



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 34203
C08F 220/56 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2018/0488.1

(22) 10.07.2018

(45) 05.03.2020, бюл. №9

(72) Абдиев Калдибек Жамшаевич; Орынбаев Бауржан Ертаевич; Токтарбай Жексенбек

(73) Некоммерческое акционерное общество "Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева"

(56) KZ 17755 A, 15.09.2006

KZ 13148 A, 16.06.2003

KZ 17756 A, 15.09.2006

KZ 27161 B, 16.11.2015

(54) **СОПОЛИМЕР 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С АЛЛИЛАМИНОМ С ФЛОКУЛИРУЮЩИМ ДЕЙСТВИЕМ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ**

(57) Изобретение относится к области экологии, и в частности синтезу полимерных соединений, обладающих флокулирующим действием, содержащих сульфогруппы.

Получение сополимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (Н-АМС) с

аллиламином (АА) путем внесения в ампулу Н-АМС и АА в водных растворах. Соотношение растворитель:мономеры=50:50об.%. Мольное соотношение мономеров [Н-АМС]:[АА]=60:40. После этого в ампулу вносят гидросульфит натрия (ГСН) (0,017% от массы мономеров) и пересульфат аммония (ПСА) (0,033% от массы мономеров). Полученный водный раствор продувают аргоном в течение 20 минут и запаивают. Затем ампулу помещают в термостат с температурой 70°C и нагревают в течение 3 часов. Полученный сополимер выделяют из водных растворов, переосаждают и несколько раз промывают диоксаном, затем промывают ацетоном и сушат в вакууме при температуре 40°C до постоянной массы.

Техническим результатом данного способа является получение сополимера на основе производного акриламидосульфокислоты с высоким флокулирующим действием, с помощью реакции радикальной сополимеризации.

(19) KZ (13) B (11) 34203

Изобретение относится к области экологии, и в частности синтезу полимерных соединений, обладающих флокулирующим действием, содержащих сульфогруппы. Предлагаемое вещество может быть использовано в области очистки промышленных сточных вод и гидрозолей от взвешенных частиц.

Изобретение может быть использовано в области получения водорастворимых полиэлектролитов, содержащих сульфогруппы.

Известен сополимер [А.с. СССР 1509360. Опубликовано 23.09.1989. Бюл. № 35. МПК C08F 220/56, C09K 3/16] 2-акриламидо-4-метилпентансульфокислоты с метакриловой кислотой, который используется в качестве антистатических покрытий. Для получения сополимера в реакционную емкость загружают рассчитанные количества этилового спирта, 2-акриламидо-4-метилпентансульфокислоты и метакриловую кислоту. Затем в колбу вносят азоизобутиро-нитрил (АИБН) (1% от массы мономеров). Содержимое колбы термостатируют в течение 6ч при 70±5°C. Полученный сополимер осаждают 4-кратным избытком диэтилового эфира, высушивают до постоянной массы. Выход сополимера 96 %.

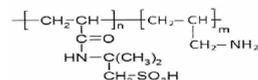
Недостатком данного способа является то, что с помощью этого способа получают сополимер, обладающий термической стойкостью и антистатическими свойствами, а не флокулирующими действиями.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению является способ получения флокулянта - сополимера 2-акриламидо-2-метилпропан-сульфоната натрия с акрилатом натрия [В.Ф. Куренков, А.В. Куренков, Ф.И. Лобанов. Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2009, том 51, № 8. с. 1554-1558], который применяется в качестве флокулянта для очистки сточных вод. Для получения сополимера в реакционную емкость загружают рассчитанные количества раствора акрилата натрия (Na-АК) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфонової кислоты и заливают дистиллированной водой. Затем с помощью раствора NaOH доводят pH до 9. Раствор помещают в стеклянный сосуд, дном которого является мелкопористый фильтр Шотта, и барботируют аргоном в течение 10 мин. Затем добавляют инициатор - персульфат калия (количество 5×10^{-4} моль/л) - и с помощью шприца заливают в бюкс с пришлифованной пробкой. Далее бюкс погружают в термостат с температурой 60°C и нагревают в течение 1-2 часов. Сополимеризацию мономеров проводят в 20%-ных водных растворах. После сополимеризации сополимеры выделяют из водных растворов в большой избыток ацетона, промывают ацетоном и сушат в вакууме при 50°C до постоянной массы. Выход сополимеров составляет 60-82% в зависимости от содержания Na-АК в исходной мономерной смеси.

Полученный сополимер обладает недостаточно высоким флокулирующим действием для его широкого применения в промышленной очистке сточных вод.

Технической задачей данного способа является синтез сополимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфонової кислоты (Н-АМС) с аллиламином (АА), обладающий флокулирующими действиями.

Техническим результатом данного способа является получение сополимера на основе производного акриламидосульфокислоты с высокими флокулирующими свойствами, за счет радикальной сополимеризации:



Предлагаемый способ получения сополимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфонової кислоты с аллиламином осуществляют следующим образом.

В ампулу вносят Н-АМС и АА в водных растворах. Соотношение растворитель:мономер = 50:50 об. %. Мольное соотношение мономеров [Н-АМС]:[АА]=60:40. После этого в ампулу вносят гидросульфит натрия (ГСН) (0,017% от массы мономеров) и персульфат аммония (ПСА) (0,033% от массы мономеров).

Полученный водный раствор продувают аргоном в течение 20 минут и запаивают. Затем ампулу помещают в термостат с температурой 70°C и нагревают в течение 3 часов. Полученный сополимер выделяют из водных растворов, пересаждают и несколько раз промывают диоксаном и сушат в вакууме при температуре 40°C до постоянной массы.

Полученный сополимер - аморфный порошок белого цвета с желтым оттенком, растворим в воде. Мольное соотношение мономеров в полученном сополимере, определенное потенциометрическим титрованием, составило [Н-АМС]:[АА]=80:20.

Для синтеза сополимеров использовали 2-акриламидо-2-метилпропан-сульфонової кислоту (степень чистоты не менее 99 мас. %) и аллиламин (степень чистоты не менее 98 мас. %) продукции фирмы «Sigma-Aldrich».

Состав сополимеров Н-АМС-АА определяли методом ИК- и ЯМР-спектроскопии. На ИК-спектрах сополимеров присутствуют полосы поглощения при 3542 см^{-1} и 3373 см^{-1} , характерные для свободной NH-группы вторичного амида, а также NH₂-группы первичного амида. В области 1626 см^{-1} обнаруживается полоса поглощения, характерная для карбонильной группы C=O. При частоте 1038 см^{-1}

также обнаруживается полоса поглощения, обусловленная симметричными валентными колебаниями группы SO₂. Полученные спектры подтверждают образование сополимера.

В ¹H ЯМР спектре сополимера Н-АМС-АА обнаружен сигнал при 3.57 м.д., соответствующий метиленовым протонам, связанными непосредственно с сульфогруппой в мономерном звене Н-АМС и дублетный сигнал при 3.42-3.43 м.д., который ответственный за метиленовую группу мономерного звена АА. Анализ ¹H-ЯМР-спектра показал, что сополимер Н-АМС-АА,

полученный из смеси исходных мономеров 60:40 мол. %, имеет мольный состав 86:14 мол. %. Однако в его состав входит небольшая часть незаполимеризовавшихся мономеров АА, которые связаны с сульфоновыми группами Н-АМС сополимера, по всей видимости, по кислотно-основному (электростатическому) механизму.

Выход сополимера колеблется от 65 до 85% в зависимости от содержания Н-АМС в исходной мономерной смеси.

Для определения флокулирующих свойств сополимеров Н-АМС-АА в качестве модельной системы была выбран 0,08 мас. % гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$, приготовленный по известной методике. Исследование показало, что наиболее эффективным флокулянт для очистки сточных вод от коллоидных частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ является сополимер с мольным составом Н-АМС:АА=52:48. Расход флокулянта составляет 15÷20 мг/л гидрозоля. Степень очистки воды составляет 98 мас. %.

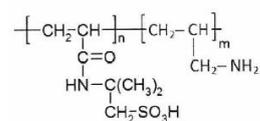
При этом следует отметить, что на флокулирующее свойство сополимера Н-АМС-АА существенное влияние оказывает рН среды. Увеличение рН среды от 5,6 до 10 приводит к значительному росту флокулирующей способности макромолекул сополимера Н-АМС-АА и благодаря этому в 2 раза ускоряется процесс флокуляции (увеличивается скорость осаждения) коллоидных частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Высокое флокулирующее действие сополимера Н-АМС-АА можно объяснить дифильным строением его макромолекул, т.е. присутствием в составе сополимера одновременно гидрофильного (Н-АМС) и гидрофобного (АА) мономеров в оптимальных соотношениях.

Сульфатные группы обеспечивают электростатическую адсорбцию макромолекул полиэлектrolита на поверхности частиц по мостичному механизму, а гидрофобные группы - компактизацию адсорбированных на поверхности макромолекул. Благодаря этому процессу несколько частиц суспензии (или гидрозоля) объединяются в одну большую, масса которой значительно превосходит массу отдельных мелких частиц, что приводит к увеличению скорости их оседания.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Сополимер 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты с аллиламином общей формулы:



где $n+m=(60\div 40)$

2. Способ получения сополимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты с аллиламином, включающий проведение реакции сополимеризации производного акриламидосульфокислоты с другим мономером при нагревании, *отличающийся* тем, что в качестве производного акриламидосульфокислоты в реакции сополимеризации используют 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту, а в качестве второго мономера используют аллиламин.