

Сонымен, жұмыста МЦ мен ПАҚ интерполимерлі комплекстүзілу үрдістерінің заңдылықтары турбидиметрия әдісімен зерттелді. Әрекеттесуші полимерлердің ММ мен концентрациялары ИПК түзілуіне айтарлықтай әсер ететіні анықталды. Неғұрлым полимерлердің ММ мен концентрациясы жоғары болған сайын жүйедегі ИПК түзілуі артатыны көрсетілді. Бастапқы компоненттердің кез келген қатынастарында және молекулалық массаларында концентрациясы 0.1 негіз-моль/л ерітінділері үшін комплекс түзілудің дағдарыстық рН мәні $pH=3,0$ сәйкес келетіні анықталған.

Әдебиет

1. Плиско Е.А. Свойства эфиров целлюлозы // ЖОХ.- 1958.-Т. 28.- Вып.12.-С. 3214-3221
2. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. Interpolymer Complexes of Water – Soluble Nonionic Polysaccharides with Polycarboxylic Acids and Their Applications // Macromol. Biosci.- 2003.- V.3.- P.283-295
3. Куценко Л.И., Сантурян Ю.Г., Каретникова Е.Б. Исследование бикомпонентной системы метилцеллюлоза - поливинилпирролидон в растворе и твердом состоянии. // ЖПХ.- 2007.- Т. 80.- Вып.5. - С. 792-797
4. Петропавловский Г.А., Крунчак М.М., Васильева Г.Г. Интерполимерные реакции с участием эфиров целлюлозы // Cellulose Chem. a. Technol.- 1972.- V. 6.- N.2.- P.135-144

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И КОНЦЕНТРАЦИЙ НА ОБРАЗОВАНИЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Ж.А. Нурпенсова, Р.А. Мангазбаева

В данной работе были изучены закономерности процессов образования интерполимерных комплексов в системе метилцеллюлозы и полиакриловой кислоты методом турбидиметрии. Показано, что повышение молекулярной массы и концентрации полимеров способствует эффективному образованию интерполимерных комплексов.

INVESTIGATION OF INTERPOLYMER COMPLEXES BASED ON METHYLCELLULOSE AND POLYACRYLIC ACID

Zh.A. Nurpeysova, R.A. Mangazbayeva

In the given work the patterns of formation interpolymer complexes in the methylcellulose and polyacrylic acid system were studied by turbidimetry. It is shown that the increase in molecular weight and concentration of polymers promotes efficient formation of interpolymer complexes.

УДК 544.7

УСТОЙЧИВОСТЬ ЭМУЛЬСИЙ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ И НЕИОННОГО ПАВ ОП-10

К.И. Омарова, А.О. Адильбекова, К.Б. Мусабеков, А. Сатмбекова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

Изучены устойчивости прямых и обратных эмульсий в присутствии поликомплексов полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот и неионного ПАВ ОП-10. Кроме того, рассмотрены закономерности моющего действия указанных поликомплексов на нефтяные подложки, нанесенные на твердые поверхности различной природы. Полученные результаты позволяют обосновать механизм вытеснения неполярных жидкостей из капиллярно-пористых систем.

В настоящее время для регулирования процессов на различных границах раздела фаз успешно применяются композиционные системы типа полимер-полимер или полимер-ПАВ. Так для практики важны процессы пропитки пожароопасного сырья (уголь, фрезерный торф и т.д.) водными растворами для усиления их смачиваемости. Также стоит проблема увеличения вытеснения неполярных жидкостей из пористых систем (например, вытеснение остаточной нефти водой из нефтеносных пластов).

Ранее были установлены достаточно высокие скорости пропитки гидрофобных систем и вытеснения неполярных жидкостей из капиллярно-пористых систем водными растворами

поликомплексов на основе полиэлектролитов и неионных ПАВ [1-3]. Сделано предположение, что одним из механизмов вытеснения является поверхностная диффузия макромолекул поликомплекса по поверхности капилляра под нефтью (моющее действие), возможность диспергирования, а также деэмульгирования нефти.

Целью нашей работы было изучение устойчивости прямых и обратных эмульсий в присутствии поликомплексов полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот и неионного ПАВ ОП-10. А также закономерности моющего действия указанных поликомплексов на нефтяные подложки, нанесенные на твердые поверхности различной природы. Полученные результаты позволят обосновать механизм вытеснения неполярных жидкостей из капиллярно-пористых систем.

Комплексообразование в системе поликислота (ПАК, ПМАК)- ОП-10 происходит в результате образования водородных связей между карбоксильными группами поликислот и атомами кислорода оксиэтиленовых групп ОП-10. При введении ОП-10 в водные растворы поликислот наблюдается снижение вязкости растворов, что свидетельствует о компактизации макромолекулярных цепей поликислот в результате гидрофобных взаимодействий и образования гидрофобизированного поликомплекса. Минимальные значения вязкости в системе ОП-10/ПАК достигаются в области $n=0.05-0.1$, а для ПМАК при $n=0.1-0.2$ (n -относительная концентрация ПАВ в смеси, $n=[\text{ПАВ}]/[\text{ПЭ}]$). Более высокие значения n для ПМАК связаны с наличием локальных компактных структур в макромолекуле ПМАК, что снижает число карбоксильных групп доступных для комплексообразования [4,5]. Указанный факт отражается на свойствах поликомплексов ОП-10/ПМАК на различных границах раздела фаз.

Поликислоты в присутствии ОП-10 проявляют высокую поверхностную активность. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов поликомплексов представлены на рисунке 1.

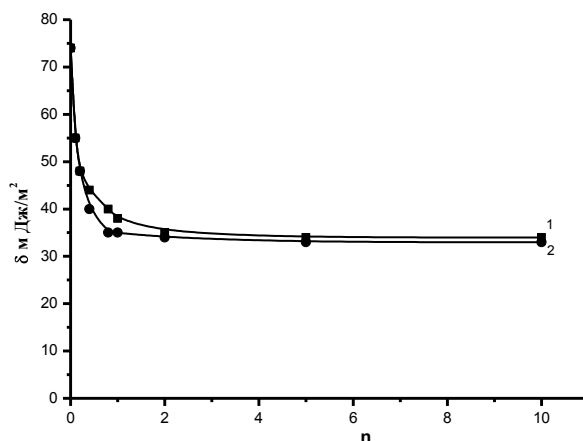


Рисунок 1. Изотерма поверхностного натяжения водных растворов поликомплекса ПАК(ПМАК) - ОП-10.
1 – ПАК-ОП-10, 2 – ПМАК-ОП-10

Вклад в понижение поверхностного натяжения на границе вода/воздух вносят не только несвязанные молекулы ОП-10, но и полиэлектролитные комплексы ОП-10. Так, кривые σ - c для системы ОП-10/ПАК, степень связывания которой с ОП-10 выше [6], чем для ПМАК, расположены выше кривых для ПМАК. Данное предположение подтверждает и большее понижение поверхностного натяжения в случае поликомплексов.

Поликомплексы на основе поликислот и ОП-10 проявляют достаточно высокую поверхностную активность на границе вода/масло (толуол) – рисунок 2.

На границе раздела вода/толуол большая поверхностная активность наблюдается для системы ПМАК-ОП-10. Такое действие данного комплекса можно объяснить следующим образом. Введение ОП-10 в растворы поликислот можно рассматривать как оксиэтилирование макромолекулы. В области низких $n \ll 1$ макромолекулы взаимодействуют с отдельными молекулами ПАВ, при возрастании $n > 1$, (при высокой относительной концентрации ОП-10) концентрация ОП-10 превышает ККМ и в смеси количество мицеллярной фазы преобладает. При таких условиях термодинамически более выгодным является образование комплексов между полиэлектролитом и мицеллами ПАВ [7]. Структура такого комплекса может быть изображена схемой, представленной в работе [8]. При

взаимодействии макромолекул с мицеллами ПАВ образующийся поликомплекс сильно гидрофилизирован и будет стремиться в объем водной фазы. Однако ПМАК в результате конформационных изменений проявляет меньшую степень связывания ПАВ и соответственно его поликомплекс будет менее гидрофилизирован, что облегчает его выход на границу раздела фаз и дифференциацию по полярности.

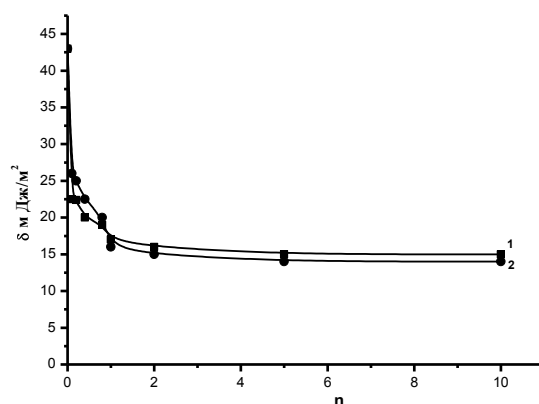


Рисунок 2. Изотерма поверхностного натяжения поликомплексов ПАК(ПМАК) - ОП-10 на границе раздела вода-толуол. 1 – ПАК-ОП-10, 2 – ПМАК-ОП-10.

Изменение межфазного натяжения будет, по-видимому, определяться не только адсорбцией поликомплекса, но и адсорбцией молекул ОП-10, концентрация которых в мицеллярной области будет постоянной и величина межфазного натяжения также достигает постоянного значения. Этот эффект будет сильнее проявляться с ростом n .

Гидрофилизированность поликомплексов ОП-10 приводит к распределению их в объеме водной фазы, особенно в области высоких $n > 0.8-1.0$. Поэтому и наблюдается снижение величины адсорбции поликомплекса на границе раздела вода/масло (рисунок 3).

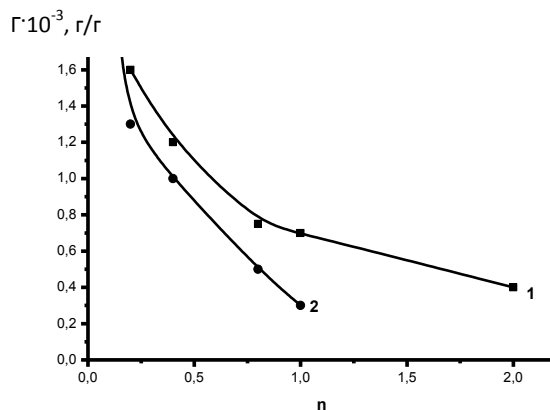


Рисунок 3. Изотермы адсорбции поликомплесов ПМАК-ОП-10 (кривая 1), ПАК-ОП-10 (кривая 2).

В то же время адсорбция более гидрофобных поликомплексов ПМАК-ОП-10 выше адсорбции комплексов ПАК-ОП-10.

Как отмечали выше, для водных растворов исследуемых поликомплексов были установлены высокие скорости вытеснения неполярных жидкостей (гексан, 50 и 70% растворы нефти в керосине) из пористых систем при $n > 2$ (5-10). Основным предполагаемым механизмом вытеснения является моющее и деэмульгирующее действие поликомплексов на нефть. Для подтверждения данного механизма была изучена устойчивость прямых и обратных эмульсий на основе толуола и воды, а также нефтяных эмульсий. Зависимость времени полного расслоения различных типов эмульсий от относительной концентрации ОП-10 приведены на рисунке 4.

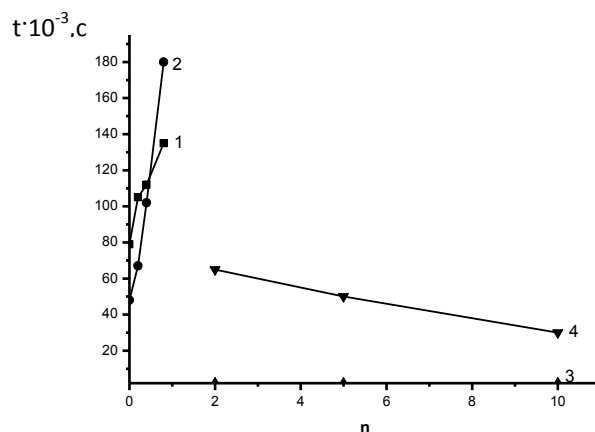


Рисунок 4. Зависимость времени жизни различных типов эмульсий от относительной концентрации ОП-10.

1 – ПЭК (прямая эмульсия), 2 – ПМАК (прямая эмульсия), 3 – ПЭК (обратная эмульсия), 4 – ПМАК (обратная эмульсия).

Время жизни прямых эмульсий на основе толуола и воды (концентрация дисперсной фазы – толуола 30%) резко возрастает с увеличением n и при $n > 1$ эмульсии становятся безгранично устойчивыми (время наблюдения 10-12 дней).

В случае обратных эмульсий на основе толуола и воды (дисперсная фаза вода – 30%) при малых n (0.05- 0.5) длительное время сохраняют устойчивость (время наблюдения 7 дней). Быстрое расслоение эмульсии наблюдается в присутствии комплекса ПЭК-ОП-10 при $n > 0.8$.

Обычно при высокой концентрации устойчивость эмульсий обеспечивается стабилизатором, так называемым *эмульгатором*, в качестве которых используются ПАВ, способные понижать поверхностное натяжение на границе вода/масло в результате адсорбции на этой границе. Из двух исследованных поликомплексов большей адсорбционной способностью обладает поликомплекс ПМАК-ОП-10. Для данного комплекса время полного расслоения эмульсии медленно уменьшается с ростом n и при $n \sim 10$ наблюдается почти полное разрушение эмульсии.

Такая же закономерность наблюдается и для нефтяных эмульсий (содержание воды 30%, рисунок 5).

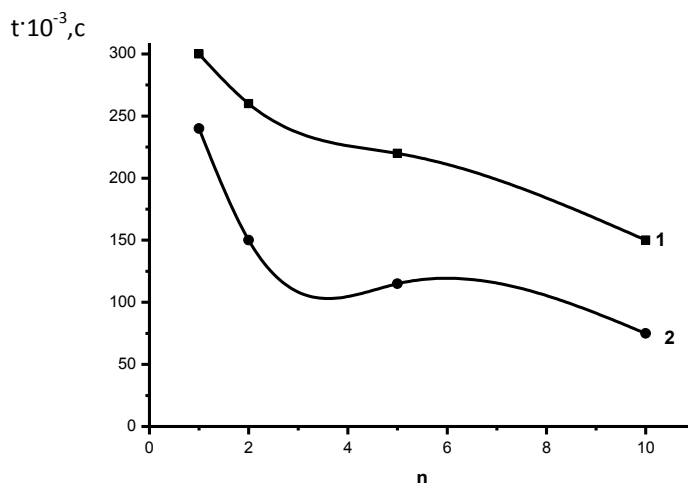


Рисунок 5. Изменение времени полного расслоения нефтяной эмульсии от относительной концентрации ОП-10 (1 – ПМАК, 2 – ПЭК).

Время полного расслоения нефтяных эмульсий в сравнении с модельными выше, в результате стабилизирующего действия компонентов нефти. Однако сильное уменьшение времени (от 300 до 80 минут) с ростом n подтверждает деэмульгирующее действие поликомплексов на обратные эмульсии (в том числе и на нефтяные).

Исследованные поликомплексы оказывают смачивающее действие на подложки из нефти, сформированные на поверхности стекла. Наблюдалось растекание водных растворов поликомплексов по поверхности пленки нефти и растекание возрастает с повышением n (углы смачивания уменьшаются от 90° до 30°). Такое понижение углов смачивания связано с понижением поверхностного натяжения на границе нефть/водный раствор поликомплексов (аналогично межфазной границе вода/толуол). При этом наблюдалось отслоение нефти от поверхности стекла. Поэтому было изучено моющее действие на нефть водных растворов поликомплексов.

Моющее действие оценивали по уменьшению веса нефтяной подложки при выдерживании их в водных растворах поликомплексов, а также по смещению нефтяного слоя при самопроизвольном растекании капли раствора, нанесенного на границу раздела нефтяного слоя и чистой поверхности стекла.

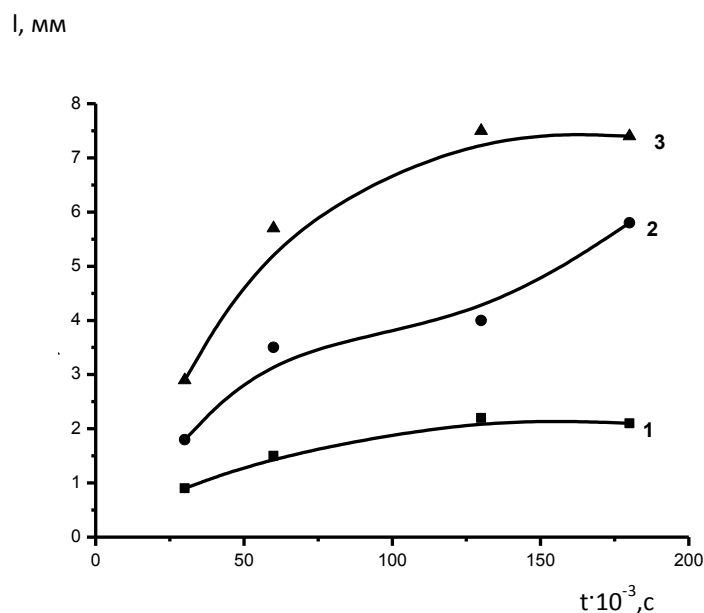


Рисунок 6. Смещение нефтяного слоя на стекле при самопроизвольном растекании капли водного раствора поликомплекса ПАК-ОП-10, 1 – [$n=0,1$], 2 – [$n=1$], 3 – [$n=10$].

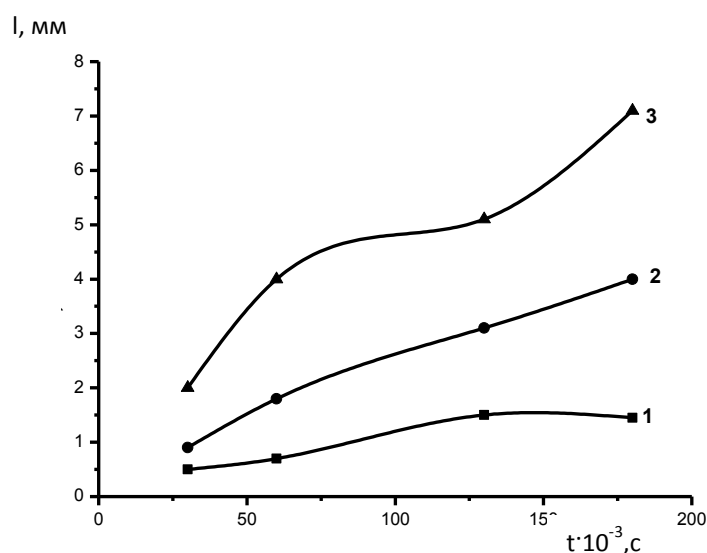


Рисунок 7. Смещение нефтяного слоя на стекле при самопроизвольном растекании капли водного раствора поликомплекса ПМАК-ОП-10, 1 – [$n=0,1$], 2 – [$n=1$], 3 – [$n=10$].

Установлено возрастание потери веса с ростом времени выдерживания в водных растворах поликомплексов и с увеличением относительной концентрации ОП-10 в смеси.

Также наблюдается смещение нефтяного слоя при самопроизвольном растекании капли раствора (рисунок 6,7). При увеличении соотношения компонентов (полиэлектролит, ОП-10) смещение возрастает. Для относительно гидрофобного комплекса на основе ПМАК/ОП-10 наблюдаются меньшие потери веса и величины смещения нефтяного слоя.

Таким образом, полученные результаты показывают возможность проявления диффузионного механизма (поверхностная диффузия макромолекул поликомплекса по поверхности капилляра под нефтью – моющее действие) и деэмульгирующего действия на нефть при вытеснении нефти из капиллярно-пористых систем водными растворами поликомплексов на основе синтетических полиэлектролитов и поверхностно-активных веществ.

Литература

1. Амриева Ш.Р., Омарова К.И., Мусабеков К.Б. Вытеснение неполярных жидкостей водными растворами поликомплексов из капиллярных систем // Вестник КазНУ. Серия химич.-2006.-№3.-С.116-121.
2. Amrieva Sh.R., Omarova K.I., Musabekov K.B. The displacement of nonpolar liquids by water solutions of polycomplexes on the base of SAS and polyelectrolytes from porous systems//Тез.докл. XIII Межд.конф. "Поверхностные силы". – Москва, 2006. – С.115.
3. Амриева Ш.Р., Омарова К.И., Мусабеков К.Б. Впитывание водных растворов полиэлектролитов и поликомплексов неионных ПАВ в пористые системы// Химический журнал Казахстана. – 2006. – №3. – С. 208-214.
4. Омарова К.И., Амриева Ш.Р., Мусабеков К.Б., Пропитка пористых систем водными растворами полиэлектролитов и поликомплексов неионных ПАВ// Вестник КазНУ. Серия химич. -№1(45). – 2007. С.454-457.
5. Мусабеков К.Б., Пальмер В.Г. Межмолекулярная ассоциация в системе поликислота – неионное поверхностно-активное вещество. Тез. Докл. II Всесоюзн. Конф. «Водорастворимые полимеры и их применение», Иркутск, 1982.- С.112.
6. Мусабеков К.Б., Пальмер В.Г., Юй-Цун-син Т.И. Ассоциация и солубилизация в системе слабоосновный полиэлектролит – неионное ПАВ. Высокомолек. Соед. -1988.-Т.30А, №8.-С.1679-1683.
7. Барановский Ю.В., Досева В., Шенков С. Взаимодействие между полиакриловой кислотой и неионогенными поверхностно-активными веществами на основе монозамещенных полиэтиленгликолей //Коллоидн. журн.-1995.-Т.57, №3.-С.293-298
8. Барановский Ю.В., Калева В., Шенков С. Комплексообразование между ПМАК и эфирами полиэтиленгликоля. //Коллоидн. Журн.-1994.-Т.56, №1.- С.20-26.

ПОЛИАКРИЛ, ПОЛИМЕТАКРИЛ ҚЫШҚЫЛДАРЫ ЖӘНЕ ИОНДЫ ЕМЕС БАЗ - ОП-10 НЕГІЗІНДЕГІ ПОЛИКОМПЛЕКСТЕР ҚАТЫСЫНДАҒЫ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫ

Қ.И. Омарова, А.О. Адильбекова, Қ.Б. Мусабеков, А. Сатмбекова

Полиакрил (ПАК), полиметакрил қышқылдары (ПМАК) және ионды емес БАЗ ОП-10-ның поликомплекстерінің қатысындағы тұра және кері эмульсиялардың тұрақтылығы зерделенді. Оған қоса мұнай жағылған табиғаты әртүрлі қатты беттерге көрсетілген поликомплексстердің жұғыштық әсерінің заңдылықтары қарастырылды. Алынған мәліметтер капиллярлы-кеуекті жүйелерден полярсыз сұйықтардың ығыстыруы механизмін негіздеуге мүмкіндік береді.

STABILITY OF EMULSION AT THE PRESENCE OF POLYCOMPLEXES BASED ON POLYACRILIC AND POLYMETHACRYLIC ACIDS AND NONIONIC SURFACTANT OP-10

K.I. Omarova, A.O. Adilbekova, K.B. Musabekov, A. Satmbekova

Stability of straight and reverse emulsions based on polyacrylic and polymethacrylic acids and nonionic surfactant OP-10 was studied. Detergency of these polycomplexes on oil substrate covered on solid surfaces of different nature were considered. The results obtained allow explain the mechanism of exlusion of non-polar liquids from capillary-porous systems.