

Получение пленочных композиций, модифицированных карбоксил- и гидроксилсодержащими соединениями на основе полиакриламида

Production of film compositions modified with carboxyl- and hydroxyl-containing compounds based on polyacrylamide

А.П. МИРОНОВА, Г.Э. ЛИТОСОВ, Д.А. ПАНФИЛОВ

A.P. MIRONOVA, G.E. LITOSOV, D.A. PANFILOV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия
Saint-Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia
alexandra.mironova.pavl@gmail.com

Изучено влияние пластификаторов на физико-механические свойства пленочных материалов на основе полиакриламида. Установлено, что введение в состав композиции сорбита, триметилолпропана и ПЭГ 400 снижает разрушающее напряжение при растяжении пленочных материалов. Применение пластификаторов также оказывает влияние на относительное удлинение при разрыве и адгезию пленок.

Ключевые слова: полиакриламид, пленочные материалы, пластификаторы, физико-механические свойства
The effect of plasticizers on the physical and mechanical properties of film materials based on polyacrylamide has been studied. It has been established that the introduction of sorbitol, trimethylolpropane and PEG 400 into the composition reduces the tensile strength of film materials. It is shown that the use of plasticizers affects the relative elongation at break and film adhesion.

Keywords: polyacrylamide, film materials, plasticizers, physical and mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-03-23-25

Введение

Полиакриламид (ПАА) находит применение в различных областях. Он используется в качестве флокулянтов, загустителей, структурообразователей и стабилизаторов [1]. Сополимеры акриламида широко применяются в нефте- и горнодобывающей промышленности, а также в сельском хозяйстве для осветления соков и виноматериалов [2–4]. ПАА является водорастворимым полимером, что позволяет ему эффективно разлагаться в окружающей среде. Несмотря на это, пленки на основе ПАА непригодны для упаковочных целей из-за своей хрупкости и жесткости. Для устранения этого недостатка в состав пленочного материала вводятся пластификаторы, что придает пленкам на основе ПАА эластичность и улучшает их обработку, расширяет область применения. Например, путем введения биологически активных веществ в пленочные композиции можно создать материал, заменяющий существующие для определенных медицинских процедур. Основной целью данного исследования было изучение физико-механических свойств пленочных композиций, модифицированных карбоксил- и гидроксилсодержащими соединениями.

Синтез

Полиакриламид был получен окислительно-восстановительной полимеризацией акриламида (ТУ 6-09-4-1576-73, Россия) в водном растворе. В качестве иницилирующей системы использовали персульфат аммония (ГОСТ 20478-75, Россия) и сульфит натрия (ГОСТ 5644-75, Россия). Синтез ПАА проводили при температуре 25°C в течение 24 часов, о завершении процесса полимеризации судили по величине выхода полимера, который составлял 94–96%. Рецептуры составов представлены в таблице 1 [5]. Молекулярную массу полученного полиакриламида определяли на спектрометре динамического рассеяния света Photocor Complex компании ООО «Фотокор», Россия. Результаты измерений приведены в таблице 2 [5]. На основании полученных данных для дальнейшего получения пленочных композиций были выбраны образцы 1X и 1L с молекулярными массами 99000 и 77000 соответственно. Выбранные растворы не обладают высокой вязкостью, что благоприятно влияет на формирование пленок. В качестве пластификаторов были использованы: сорбит (ТУ 9197-021-05800314-08), триметилолпропан (ТМП) и ПЭГ (поли-

Таблица 1. Рецептуры составов для синтеза ПАА.

Раствор №	Содержание компонентов	Компонент			
		Акриламид	Персульфат аммония	Сульфит натрия	Вода
1X	Масс. ч.	100	0,2	0,1375	950
	Мольная доля, X	–	0,000779	0,000775	37,514
	Масса, г	16	0,04	0,022	152
1L	Масс. ч.	100	0,5	0,275	950
	Мольная доля, X	–	0,00156	0,00310	74,95
	Масса, г	16	0,08	0,044	152
2Y	Масс. ч.	100	0,25	0,1375	1900
	Мольная доля, X	–	0,000779	0,00310	75,029
	Масса, г	4	0,01	0,0055	76
2Z	Масс. ч.	100	1	0,55	100
	Мольная доля, X	–	0,00312	0,00310	75,029
	Масса, г	4	0,04	0,022	76

этиленгликоль). Выбор соединений обусловлен результатами анализа литературных данных [6, 7].

Для приготовления пластифицированных композиций была использована магнитная мешалка типа ММ-5 (Россия) с подогревом, которая обеспечивала эффективное растворение сорбита и триметилпропана в водном растворе полиакриламида. Формование пленок проводили на стекле. Сушка пластифицированных композиций осуществлялась в термостате при температуре 45°C в течение 10–12 часов. Цель сушки – удаление воды и формирование пленки на стеклянной подложке.

Таблица 2. Значения молекулярных масс образцов полиакриламида.

Образец	Молекулярная масса, Mw
1X	99000
1L	77000
2Y	50000
2Z	22000

Испытания

Исследования пленочных композиций на основе полиакриламида с целью установления температуры стеклования проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) согласно ГОСТ Р 56724-2015 (ISO 11357-3:2011). Нагрев образцов производили от температуры минус 60°C до плюс 150°C со скоростью 20 градусов в минуту на приборе Shimadzu DSC-60 Plus (Япония) в среде азота. Масса навески составляла 5 мг. Результаты испытаний представлены на рис. 1.

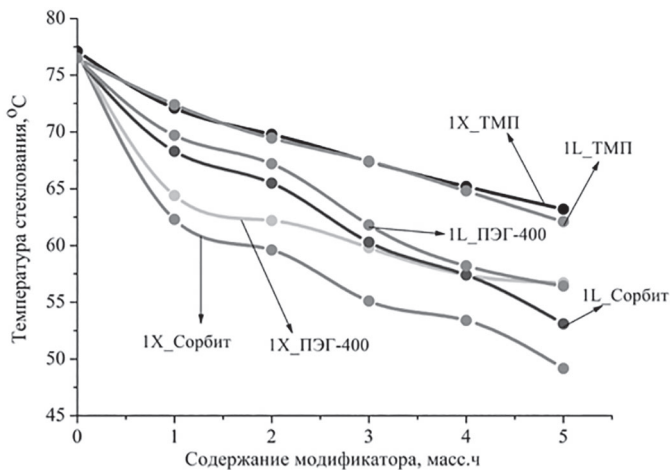


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования от содержания модификаторов в композициях 1L и 1X.

В качестве критерия эффективности пластифицирующего действия наиболее широко используется снижение температуры стеклования полимера при введении в него пластификатора [8]. Эффективность тем выше, чем сильнее понижение температуры стеклования. Согласно полученным нами данным, при добавлении пластификаторов от 2 до 5 массовых частей температура стеклования (T_g) пленок заметно снижается. Рисунок 1 демонстрирует, что увеличение количества пластификаторов, вводимых в материал, в большей степени приводит к понижению температуры стеклования.

Введение сорбита и ПЭГ-400 в пленочные композиции привело к положительным результатам. Разница в снижении температуры стеклования пленок с использованием этих веществ была заметнее, чем при добавлении триметилпропана.

Для оценки физико-механических свойств пленок были проведены испытания на определение прочности при разрыве в условиях растяжения. Исследования проводили на машине Shimadzu AG-X Plus (Япония) со скоростью 10 мм/мин. Образцы из пленок размерами 15×150 мм, соответствующими ГОСТ 14236-81, изготавливали на ручном прессе с вырубной оснасткой. На рисунках 2 и 3 показаны зависимости прочности при разрыве от количества вводимого пластификатора.

Из рисунков 1 и 2 видно, что во всех случаях введение пластификатора влияет на прочность при растяжении. Лучшие результаты показало введение сорбита и ПЭГ 400. При добавлении

пластификатора в полимер происходит существенное изменение его механических свойств. Ранее было распространено мнение о постоянном снижении прочности полимера при увеличении содержания модификатора. Однако некоторые исследования показали, что введение небольшого количества пластификатора повышает механическую прочность полимера [8]. При дальнейшем увеличении концентрации вещества происходит снижение прочности полимера.

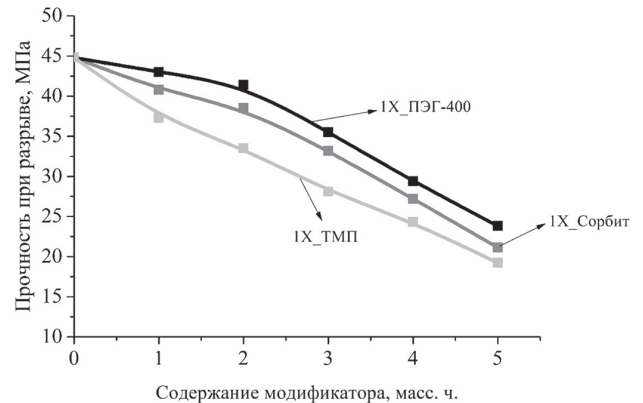


Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве от содержания вводимого модификатора для композиции 1X.

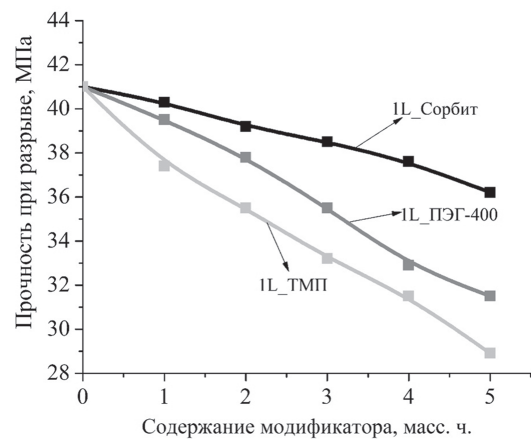


Рис. 3. Зависимость прочности при разрыве от содержания вводимого модификатора для композиции 1L.

Введение пластификаторов уменьшает прочность пленок, однако повышает относительное удлинение при разрыве (рис. 4).

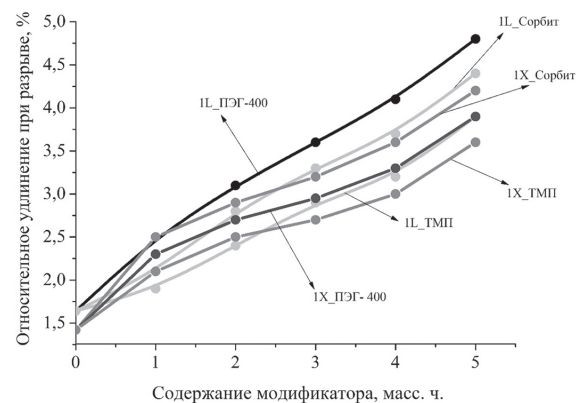


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения при разрыве образцов от содержания вводимого модификатора для композиций 1X и 1L.

Выводы

Установлено, что лучшими пластификаторами для пленок на основе полиакриламида являются сорбит и ПЭГ-400. Пленки с сорбитом получаются жесткими, легко отделяются от стеклянной подложки, а модификатор не выпотевает. Пленочные композиции с триметилпропаном после сушки мутнеют, что говорит о его малой совместимости с раствором полиакриламида и делает его непригодным в качестве пластификатора. Пленки с ПЭГ-400 частично выпотевают, легко режутся и хорошо отделяются от стеклянной подложки.

Литература

1. Куренков В.Ф. Водорастворимые полимеры акриламида // Соросовский образовательный журнал. 1997. №5. С. 48–53.
2. Yao C., Enhanced oil recovery using micron-size polyacrylamide elastic microspheres: underlying mechanisms and displacement experiments // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015. V. 54, N 43. P. 10925–10934.
3. Ahmad H.M., Kamal M.S., Al-Harthi M.A. High molecular weight copolymers as rheology modifier and fluid loss additive for water-based drilling fluids // *Journal of Molecular Liquids*. 2018. V. 252. P. 133–143.
4. Sikes C.S., Hochwalt M.A., Sikes T.D. Amino acid, carbohydrate and acrylamide polymers useful as flocculants in agricultural and industrial settings: Pat. 9994767 USA. 2018.
5. Миронова, А.П. Получение пленочных композиций, модифицированных карбоксил- и гидроксилсодержащими соединениями на основе полиакриламида / А.П. Миронова, Г.Э. Литосов, Д.А. Панфилов // *Научный альманах*. 2023. №5. С. 87–92.
6. Литосов, Г.Э. Модификация полиакриламида гидроксил- и карбоксилсодержащими соединениями. / Г.Э. Литосов, И.М. Дворко, Н.А. Лавров, Н.А. Чистяков, А.А. Муравский // *Пластические массы*, 2020, №5–6. С. 25–28.
7. Зимагулова, Л.А. Влияние пластификаторов на физико-механические свойства пленочных материалов на основе полиакриламида / Л.А. Зимагулова, Ю.Д. Сидоров, С.В. Василенко, М.А. Поливанов // *Вестник технологического университета*. 2015. №23. С. 67–71.
8. Барштейн, Р.С. Пластификаторы для полимеров / Р.С. Барштейн, В.И. Кирилович, Ю.Е. Носовский. М.: Химия, 1982. 200 с.
9. Бристон, Дж.Х. Полимерные пленки / Дж.Х. Бристон, Л.Л. Кантан. Под редакцией Э.П. Донцовой. М.: Химия.1993. 200 с.