

Модификация полиакриламида гидроксил- и карбоксилсодержащими соединениями Modification of polyacrylamide with hydroxyl- and carboxyl-containing compounds

Г.Э. ЛИТОСОВ, И.М. ДВОРКО, Н.А. ЛАВРОВ, Н.А. ЧИСТЯКОВ, А.А. МУРАВСКИЙ
H.E. LITOSOV, I.M. DVORKO, N.A. LAVROV, N.A. CHISTYAKOV, A.A. MURAWSKI

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Saint-Petersburg State Institute of Technology

lna@lti-gti.ru

Проведено исследование модификации полиакриламида гидроксил- и карбоксилсодержащими соединениями. С использованием термомеханического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии изучено влияние модификаторов на температуру стеклования полимеров. Проанализировано влияние модификаторов на химическую структуру полиакриламида, для этого проведена инфракрасная спектроскопия модифицированных композиций. Установлено, что выбранные модификаторы могут использоваться в качестве пластификаторов для полиакриламида.

Ключевые слова: полиакриламид, модификация, температура стеклования, термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, инфракрасная спектроскопия, малеиновый ангидрид, ксилит, сорбит

Modification of polyacrylamide with hydroxyl and carboxyl-containing compounds was studied. The effect of modifiers on the glass transition temperature was studied using thermomechanical analysis and differential scanning calorimetry. Infrared spectroscopy of modified compositions was also performed to study the effect of modifiers on the chemical structure of polyacrylamide. It is established that the selected modifiers can be used as plasticizers for polyacrylamide.

Keywords: polyacrylamide, modification, glass transition temperature, thermal analysis, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, maleic anhydride, xylitol, sorbitol

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-25-28

Введение

Водорастворимые полимеры востребованы в различных отраслях промышленности, исходя из требований, предъявляемых к окружающей среде [1], а также легкости их переработки. Особое внимание привлекают сополимеры акриламида, которые широко используются в виде водных растворов для очистки воды [2], в нефтедобывающей [3, 4], горнодобывающей [5] отраслях и в сельском хозяйстве для осветления соков и винных изделий [6]. Полиакриламид (ПАА) применяется для разделения нуклеиновых кислот и белков [7], доставки лекарств [8], изготовления контактных линз, плёнок для упаковки [9] и удаления тяжелых металлов из почв [10].

Актуальным направлением использования полиакриламида является получение пористых гидрогелей и пеноматериалов на его основе [11–13]. На данный момент отсутствует информация о применении порошкового ПАА в качестве матрицы конструктивных материалов. Фактором, ограничивающим развитие данного направления, является сложность переработки исходного гомополимера в изделия из-за высокой температуры стеклования полиакриламида, которая составляет при разных молекулярных массах полимера от 120 до 190°C [14].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния модифицирующих добавок на температуру стеклования ПАА и его химическую структуру.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся полиакриламид серии АК-631 марки А-155, ТУ 2216-010-55373366-2007 (молекулярная масса 6–7,5 МДа) и композиции на его основе, содержащие в качестве модификаторов сорбит, ксилит или малеиновый ангидрид (МА).

Выбор соединений из класса многоатомных спиртов обусловлен результатами анализа литературных данных. В работе [15] определена возможность использования сорбита в качестве пластификатора пленок на основе низкомолекулярного (10000) полиакриламида. В [16] указано возможное применение ксилита для замены глицерина, который (на основании работы [15]) также может быть использован в качестве пластификатора низкомолекулярного полиакриламида.

Действие МА на полиакриламид исследовано с целью обоснования предположения возможности его использования в качестве временного пластификатора, способного как к снижению температуры стеклования, так и к модификации полиакриламида, заключающейся в интенсификации протекания реакции имидизации при термической обработке композиций. Предположение выдвинуто исходя из свойств МА – низкой температуры плавления (52°C), высокой реакционной способности и полярности молекулы.

Композиции для исследования, состоящие из полиакриламида и одного из модификаторов, готовили путем смешения порошков компонентов с размером частиц меньше 0,25 мм в шаровой мельнице в течение 8 часов при скорости вращения 30–40 об/мин.

Для определения температур стеклования пользовались методами: - дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК): исследование проводили по ГОСТ Р 55135-2012 на приборе Shimadzu DSC-60 Plus при скорости нагрева 10°C/мин в открытых алюминиевых кюветах в среде азота. Масса навески образцов композиций составляла 5 мг. Эталонном являлся порошкообразный оксид алюминия (Al₂O₃).

- термомеханического анализа (ТМА): испытания проводили с помощью модифицированного консистометра Хепплера с нагрузкой 6 Н и скоростью нагрева 2°C/мин. Образцы готовили путем прессования в металлических формах при давлении 5 МПа в течение 40 минут при температуре плит 100°C. Образцы имели вид цилиндров диаметром $d = 10$ мм и высотой $h = 30$ мм. Анализ термомеханических кривых (ТМК) с целью вычисления температуры стеклования проводился по методике, описанной в [17].

С целью определения изменений в структуре полиакриламида после термической обработки проводился ИК анализ на приборе SHIMADZU IRTTracer-100 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Образцы для ИК анализа получены также путем прессования.

Для определения влияния исследуемых веществ на структуру полимера предварительно были сняты ИК-спектры ПАА, не содержащего добавок, выдержанного при различной температуре (рис. 1).

Полученные результаты свидетельствуют о протекании реакции имидизации (1215 см⁻¹) при нагревании полиакриламида до

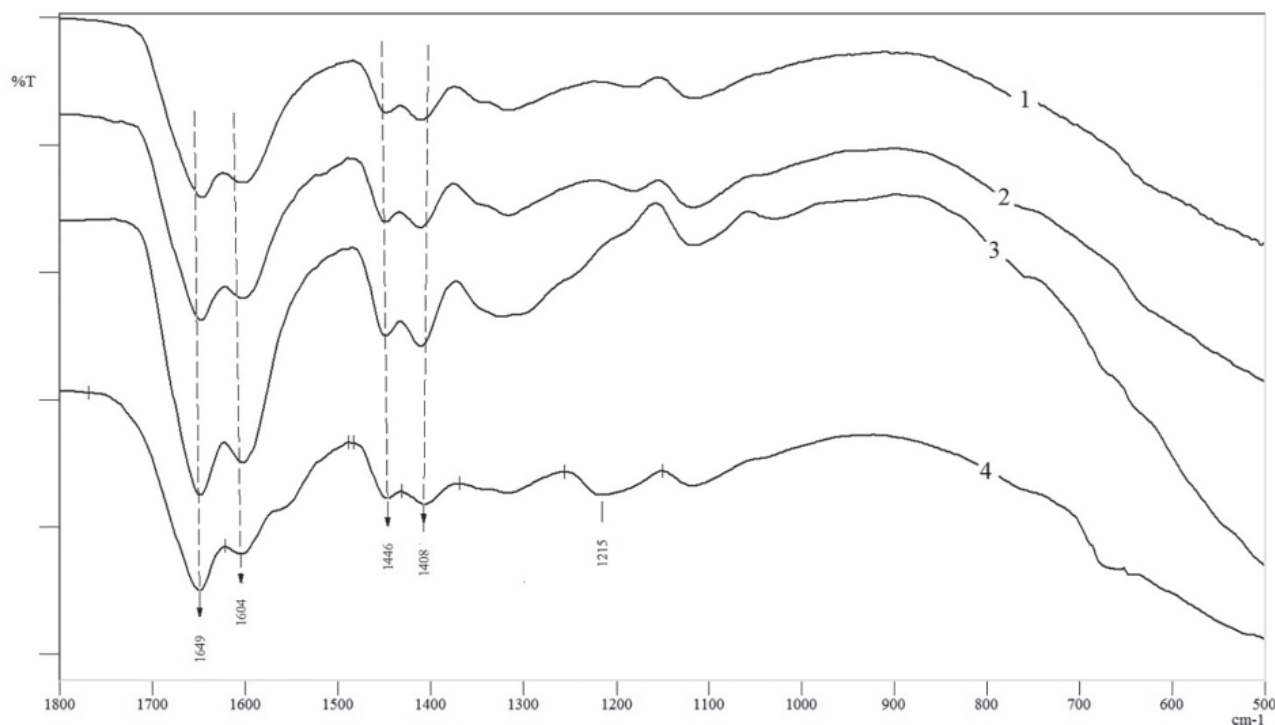


Рис. 1. ИК-спектры полиакриламида. 1 – исходный ПАА; ПАА выдержанный при температуре: 2 – 100°C; 3 – 150°C; 4 – 200°C.

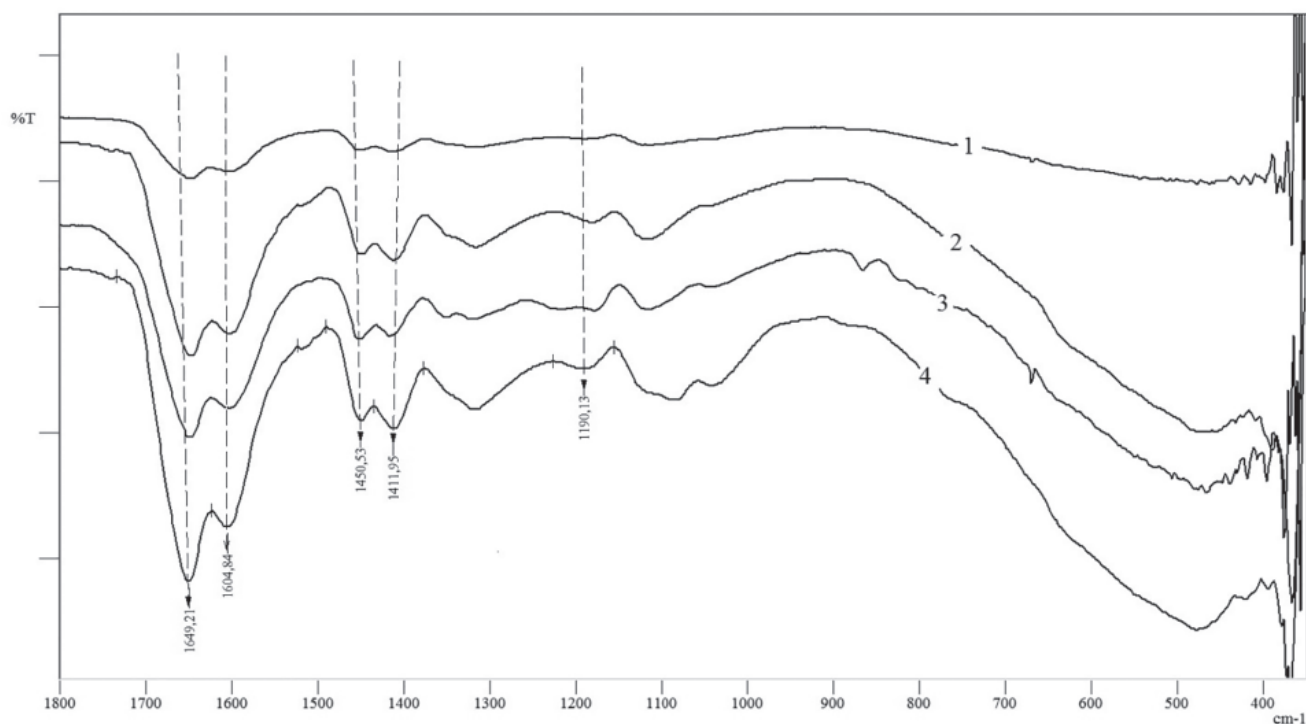


Рис. 2. ИК-спектры композиций ПАА после выдержки при 100°C. 1 – ПАА исходный; ПАА, содержащий 10 м.ч. модификатора: 2 – ксилит; 3 – МА; 4 – сорбит.

200° [18]. В результате данной реакции происходит образование как внутри-, так и межмолекулярных имидных звеньев в структуре полиакриламида [19]. Согласно литературным данным, максимум поглощения, характеризующий образование имидных группировок, может находиться в диапазоне 1210–1220 cm^{-1} , что обусловлено неселективностью реакции.

ИК-спектры композиций ПАА, содержащих модификаторы, после выдержки при температуре 100°C представлены на рис. 2. При указанной температуре введенные модификаторы не оказывают влияния на структуру полимера.

Таким образом, подтверждается возможность использования исследуемых веществ в качестве пластификаторов в указанных выше условиях совмещения.

ИК-спектры композиций ПАА, содержащих 10 масс.ч. ксилита и сорбита, после выдержки при 150°C (рис. 3, кривые 2–3) аналогичны представленным на рис. 2. В ИК-спектре образца компо-

зиции с 10 м.ч. МА (рис. 3, кривая 4) появляется максимум поглощения при 1209 cm^{-1} . Указанный максимум свидетельствует об образовании имидной связи при модификации полиакриламида малеиновым ангидридом при температуре 150°C. Сравнение спектров чистого ПАА (рис. 1, кривая 3) и ПАА, содержащего 10 м.ч. МА, после выдержки при 150°C позволяет сделать вывод, что введение малеинового ангидрида способствует процессу имидизации либо путем увеличения подвижности макромолекул без химического взаимодействия МА и ПАА и, как следствие, облегчения взаимодействия амидных групп [19], либо за счет взаимодействия МА с амидной группой ПАА с образованием имидного фрагмента.

Полученные результаты подтверждают возможность использования МА в качестве модификатора ПАА, способного при термической обработке композиций к интенсификации реакции имидизации.

ИК-спектры композиций ПАА после выдержки при 200°C представлены на рис. 4.

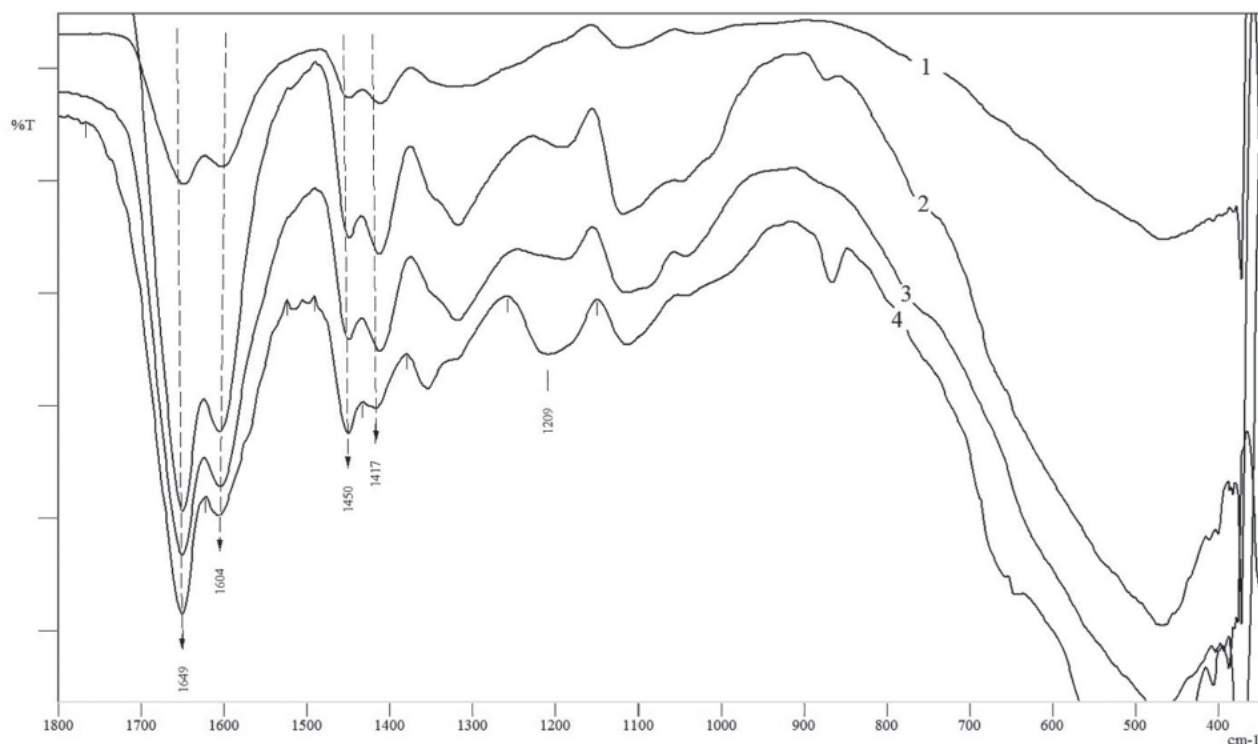


Рис. 3. ИК-спектры композиций ПАА после выдержки при 150°C. 1 – ПАА исходный; ПАА, содержащий 10 м.ч. модификатора: 2 – ксилит; 3 – сорбит; 4 – МА.

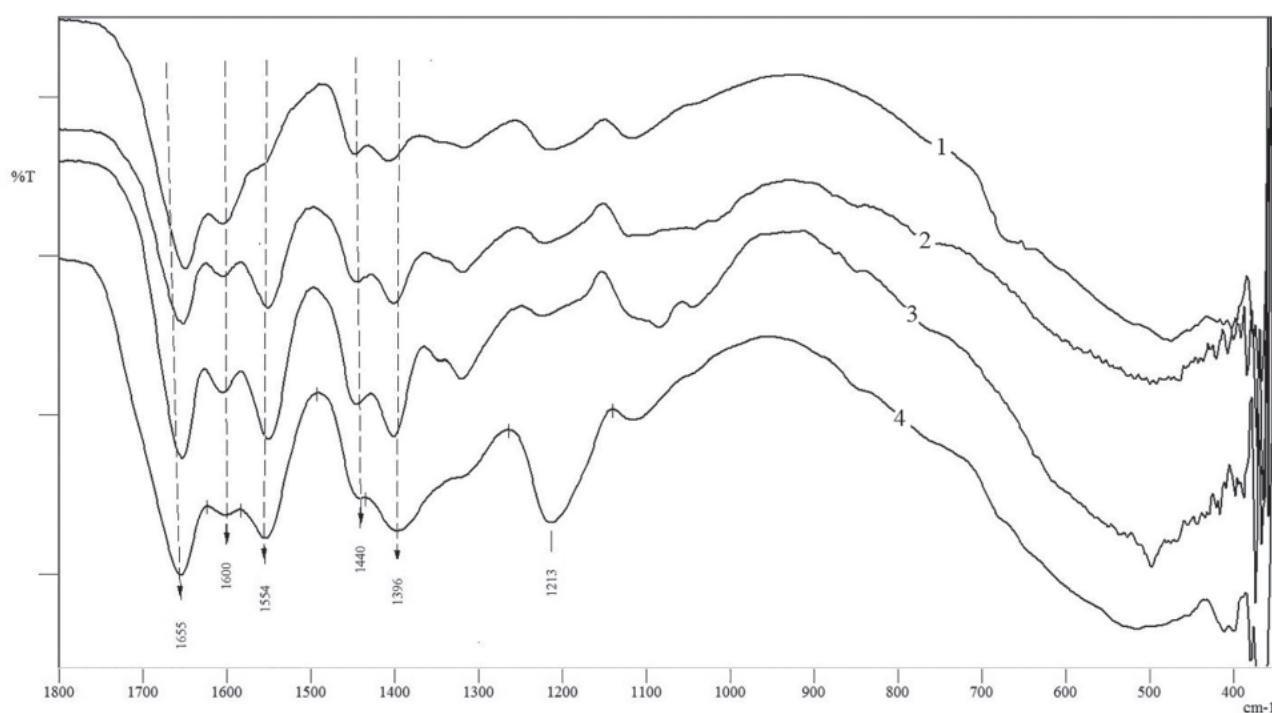


Рис. 4. ИК-спектры композиций ПАА после выдержки при 200°C. 1 – ПАА исходный; ПАА, содержащий 10 м.ч. модификатора: 2 – ксилит; 3 – сорбит; 4 – МА.

Анализ полученных результатов свидетельствует о протекании реакции имидизации во всех композициях. Наиболее интенсивный пик, соответствующий имидной группе (1213 см^{-1}), наблюдается в композиции с малеиновым ангидридом (рис. 4, кривая 4), что определяется причинами, указанными при анализе спектров образцов, полученных при 150°C.

Следует отметить, что спектры композиций модифицированного ПАА также отличаются полосой поглощения в пределах $1548\text{--}1558\text{ см}^{-1}$, характерной для вторичного амида [20], образование которого может быть результатом протекания межмолекулярной конденсации амидных групп полимера с гидроксильными группами многоатомных спиртов. На основании имеющихся данных утверждается невозможность применения в качестве пластификаторов ПАА сорбита и ксилита при температуре выше 150°C, более жесткие условия приводят к изменению структуры полимера.

Для подтверждения возможности и количественной оценки пластифицирующего эффекта были определены температуры стекло-

вания (T_g) композиций методом термомеханического анализа [21] (таблица 1).

Таблица 1. Температура стеклования композиций ПАА.

Модификатор	Температура стеклования образцов (T_g , °C) при содержании модификатора, масс.ч. на 100 масс. ч. ПАА					
	10	15	20	25	30	50
Сорбит	163	149	114	108	107	104
Ксилит	128	119	112	109	106	97
МА	136	132	131	126	120	135

T_g композиций, содержащих до 10 м.ч. добавок, были определены методом ДСК [22] (таблица 2).

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что введение модификаторов существенно снижает T_g ПАА, причем минимальные значения T_g получены при содержании сорбита и ксилита 50 м.ч. на 100 м.ч. ПАА. При модификации полиакриламида

малеиновым ангидридом наблюдается экстремум при содержании МА 30 м.ч. на 100 м.ч. ПАА.

Таблица 2. Температура стеклования композиций ПАА.

Показатель	МА, масс.ч.		Сорбит, масс.ч.		Ксилит, масс.ч.		Чистый ПАА
	5	10	5	10	5	10	
Температура стеклования (T_g , °C)	124,2	120,0	187,4	123,7	190,7	122,8	190,8

Представленные результаты по введению 5–10 м.ч. указанных веществ свидетельствуют о возможности снижения температуры стеклования ПАА на 65–67°C и, как следствие, позволяют использовать малеиновый ангидрид, сорбит и ксилит в качестве пластификаторов полиакриламида с последующим получением материалов и изделий на основе приведенных композиций.

Оптимальные количества пластификаторов – МА и ксилита – находятся в диапазоне от 10 до 30 м.ч. Нижняя граница диапазона обусловлена трудностью получения однородных монолитных образцов при прессовании.

Оптимальный диапазон содержания сорбита – от 20 до 30 м.ч. Меньшее количество, исходя из результатов (таблица 1), не приводит к значительному снижению температуры стеклования.

Верхняя граница диапазона для всех исследованных веществ – 30 м.ч. – обусловлена снижением эффективности пластификации при более высоких содержаниях добавок (таблица 3).

Таблица 3. Сравнение эффективности пластификации в различных диапазонах содержания.

Диапазон изменения содержания пластификатора, м.ч.	Пластификатор		
	Сорбит	Ксилит	МА
10–30	–56	–22	–16
30–50	–3	–9	+15

Знак "–" указывает на снижение T_g при переходе от образца с меньшим к образцу с большим содержанием пластификатора, знак "+" указывает на увеличение T_g при аналогичном переходе.

Заключение

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что малеиновый ангидрид, сорбит и ксилит могут быть использованы в качестве пластификаторов для полиакриламида, так как способствуют снижению температуры стеклования данного полимера, совместимы с полимером и при этом не изменяют его химическую структуру. Процесс имидизации при использовании малеинового ангидрида начинается при более низких температурах, что ограничивает возможность использования данного пластификатора для формования изделий при температурах, близких к 150°C. При этом сорбит и ксилит, введенные в количестве 10 масс.ч., не вызывают протекания реакции имидизации при температуре 150°C и давлении 5 МПа. Формование изделий при температурах, близких к 200°C, приводит к образованию пространственно-сшитой структуры за счёт вторично-амидных межмолекулярных мостиков. Сорбит и ксилит являются более подходящими пластификаторами для полиакриламида, чем малеиновый ангидрид.

Литература

- Nadakavukaren A., Caravanas J. Our global environment: A health perspective. – Waveland Press, 2020.
- Bai B., Zhou J., Yin M.A Comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control // Petroleum exploration and development. – 2015. – V. 42. – №4. – P. 525–532.
- Yao C., Enhanced oil recovery using micron-size polyacrylamide elastic microspheres: underlying mechanisms and displacement experiments // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2015. – V. 54. – №43. – P. 10925–10934.
- Gou S., Novel biodegradable graft-modified water-soluble copolymer using acrylamide and konjac glucomannan for enhanced oil recovery // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – V. 56. – №4. – P. 942–951.

- 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.
- 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.
- Laskar R.A., Induced mutation analysis with biochemical and molecular characterization of high yielding lentil mutant lines // International journal of biological macromolecules. – 2018. – V. 109. – P. 167–179.
- Mukhopadhyay P. pH sensitive N-succinyl chitosan grafted polyacrylamide hydrogel for oral insulin delivery // Carbohydrate polymers. – 2014. – V. 112. – P. 627–637.
- Du J. Hemicellulose isolated from waste liquor of viscose fiber mill for preparation of polyacrylamide-hemicellulose hybrid films // International journal of biological macromolecules. – 2018. – V. 108. – P. 1255–1260.
- Tangri A. Polyacrilamide based hydrogels: Synthesis, Characterization and applications // International Journal of Pharmaceutical, Chemical & Biological Sciences. – 2014. – V. 4. – №4. – P. 951–959.
- Tan H. A Simple and environment-friendly approach for synthesizing macroporous polymers from aqueous foams // Journal of colloid and interface science. – 2018. – V. 509. – P. 209–218.
- Dmitriev I. Swelling behavior and network characterization of hydrogels from linear polyacrylamide crosslinked with glutaraldehyde // Materials Today Communications. – 2015. – V. 4. – P. 93–100.
- Feng H. Poly(acrylamide)-MWNTs hybrid hydrogel with extremely high mechanical strength // Open Chemistry. – 2016. – V. 14. – №1. – P. 150–157.
- Shatat R.S., Niazi S.K., Ariffin A. Synthesis and Characterization of Different Molecular Weights Polyacrylamide // IOSR Journal of Applied Chemistry. – 2017. – P. 67–73.
- Зимагулова Л.А., Сидоров Ю.Д., Василенко С.В., Поливанов М.А. Влияние пластификаторов на физико-механические свойства пленочных материалов на основе полиакриламида // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №23. – С. 67–69.
- Anikeeva A.N., Zarubinskii G.M., Danilov S.N. Xylitol and its derivatives // Russian Chemical Reviews. – 1976. – V. 45. – №1. – P. 43.
- Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Панаматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов: Учеб. справ. пособие. – СПб.: Профессия, 2005. – 248 с.
- Гребенева Т.А., Дятлов В.А., Прудсков Б.М., Колотилова Н.В., Ильина М.Н., Киреев В.В. Термическая имидизация акриловых сополимеров, содержащих нитрильные, кислотные и амидные звенья // Пластические массы. – 2011. – №12. – С. 19–22.
- Al-Sabagh A.M., Kandile N.G., El-Ghazawy R.A., Noor El-Din M.R., El-sharakly E.A. Synthesis and characterization of high molecular weight hydrophobically modified polyacrylamide nanolatexes using novel nonionic polymerizable surfactants // Egyptian Journal of Petroleum. – 2013. – V. 22. – №4. – P. 531–538.
- Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: МГУ, 2012. – 55 с.
- Литосов Г.Э., Дворко И.М., Муравский А.А., Чистяков Н.А. Исследование свойств композиций полиакриламида методами термического анализа // Сб. тезисов VIII научно-техническая конференция студентов, аспирантов, молодых ученых «Неделя науки», СПбГТИ(ТУ), СПб.: изд-во СПбГТИ(ТУ), 2019. – С. 192.
- Литосов Г.Э., Дворко И.М. Исследование свойств композиций полиакриламида методом дифференциально сканирующей калориметрии // Материалы научной конференции "Традиции и Инновации", посвященной 190-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2018. – С. 116.