

ні в апараті з відбивними перегородками дворядних турбінних мішалок при співвідношенні $d_m = 0.4D_a$. На рис.2 показані результати досліджень у вигляді функції $A=f(\tau)$ (A – активність фермента / мг фермента) залежно від кількості обертів мішалки. За оптимальну вибрано швидкість в діапазоні 240...280 об/хв, як таку, що забезпечує інтенсивний масообмін і подальш розділення.

Для виявлення факторів, що сприяють інтенсифікації вилучення лужної фосфатази, досліджувалось

співвідношення рідких компонентів реакційної суміші (бутанол : буферна рідина), які дорівнювали 1.5 : 2, 1 : 2.5, 1.5 : 2.5, 2 : 1.5 та при температурах 18, 28, 35 та 40 °С за методикою, яка описана вище. На рис.3 наведені результати відповідних експериментів при температурі 18 °С. Слід зазначити, що екстрагування при температурі понад 45 °С приводить до збільшення вмісту загального білка при одночасному зменшенні його активності.

Тобто, експериментальними дослідженнями встановлені оптимальні умови екстракційного вилучення лужної фосфатази, а саме – співвідношення бутанол : буферна рідина 2 : 1.5, співвідношення Т : Р = 0.5 : 3.5, кількість обертів турбінної мішалки 240...280 об/хв, співвідношення діаметра мішалки та реактора 0.4, температура процесу 40 °С.

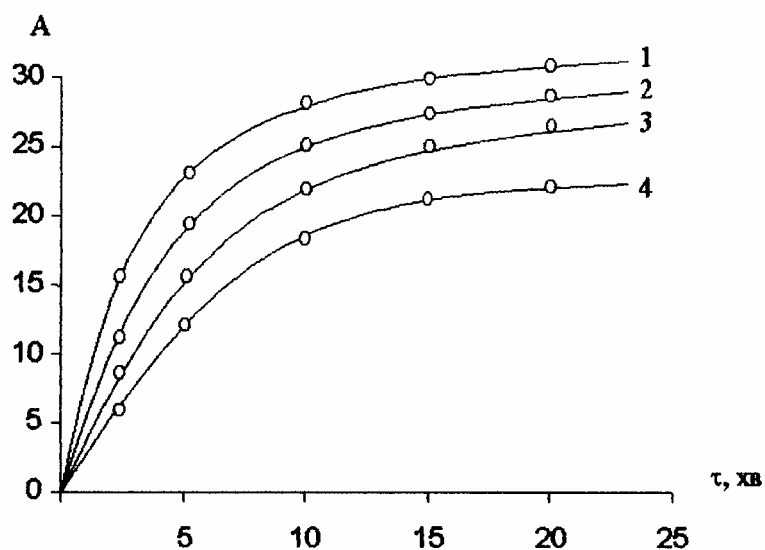


Рис.3. Вплив співвідношення рідких компонентів реакційної суміші – буферна рідина : бутанол на якість процесу екстрагування:
1 – 1,5:2; 2 – 1:2,5; 3 – 1,5:2,5; 4 – 2:1,5.

УДК 678.746:744-11

Годій А.Б., Назарук Я., Левицький В.Є., Суберляк О.В.
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ХТПП

ДОСЛІДЖЕННЯ КОЛОЇДНОЇ РОЗЧИННОСТІ ВІНІЛЬНИХ МОНОМЕРІВ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

©Годій А.Б., Назарук Я., Левицький В.Є., Суберляк О.В., 2000

Наводяться результати досліджень колоїдної розчинності вінільних мономерів у присутності у водному розчині полівінілпіролідону (ПВП). Встановлено, що вона залежить від молекулярної маси та концентрації ПВП у водному розчині.

The results of investigations of colloid solutions of vinyl monomers in present in aqueous solution of polyvinylpyrrolidone (PVP) are given. It was established, that its depend on molecular weight and PVP concentration in a aqueous solution.

Одним з методів синтезу прищеплених співполімерів полівінілпіролідону (ПВП) є емульсійна полімеризація вінільних мономерів в присутності ПВП у водному розчині. ПВП в таких полімеризаційних системах, очевидно, виступає і як емульгатор, і як полімерна матриця.

Оскільки розчинність мономеру в реакційному середовищі має відчутний вплив на кінетичні закономірності та механізм процесу полімеризації, то проводились дослідження для виявлення впливу ПВП на розчинність вінільних мономерів у воді та впливу на цей процес іонів персульфату калію.

Оскільки ПВП є поверхнево-активною речовиною і здатний утворювати асоціати з молекулами вінільних мономерів у протонодонорних розчинниках [1], очевидно, він впливатиме на розчинність мономеру у воді. Як відомо, розчинність мономеру у воді суттєво впливає на перебіг процесу емульсійної полімеризації [2]. Цей вплив на кінетичні закономірності емульсійної полімеризації обумовлений зміною концентрації мономеру у воді, де знаходяться радикали ініціатора, а також зміною енергетичних характеристик межі поділу міцела – дисперсійне середовище.

У зв'язку з цим досліджувався вплив ПВП на розчинність у воді вінільних мономерів: стиролу, вінілацетату (ВА), метилметакрилату (ММА) та вплив на цей процес іонів персульфату калію — водорозчинного ініціатора, який найчастіше використовується в процесах емульсійної полімеризації.

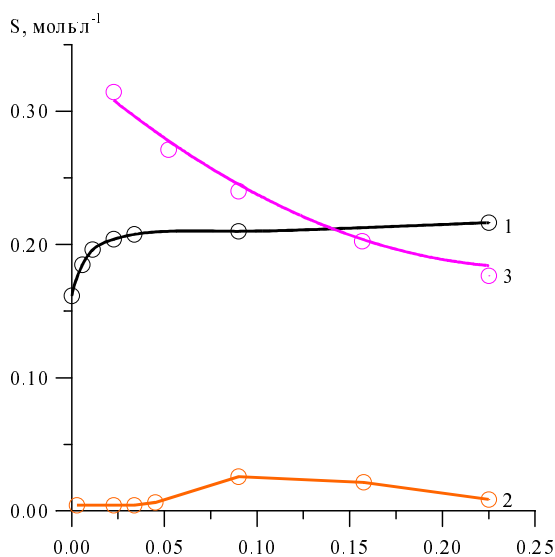


Рис.1. Залежність солюбілізаційної здатності ПВП відносно вінільних мономерів від його концентрації:
1 – ММА; 2 – стирол; 3 – ВА.
 $M_{\text{ПВП}}=28000$. $T=291$ К.

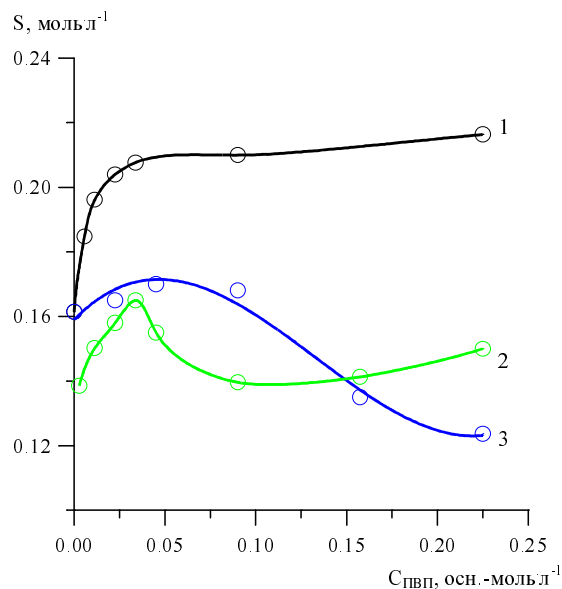


Рис.2. Залежність солюбілізаційної здатності ПВП відносно ММА від його концентрації: 1, 2 – $M_{\text{ПВП}}=28000$; 3 – $M_{\text{ПВП}}=12000$;
2 – в присутності персульфату калію.
 $C_{\text{ПК}}=2,81 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $T=291$ К.

Дослідження проводились рефрактометричним методом у системах, які містили насичений розчин мономеру. Тоді ж на прикладі кількох розчинів придатність проведення рефрактометричних досліджень контролювали за вмістом мономеру у розчині хімічними методами. Отримані результати наведені на рис.1, 2.

Наведені на рис.1 результати свідчать, що сольобілізаційна здатність макромолекул ПВП відносно молекул вінільних мономерів відчутно залежить від їх природи. Так, сольобілізаційна здатність ПВП відносно стиролу – гідрофобного мономеру з незначною розчинністю у воді – зі збільшенням концентрації ПВП практично не змінюється (незначне зростання спостерігається в областях, близьких до критичної концентрації міцелоутворення). У випадку ВА спостерігається суттєве зниження розчинності мономеру із зростанням у розчині вмісту ПВП. Розчинність ВА у воді є більшою, ніж у водному розчині ПВП. Це може бути обумовлено конкуруючою взаємодією між інгредієнтами системи, а саме, між молекулами ВА та молекулами води ті макромолекулами ПВП. Проте для ММА спостерігається значне зростання розчинності у водному розчині ПВП порівняно з водою.

Також слід звернути увагу на те, що сольобілізаційна здатність макромолекул ПВП залежить від молекулярної маси ПВП та наявності у водному розчині іонів низькомолекулярних речовин, у даному випадку іонів персульфату калію. Як бачимо (рис.2), з введенням у водний розчин макромолекул ПВП з молекулярною масою 28 000 зростає розчинність мономеру (у випадку ММА) як у присутності персульфату калію, так і без нього. Зі збільшенням концентрації ПВП розчинність ММА зростає у водних розчинах, які не містять іонів персульфату калію.

Водночас зменшується розчинність ММА у водному розчині ПВП в присутності персульфату калію при вищих концентраціях полімеру. Це може бути обумовлене блокуванням іонами $S_2O_8^{2-}$ карбаматних груп ПВП, в результаті чого утруднений доступ молекул мономеру до макромолекул ПВП з боку цих груп. Молекули мономеру при цьому, очевидно, взаємодіють з гідрофобними ланцюгами ПВП через наявність в їх структурі метильної групи. Така взаємодія підтверджується збільшенням розчинності мономеру в персульфат-ПВП вмісних середовищах порівняно з водою (рис.2). Схематично така взаємодія може бути зображена таким чином (рис.3):

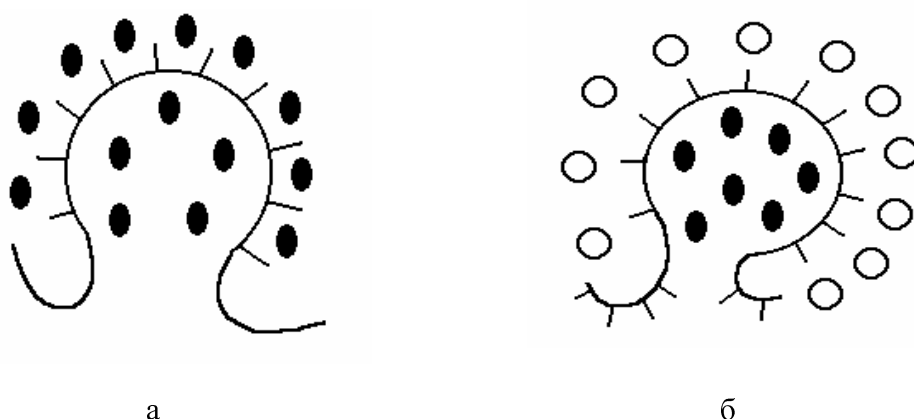


Рис.3. Схематична міжмолекулярна взаємодія між компонентами системи ММА – водний розчин ПВП:
а – без персульфату калію; б – в присутності персульфату калію:
● – молекула ММА, О – іон $S_2O_8^{2-}$.

Аналізуючи наведені на рис.2 результати, треба звернути увагу на те, що зі збільшенням концентрації ПВП молекулярної маси 12 000 спостерігається зниження сольобілізаційної здатності макромолекул відносно ММА. Це пояснюється тим, що в цьому випадку спостерігається значно сильніша міжмолекулярна взаємодія між карбаматними групами ПВП і молекулами води [3], яка приводить до значного стиснення клубків макромолекул ПВП і, відповідно, до стеричних утруднень для гідрофобної взаємодії вуглецевих ланцюгів ПВП з групою CH_3 -мономеру.

Дані дослідження дають можливість зробити висновок, що взаємодія молекул вінільних мономерів з макромолекулами ПВП має специфічний характер і значною мірою залежить як від природи мономеру, так і від молекулярної маси полімерної матриці — ПВП. Водночас на розчинність молекул мономеру у водному розчині ПВП суттєвий вплив має і наявність іонів низькомолекулярних сполук, в тому числі ініціаторів.

1. Суберляк О.В., Копельцев Д.А. // *Укр. хим. журн.* 1993. Т.53. № 2. С.213-216.
2. Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И. *Эмульсионная полимеризация и её применение в промышленности.* М., 1976.
3. Суберляк О.В., Левицький В.Є., Годій А.Б. *Особенности свойств поливинилпиролідону в водних растворах винильных мономерів.* ДАН України. 2000. № 1. С.141-146.