



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 34204
C08F 220/56 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2018/0614.1

(22) 05.09.2018

(45) 05.03.2020, бюл. №9

(72) Абдиев Калдибек Жамшаевич; Орынбаев Бауржан Ертаевич; Сейткалиева Нургуль Жарылкагановна; Тоқтарбай Жексенбек; Журсумбаева Мариямкуль Буркановна

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

(56) WO2006072294A1, 13.07.2006

RU 2632886 C 2, 11.10.2017

CN105385433A, 09.03.2016

RU2195464C1, 27.12.2002

(54) **СОПОЛИМЕР N-[(3-ДИМЕТИЛАМИНО)ПРОПИЛ]МЕТАКРИЛАМИДА С N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДОМ**

(57) Изобретение относится к области переработки полезных ископаемых, и в частности синтезу полимерных соединений, обладающих флокулирующим действием, содержащих метакриламидные и аллильные группы.

Получение сополимера N-[(3-диметиламино)пропил]метакриламида (ДМАПМА) с N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридом (ДМДААХ) путем внесения в ампулу ДМАПМА и ДМДААХ в водных растворах. Соотношение растворитель:мономер = 30:70 об. %. Мольное соотношение мономеров [ДМАПМА]:[ДМДААХ] = (60÷40) : (50÷50) : (40÷60). После этого в ампулу вносят персульфат аммония (ПСА) (0,5% от массы мономеров). Полученный водный раствор продувают аргоном в течение 15 минут и запаивают. Затем ампулу помещают в термостат с температурой 70°C и нагревают в течение 3 часов. Полученный сополимер выделяют из водного раствора, переосаждают и несколько раз промывают ацетоном и сушат в вакууме при температуре 40°C до постоянной массы.

Техническим результатом данного способа является получение сополимера на основе метакриламидных и аллильных мономеров с высокими флокулирующими свойствами.

(19) KZ (13) B (11) 34204

Изобретение относится к области переработки полезных ископаемых, и в частности синтезу полимерных соединений, обладающих флокулирующим действием, содержащих метакриламидные и аллильные группы.

Предлагаемое вещество может быть использовано в качестве катионного флокулянта для ускорения процессов сгущения и фильтрации суспензий, очистки промышленных оборотных и сточных вод.

Полимер, обладающий флокулирующим действием, получают сополимеризацией N-[(3-диметиламино)пропил]метакриламида (ДМАПМА) с N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридом (ДМДААХ) в присутствии инициатора.

Изобретение может быть использовано в области синтеза водорастворимых полиэлектролитов, содержащих метакриламидные и аллильные группы.

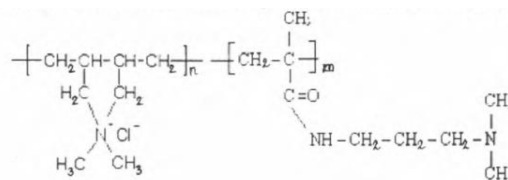
Известен сополимер [№ RU 0002481099. Опубликовано 10.05.2013г. № 216.012.3САС] N-[(3-диметиламино)пропил]метакриламида с 1-винилимидазолом, который используется в косметических препаратах для волос, прежде всего в качестве кондиционирующего средства в шампунях.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению является сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с акриламидом [Каля-зина О.В. Особенности радикальной сополимеризации поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с виниловыми и аллиловыми мономерами. Автореферат диссертации кандидата химических наук. Москва, 2007.], который обладает флокулирующей способностью. Синтез сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (ДМДААХ) с акриламидом (АА) проводят в два этапа. Сначала радикальной полимеризацией ДМДААХ при 60°C в водной среде без доступа кислорода получают гомополимер - поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ). Инициатор - персульфат аммония (1×10^{-3} моль/л). Продолжительность полимеризации - 7 час. После этого проводят сополимеризацию ПДМДААХ с АА в водной среде при различных соотношениях сомономеров (от 10:90 до 90:10) в вакуумированных запаянных ампулах в отсутствие кислорода. При этом суммарная концентрация сомономеров в реакционной смеси составляет 0,7 моль/л. Концентрация инициатора (пероксид водорода, H_2O_2) - 0,5% (0,147 моль/л). Температура реакции - 40°C. Продолжительность реакции - 1,5÷2 часа. После окончания реакции содержимое в ампулах переносят в сухой охлажденный ацетон, при котором сополимер выделяется в виде белого осадка. Далее продукт дважды промывают сухим ацетоном. Выход сополимера колеблется от 47 до 86% в зависимости от состава исходной мономерной смеси.

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

Технической задачей данного способа является определение оптимальных условий реакции сополимеризации N-[(3-диметиламино)пропил]метакриламида с N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридом, обладающий флокулирующим действием.

Техническим результатом данного способа является получение сополимера на основе метакриламидных и аллильных мономеров с высокими флокулирующими свойствами.



Предлагаемый способ получения сополимера N,N-[(3-диметиламино)пропил] метакриламида с N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридом осуществляют следующим образом.

В ампулу вносят ДМАПМА и ДМДААХ в водных растворах. Соотношение растворитель:мономер = 30:70 об. %. После этого в ампулу вносят персульфат аммония (ПСА) (0,5% от массы мономеров).

Полученный водный раствор продувают аргоном в течение 15 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 ацетоном и сушат в вакууме при температуре 40°C до постоянной массы.

Состав и структуру синтезированных сополимеров определяли с помощью ИК-спектроскопии, элементного анализа на Н, С и N и потенциометрического титрования водного раствора сополимера раствором $AgNO_3$.

Для синтеза сополимеров использовали ДМАПМА производства «Sigma-Aldrich» (степень чистоты не менее 99 мас. %) и ДМДААХ в виде 65 мас. % водного раствора, который также является продуктом фирмы «Sigma-Aldrich».

Пример 1.

В ампулу вносят ДМАПМА и ДМДААХ в водных растворах. Соотношение растворитель:мономер = 30:70 об. %. Мольное соотношение мономеров в смеси [ДМАПМА]:[ДМДААХ] = 50:50. После этого в ампулу вносят персульфат аммония (ПСА) (0,5% от массы мономеров).

Полученный водный раствор продувают аргоном в течение 15 минут и запаивают. Затем ампулу помещают в термостат с температурой 70°C и нагревают в течение 3 часов. Полученный сополимер переосаждают из водного раствора и несколько раз промывают ацетоном и сушат в вакууме при температуре 40°C до постоянной массы.

Полученный сополимер - аморфный порошок коричневого цвета растворяется в воде. Мольное соотношение мономеров в полученном сополимере,

определенное методами элементного анализа на Н, С и N и потенциометрического титрования раствора сополимера раствором AgNO_3 , составило [ДМАПМА]:[ДМДААХ] = 55:45%. Выход сополимера - 65 мас. %.

Синтезированный сополимер ДМАПМА-ДМДААХ был испытан в лабораторных условиях в качестве флокулянта для осаждения дисперсных частиц 0,5 мас. % суспензии бентонитной глины Таганского месторождения (Восточный Казахстан). Диаметр частиц суспензии, определенный методом БЭТ - не более 0,01 мм. Результаты испытания показали, что при добавлении сополимера интенсивная флокуляция частиц в суспензии происходит при концентрации флокулянта 130 мг/л суспензии. При этом степень очистки суспензии составляет 95 мас. %.

Пример 2.

В ампулу вносят ДМАПМА и ДМДААХ в водных растворах. Соотношение растворитель: мономеры = 30:70 об. %. Мольное соотношение мономеров в смеси [ДМАПМА]:[ДМДААХ] = 40:60. После этого в ампулу вносят персульфат аммония (ПСА) (0,5% от массы мономеров).

Полученный водный раствор продувают аргоном в течение 15 минут и запаивают. Затем ампулу помещают в термостат с температурой 70°C и нагревают в течение 3 часов. Полученный сополимер пересаждают из водного раствора и несколько раз промывают ацетоном и сушат в вакууме при температуре 40°C до постоянной массы.

Полученный сополимер - аморфный порошок коричневого цвета растворяется в воде. Мольное соотношение мономеров в полученном сополимере, определенное методами элементного анализа на Н, С и N и потенциометрического титрования раствора сополимера раствором AgNO_3 , составило [ДМАПМА]: [ДМДААХ] = 41:59 %. Выход сополимера составил 60 мас. %.

Синтезированный сополимер ДМАПМА-ДМДААХ был испытан в лабораторных условиях в качестве флокулянта для осаждения дисперсных частиц 0,5 мас. % суспензии бентонитной глины Таганского месторождения (Восточный Казахстан). Диаметр частиц суспензии, определенный методом БЭТ - не более 0,01 мм. Результаты испытания показали, что при добавлении сополимера интенсивная флокуляция частиц в суспензии происходит при концентрации флокулянта 150 мг/л мас. %. При этом степень очистки суспензии составляет 93 мас. %.

Пример 3.

В ампулу вносят ДМАПМА и ДМДААХ в водных растворах. Соотношение растворитель: мономеры = 30:70 об. %. Мольное соотношение мономеров в смеси [ДМАПМА]:[ДМДААХ] = 60:40. После этого в ампулу вносят персульфат аммония (ПСА) (0,5% от массы мономеров).

Полученный водный раствор продувают аргоном в течение 15 минут и запаивают. Затем ампулу помещают в термостат с температурой 70°C

и нагревают в течение 3 часов. Полученный сополимер пересаждают из водного раствора и несколько раз промывают ацетоном 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 методами элементного анализа на Н, С и N и потенциометрического титрования раствора сополимера раствором AgNO_3 , составило [ДМАПМА]:[ДМДААХ] = 61:39 %. Выход сополимера составил 69 мас. %.

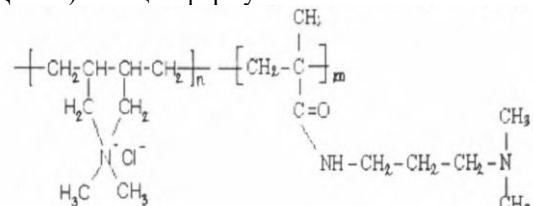
Синтезированный сополимер ДМАПМА-ДМДААХ был испытан в лабораторных условиях в качестве флокулянта для осаждения дисперсных частиц 0,5 мас. % суспензии бентонитной глины Таганского месторождения (Восточный Казахстан). Диаметр частиц суспензии, определенный методом БЭТ - не более 0,01 мм. Результаты испытания показали, что при добавлении сополимера интенсивная флокуляция частиц в суспензии происходит при концентрации флокулянта 110 мг/л мас. %. При этом степень очистки суспензии составляет 98 мас. %.

Высокое флокулирующее действие синтезированных сополимеров ДМАПМА:ДМДААХ можно объяснить дифильным строением их макромолекул, т.е. присутствием в составе сополимеров одновременно гидрофильного (ДМДААХ) и гидрофобного (ДМАПМА) мономеров в оптимальных соотношениях.

При добавлении сополимера в суспензию его гидрофильные (четвертичные аммониевые) группы обеспечивают электростатическую адсорбцию макромолекул полиэлектролита (флокулянта) на поверхности частиц по мостичному механизму, а гидрофобные группы - компактизацию адсорбированных на поверхности макромолекул флокулянта. Благодаря этому процессу несколько частиц суспензии объединяются в одну большую, масса которой значительно больше массы отдельных дисперсных частиц, что приводит к увеличению скорости их оседания.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Сополимер N -(3-диметиламино)пропил]метакриламида (ДМАПМА), N,N-диметил-N,N[-диаллиламмоний хлоридом (ДМДААХ) с общей формулой:



где $n:m = (60 \div 40):(40 \div 60)$, обладающий флокулирующим действием.

Верстка Э. Жетписбаева
Корректор Г. Косанова