) — ВП; $r=10$; $n=3$; $P=0,95$

Фенолы	R, %	D
фенол	77	37±2
о-крезол	91	102±3
м-крезол	91	106±4
п-нитрофенол	92	115±4
2,4-динитрофенол	96	270±15
2,4,6-тринитрофенол	94	143±7

Коэффициенты распределения и степень извлечения фенольных соединений зависят от их строения: положения и характера заместителя в ароматическом кольце, количества заместителей (табл. 1). Наличие заместителей в молекуле фенола, как электронодонорных (CH_3 -группа), так и электроноакцепторных (NO_2 -группа) независимо от их положения относительно фенольного гидроксильного, позволяет повысить коэффициенты распределения этих соединений по сравнению с соответствующими величинами для незамещенного фенола. Эти данные коррелируют с результатами, полученными в системах содержащих гомополимеры [12].

Таким образом, радикальная сополимеризация ВК с ВП позволяет получать термоосаждаемые водорастворимые полимеры, которые могут быть применимы для извлечения фенольных соединений из водных сред.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров М.: Наука, 1970. 150 с.
2. Кириш Ю. Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998. 254 с.
3. Чурилина Е. В. Радикальная сополимеризация N-винилкапролактама с N-винилазолами и свойства водных растворов полимеров: Автореф. дис. ... канд. хим. наук / Е. В. Чурилина. М., 2004. 24 с.
4. Шаталов Г. В., Чурилина Е. В., Кузнецов В. А. и др. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2007. Т.49. № 3, С. 542—547.
5. Скорикова Е. Е., Карапутадзе Т. М., Овсян А. М. и др. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 1985. Т. 27. № 11, С. 869—871.

6. Губен-Вейль И. Методы органической химии. Т. 2. М.: Химия. 1967. 1032 с.

7. Соловкин А. С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М.: Атомиздат. 1969. 124 с.

8. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия. 1984. 448 с.

9. Пашкин И. И., Кириш Ю. Э., Зубов В. П. и др. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1993. Т. 35. № 5, С. 481—484.

10. Кузнецова О. А., Кириш Ю. Э., Пашкин И. И. и др. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2000. Т. 42. № 2, С. 207—212.

11. Гигиенические нормативы химических веществ в окружающей среде / В. В. Семенова, Г. И. Чернова, А. В. Москвин и др. — СПб.: АНО НПО Профессионал. 2005. 764 с.

12. Чурилина Е. В., Суханов П. Т., Коренман Я. И. и др. // Хим. Технология. 2009. № 10. С. 591—595.

Чурилина Елена Васильевна — к.х.н., доцент кафедры органической химии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 553611, e-mail: cdv2311@yandex.ru

Шаталов Геннадий Валентинович — д.х.н., заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидов Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208956

Коренман Яков Израильевич — д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 550762, e-mail: korenman@vgta.vrn.ru

Суханов Павел Тихонович — д.х.н., декан факультета экологии и химической технологии, профессор кафедры аналитической химии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 553558, e-mail: pavel.suhanov@mail.ru

Churilina Elena V. — PhD (chemistry), the senior lecturer of chair of organic chemistry, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 553611, e-mail: cdv2311@yandex.ru

Shatalov Gennady V. — grand PhD (chemistry), managing chair of high-molecular compounds and colloid, Voronezh State University; tel.: (4732) 20856

Korenman Jacov I. — grand PhD (chemistry), the professor of chair of analytical chemistry, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 550762, e-mail: korenman@vgta.vrn.ru

Sukhanov Pavel T. — grand PhD (chemistry), the dean of faculty of ecology and chemical technology, the professor of chair of analytical chemistry, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 553558, e-mail: pavel.suhanov@mail.ru