

С. М. Варваренко, М. В. Ференс, В. В. Олекса,
І. А. Дронь, Н. С. Берчук, С. А. Воронов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

СИНТЕЗ ПОЛІАКРИЛАМІДУ З РЕГУЛЬОВАНОЮ МОЛЕКУЛЯРНОЮ МАСОЮ

© Варваренко С. М., Ференс М. В., Олекса В. В., Дронь І. А., Берчук Н. С., Воронов С. А., 2017

Здійснено експериментальні дослідження полімеризації акриламід, ініційованої “окисно-відновною системою” у концентрованих водних розчинах. Синтезовано та охарактеризовано полімери акриламід різної молекулярної маси. Встановлено умови отримання полімерів в присутності сполук різної природи, здатних до участі у процесах передачі ланцюга. Встановлено, що використання тіогліколевої кислоти та пропанолу-2 дає змогу отримувати широкий спектр полімерів із заданими молекулярними масами від 3 до 1200 кДа.

Ключові слова: акриламід, тіогліколева кислота, пропанол-2, поліакриламід.

S. M. Varvarenko, M. V. Ferens, V. V. Oleksa,
I. A. Dron, N. Berchuk, S. A. Voronov

SYNTHESIS OF POLYACRYLAMIDE WITH CONTROLLED MOLECULAR WEIGHT

© Varvarenko S. M., Ferens M. V., Oleksa V. V., Dron I. A., Berchuk N., Voronov S. A., 2017

Experimental studies of acrylamide polymerization initiated by redox system in concentrated aqueous solutions were conducted. Acrylamides of different molecular weights were synthesized and characterized. The conditions of polymer synthesis in the presence of compounds, capable of participating in the step of chain transfer, were established. According to an investigation, the use of thioglycolic acid and 2-propanone allows to obtain polymers in a wide range of molecular weights – from 3 to 1200 kDa.

Key words: acrylamide, thioglycolic acid, 2-propanone, polyacrylamide.

Постановка проблеми. Полімери акриламід широко застосовуються у різних галузях промисловості. Вони використовуються як флокулянти, регулятори реології, модифікатори, закріплювачі ґрунтів та для виробництва гідрогелів [1–3].

До недавнього часу найбільший практичний інтерес представляли поліакриламід з високою молекулярною масою ($M_n = 10^6 - 10^7$ Да) [4]. Для їх отримання необхідні висока чистота мономерів, малі концентрації ініціатора, відсутність кисню і домішок іонів металів. Проте щоразу частіше виникають потреби розширити можливості використання поліакриламід, зокрема отримання його концентрованих розчинів у воді. Одним з методів, які уможливають цього досягти, є створення методик синтезу поліакриламід з заданою молекулярною масою і отримання його полімерів, які навіть за високої концентрації утворюють розчини невисокої в'язкості.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Полімери акриламід мають унікальний комплекс властивостей, який зараховує їх до полімерів багатofункціонального призначення, що широко використовуються у різних областях техніки і технології [1, 4, 5].

Основним методом синтезу полімерів і кополімерів на основі акриламідів є радикальна полімеризація, яка може проводитись у розчині, емульсії, суспензії, а також у масі кристалічних або розплавлених мономерів [6]. Найбільше поширення має гомогенна радикальна полімеризація акриламідів у водному середовищі за ініціювання окисно-відновними системами.

Поліакриламідів, синтезованих гомогенною полімеризацією у водних розчинах, характеризуються високою молярною масою (ММ, що може досягати 10^7 Да) і одержуються у вигляді високов'язких розчинів з концентрацією полімеру не більше як 6–8 % [7].

До того ж повідомлень про отримання та використання полімерів акриламідів у концентрованих (10–20 %) розчинах (з регульованою молекулярною масою поліакриламідів) немає [1, 6].

Мета роботи – розробити умови одержання поліакриламідів радикальною полімеризацією ініційованої окислювально-відновної системи із застосуванням як регулятори росту ланцюга тіоглікової кислоти або пропанолу-2. Зниження молекулярної маси полімерів забезпечить можливість отримання їх висококонцентрованих (10–20 %) водних розчинів невисокої в'язкості.

Виклад основної інформації і обговорення результатів. Перед викладом основної інформації наведемо експериментальну частину з описом методів синтезу та методик їх виконання. У досліджах використовували водні розчини із вмістом 10–20 % акриламідів. Реакція ініціювалася окислювально-відновною системою персульфат амонію-тіосульфат натрію (ПСА-ТСН). Залишковий вміст мономера визначали морфоліновим методом [8].

Методика одержання поліакриламідів з молекулярною масою (ММ) у межах 3–100 кДа. Водний розчин акриламідів 20 % та тіоглікової кислоти 0,05–2,5 % продувають аргонем упродовж 30 хв і додають ініційувальну систему водний розчин персульфату амонію і тіосульфату натрію. Реакцію проводять під час перемішування за температури 323 К протягом 2–4 год. Поліакриламід (ПАА) виділяють осадженням у метанол з водного розчину та тричі переосаджують з води у метанол. Очищений полімер сушать до постійної маси у вакуумі за кімнатної температури.

Методика одержання поліакриламідів з молекулярною масою у межах 150–1000 кДа. Водний розчин акриламідів 10–12 % та 2-пропанолу 0,05–3 % продувають аргонем упродовж 20 хв, додають ініційувальну систему водний розчин персульфату амонію і тіосульфату натрію. Реакцію ведуть за перемішування при температурі 313 К протягом 2–4 год. ПАА виділяють осадженням в ацетон з водного розчину, та тричі переосаджують з води в ацетон. Очищений полімер сушать до постійної маси у вакуумі за кімнатної температури.

Молекулярну масу отриманих олігомерів розраховували за рівнянням Марка-Хаувінка після визначення характеристичної в'язкості розчинів олігомерів за методикою [9]. Молекулярну масу полімерів також визначали методом гель-проникної хроматографії (GPC).

Кінетичні дослідження проводили гравіметричним методом, висаджуючи пробу реакційної суміші в семикратний (за об'ємом) надлишок осаджувача. Отриману суміш центрифугували у пробірці відомої маси, при 3000 об/хв 20–30 хв до повного осадження полімеру. Надосадкову рідину зливали, а осад полімеру сушили до постійної маси у вакуумі.

Визначення молекулярно-масового розподілу зразків поліакриламідів проводили методом турбідиметричного титрування. Турбідиметричне титрування розчину поліакриламідів у воді осаджувачем (метанолом) виконують за допомогою спектрофотометра “ЮНИКО 1201” за кімнатної температури. Спочатку проводять попереднє титрування. У плоскодонну колбу наливають 15 мл розчину поліакриламідів у воді концентрацією 0,1–0,01 %, і під час перемішування титрують розчин метанолом до появи мутності. У такий спосіб визначають орієнтовний об'єм осаджувача. Точніше титрування виконують у кюветі. Кювету заповнюють 15 мл вихідного розчину полімеру, і за безперервного перемішування додають у кювету осаджувач (на 1/3 менше, ніж пішло на орієнтовне титрування). У кювету порівняння наливають вихідний розчин полімеру. Встановлюють кювету у кюветотримач спектрофотометра і вимірюють оптичну густину (D) робочого розчину. Потім продовжують титрування під час перемішування, повільно невеликими

порціями 0,2–0,4 мл додаючи осаджувач. Заміри D проводять після кожного додавання осаджувача до того моменту, поки оптична густина розчину не перестане зростати.

Результати і обговорення. Важливим етапом у створенні гідрогелів на основі акриламід у було розроблено метод синтезу лінійних полімерів, який дав би змогу регулювати їх молекулярну масу, а, відповідно, реологічні характеристики їх розчинів.

Необхідність у поліакриламіді стосовно невисокої молекулярної маси виникає, наприклад, за синтезу гідрогелів через конденсацію форполімерів (коли загальна концентрація гелеутворювальних форполімерів 20–25 %). Викликана вона тим, що використання поліакриламід з молярною масою більше як 300 000 Да призводить до істотного впливу процесів самоструктурування вже на стадії змішування, що не дає змоги отримувати відтворювані властивості гідрогелів.

Для отримання порівняно низькомолекулярних олігомерів акриламід у методах радикальної полімеризації використовують спеціальні добавки – регулятори. Залежно від умов виконання синтезу, як регулятори можуть виступати хлоровані вуглеводні, сірковмісні сполуки, деякі спирти.

За полімеризації акриламід у водному середовищі, як регуляторів молекулярної маси обрано сполуки різної природи, які проявляють неоднакову активність у радикальних реакціях обриву ланцюга – тіогліколеву кислоту (TiO) і пропанол-2. Використання тіогліколевої кислоти зумовлене її розчинністю у водному реакційному середовищі (на відміну від інших меркаптосполук). До того ж можливе входження кінцевих гідрофільних фрагментів тіогліколевої кислоти у структуру макромолекули незначно впливатиме на колоїдно-хімічні та інші властивості полімеру.

Кінетичними дослідженнями перебігу полімеризації у присутності регулятора – тіогліколевої кислоти за ініціювання окислювально-відновною системою було показано, що цього типу полімеризація характеризується доволі високими швидкостями і ступенями конверсії мономеру.

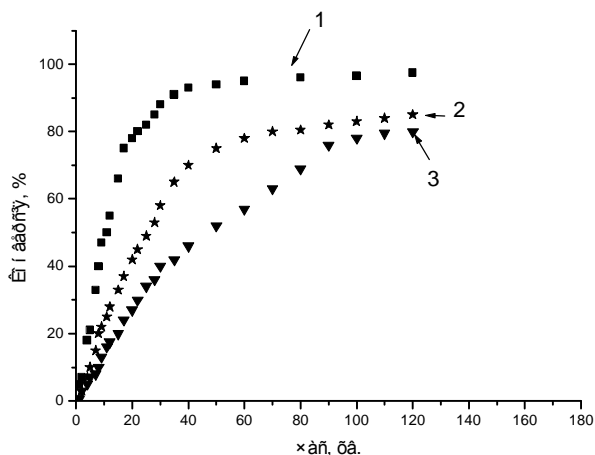


Рис. 1. Залежність конверсії мономеру від часу полімеризації акриламід у присутності регулятора TiO , $C_{AA}=20\%$, $T_p=323\text{ K}$, концентрація ініціуювальної суміші становитиме:
1 – 0,05 %; 2 – 0,3 %; 3 – 1 %

З наведених залежностей бачимо, що основна кількість до 60–80 % полімеру утворюється уже протягом перших 30–60 хв (залежно від умов) проходження реакції полімеризації, а подальше зростання конверсії відбувається уже не так стрімко. Визначення кількості мономеру в реакційній масі через 4 год проходження реакції вказує на те, що при цьому способі здійснення полімеризації (початкова концентрація акриламід 20 %, $C_{TiO}=0,01\text{--}1,0\%$) вміст непрореагованого акриламід становить 1,3–1,6 %. Кінетичні залежності отримані через гравіметричне визначення кількості утвореного полімеру під час його виділення через висадження у семикратний надлишок метанолу. Тому конверсія за отриманим полімером і аналіз на залишковий мономер не узгоджуються між собою (частина низькомолекулярного полімеру не висаджується). Здійснені дослідження дали змогу визначити, що за усіх обраних умов ($C_{AA}, C_{TiO}, C_{In}, T=323\text{ K}$) через 4 год проходження реакції досягається більш ніж 97 % конверсія мономеру, а практичний вихід полімеру після очищення переосадженням становить 85–90 %.

Під час виконання полімеризації акриламід у воді у присутності регулятора було встановлено, що за концентрації тіогліколевої кислоти у реакційній суміші від 0,05 до 1,2 %

отримують реакційні суміші із закономірно різними значеннями молекулярної маси. За результатами досліджень за впливом кількості регулятора у реакційній суміші (тіогліколевої кислоти) на молекулярну масу встановлена залежність, яку показано на рис. 2, а крива 1. Бачимо, що з ростом концентрації регулятора молекулярна маса зменшується нелінійно.

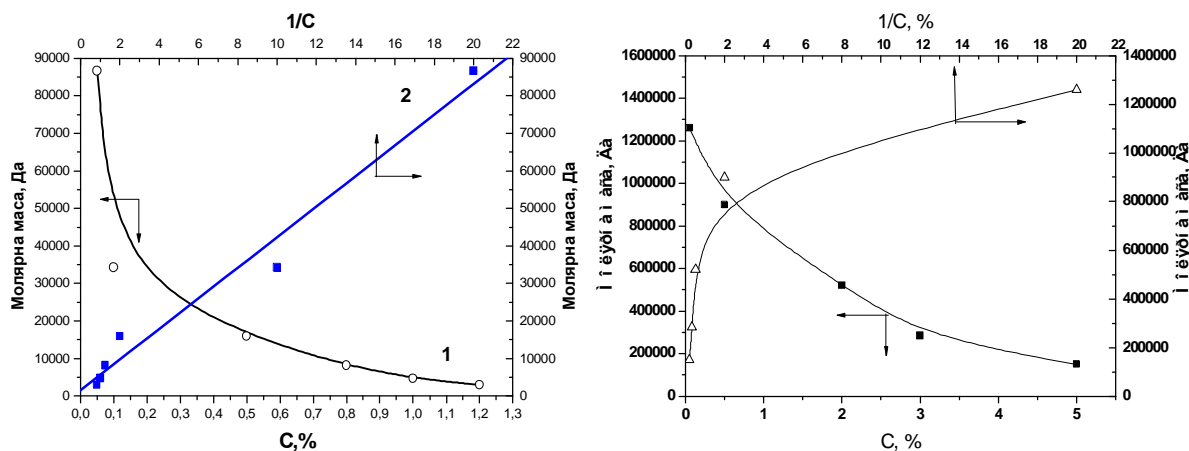


Рис. 2. Залежність молекулярної маси олігомерів від концентрації регулятора: а – з використанням тіогліколевої кислоти; б – з використанням пропанолу-2

Спрямлення залежності 1 (рис. 2, а) у координатах оберненої концентрації свідчить про відповідність закономірностей полімеризації у цьому випадку до класичної залежності молекулярної маси полімеру під час передачі на присутню у системі сполуку, яка здатна обривати матеріальні ланцюги із збереженням кінетичних. Передача ланцюга на воду, яка використовується як розчинник, фактично не впливає на полімеризацію акриламідів [7].

При цьому обрив ланцюга регулятором росту відображається на молекулярно-масовому розподілі (ММР) отриманих полімерів. Дослідження ММР проводили методом турбідиметричного титрування. На рис. 3 показано характерні криві турбідиметричного титрування зразків поліакриламідів з середньою ММ=3000 Да і ММ=4700 Да, отриманих з використанням тіогліколевої кислоти у їх диференційному вигляді.

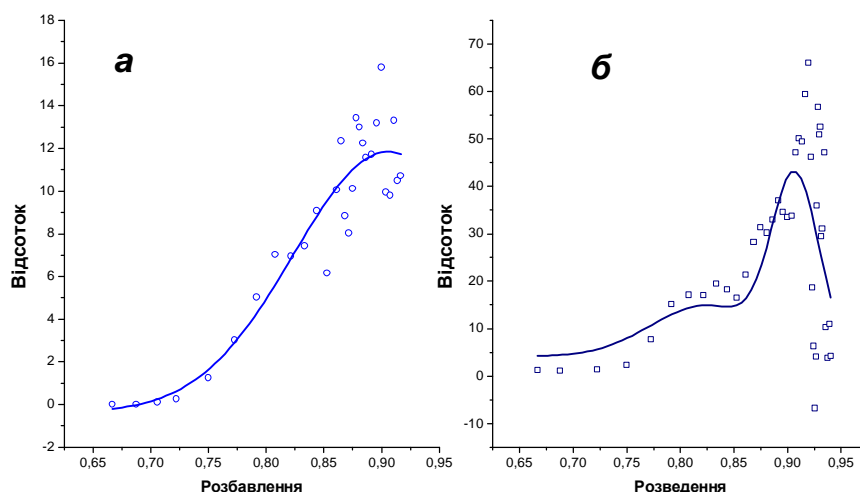


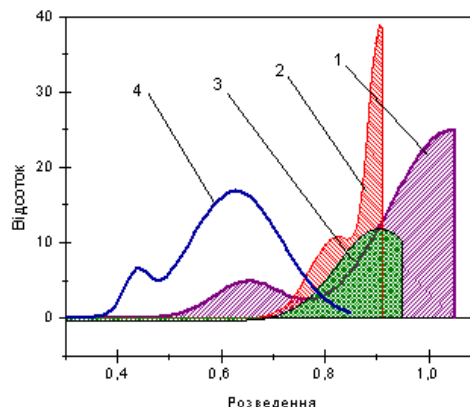
Рис. 3. Характерні криві турбідиметричного титрування зразків поліакриламідів з: а – ММ=3000 Да і б – ММ=4700 Да

Можна побачити, що у присутності регулятора росту розподіл має експотенційний характер, який є властивий у випадку обриву передачею. При цьому такий розподіл, у чистому вигляді спостерігається тільки за порівняно великих концентрацій регулятора росту (1,2 % і більше). Уже за концентрації тіогліколевої кислоти 1 % і менше (рис. 4) у зразку полімеру разом з фракцією з

експотенційним розподілом спостерігається фракція макромолекул вищої молекулярної маси, утворених за рахунок квадратичного обриву (рекомбінації).

Подальше зменшення концентрації тіоглікової кислоти закономірно приводить до зростання частки макромолекул, утворених за рахунок рекомбінації. Отже, задаючи концентрацію тіоглікової кислоти у початковій мономерній суміші, можна отримувати олігомери акриламідю з середньою ММ від 3000 до 90 кДа.

Рис. 4. Характерні диференційні криві турбідиметричного титрування низькомолекулярного поліакриламідю: 1 – ММ=34300 Да; 2 – ММ=4700 Да; 3 – ММ=3000 Да, 4 – ММ=86600 Да



Проте для отримання полімерів з молярною масою понад 100 кДа, використання тіоглікової кислоти як регулятора уже не приводило до відтворюваних результатів. За зменшення вмісту тіоглікової кислоти істотно розширюється молекулярно-масовий розподіл утвореного полімеру, що свідчить про присутність як низькомолекулярних продуктів, так і макромолекул значно вищої молекулярної маси. Висока неоднорідність полімеру за молекулярною масою може мати негативний вплив, особливо під час їх використання для отримання гідрогелевих матриць з контрольованими властивостями.

Тому була розроблена методика синтезу під час використання як регулятора пропанолу-2, яка дає можливість отримувати полімери акриламідю з молекулярною масою 150–1300 кДа.

На рис. 2, б показано залежність молекулярної маси поліакриламідю від концентрації пропанолу-2 як регулятора молекулярної маси. Відхилення від прямої лінії за спрямлення в координатах оберненої концентрації у цьому випадку може свідчити про значний вплив в'язкості реакційної маси, яка істотно зростає за високих значень конверсії. Як наслідок, відбувається уповільнення дифузії макрорадикалів, що ростуть, і різко зменшується ймовірність їх взаємодії з молекулами регулятора, а також можливість їх рекомбінації.

Молекулярно масовий розподіл у зразках поліакриламідю, отриманого за цим методом, відрізняються істотною полідисперсністю, що відображається у доволі широкому молекулярно-масовому розподілі (рис. 5, а).

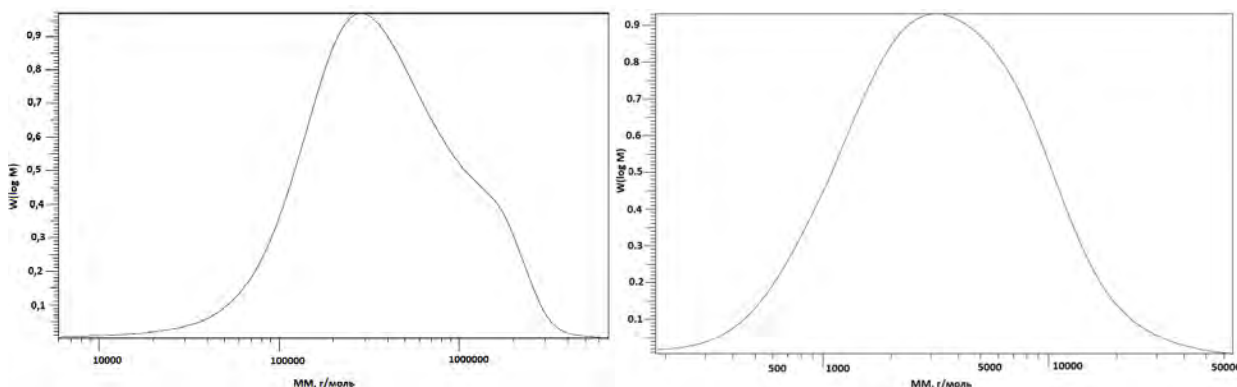


Рис. 5. Молекулярно масовий розподіл зразків поліакриламідю (за даними GPS): 1 – синтезований з регулятором росту пропанолом-2 (зразок № 9, табл. 1); 2 – регулятор ММ тіоглікова кислота (зразок № 6, табл. 1)

У результаті здійснення досліджень було встановлено, що максимально можлива концентрація полімеру, яка може бути отримана у цих умовах, становить 12 %, що пов'язано із істотним зростанням в'язкості системи, особливо під час отримання полімерів з ММ, близьких до 1000 кДа. У цих умовах через локальні перегріву відбувається неконтрольоване структурування і утворення нерозчинного полімеру (таблиця).

Залежність молекулярної маси та практичного виходу полімерів від умов виконання полімеризації

№ з/п	Регулятор	Умови синтезу				практичний вихід, %	молекулярна маса
		Концентрації компонентів, %			температура, К		
		АА	регулятора	ініціювальна система (ПСА-ТСН), %			
1	Тіо	20	0,05	0.21	323	95,8	86600
2	Тіо	20	0,1	0.21	323	93,2	34300
3	Тіо	20	0,5	0.21	323	88,4	17000
4	Тіо	20	0,8	0.21	323	86,1	10500
5	Тіо	20	1	0.21	323	82,7	4700
6	Тіо	20	1,2	0.21	323	80,8	¹ 3000
7	пропанол-2	10	0,05	0.012	313	97,5	1264*10 ³
8	пропанол-2	10	2	0.012	313	97,7	520*10 ³
9	пропанол-2	10	3	0.012	313	97,2	¹ 284*10 ³

¹ За даними GPS.

Зменшення практичних виходів поліакриламідів із зменшенням його молекулярної маси пов'язано з частковими втратами під час переосадження. Цей факт особливо проявляється під час отримання ПАА з молекулярними масами, меншими за 30 кДа.

Висновки. Розроблено метод синтезу, який дає змогу отримувати олігомери та полімери акриламідів заданої молекулярної маси, залежно від кількості та природи використаного регулятора молекулярної маси. Визначено умови виконання радикальної полімеризації акриламідів за окисно-відновного ініціювання у водному розчині з використанням регуляторів різної природи. Встановлено, що використання тіогліколевої кислоти найефективніше для отримання поліакриламідів з молекулярною масою від 3 до 90 кДа за концентрації розчину до 20 %. Пропанол-2 як регулятор молекулярної маси дає можливість отримувати полімери із заданою масою у межах від 150 до 1300 кДа, проте початкова концентрація мономеру у розчині при цьому не може перевищувати 12 % через значне зростання в'язкості реакційної суміші за конверсій понад 60 % і неможливості забезпечити ізотермічні умови реалізації процесу. Отримання водорозчинних полімерів з керованою молекулярною масою дає можливість гнучко підходити до конструювання на їх основі полімерних систем (гідрогелів) із заданими параметрами полімерної матриці.

1. Zhenbin Chen, Xiaojiao Li, Jiapeng Long, Xiaolan Wei, Xueyan Du Study on the Cationic Polyacrylamide Synthesized by Inverse Emulsion Polymerization // *Journal of Materials and Applications*. – 2012. – № 1. – P. 47–55. 2. O'Shea J. P., Qiao G. G., Franks G. V. Solid-liquid separations with a temperature-responsive polymeric flocculant: effect of temperature and molecular weight on polymer adsorption and deposition // *Journal of colloid and interface science* 348 (1), 9–23. 3. Лопатин В. В., Аскадский А.А. Полиакриламидные гидрогели в медицине. – М.: Научный мир, 2004. – 264 с. 4. Caulfield M. J., Hao X., Qiao G. G., Solomon D. H. Degradation on polyacrylamides. Part I. Linear polyacrylamide // *Polymer*. – 2010. – 44 (5). – S. 1331–1337. 5. Абрамова Л. И., Байбурдов Т. А., Григорян Э. П. и др. Полиакриламид / под ред. В. Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1992. 192 с. 6. Caulfield M.J., Qiao G. G., Solomon D.H. Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides // *Chem.*

Rev. – 2002. – 102. – S. 3067–3083. 7. Липин А. А., Шибашов А. В., Липин А. Г. Кинетика полимеризации акриламида в концентрированных водных растворах // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, Вып. 1. – С. 103–108. 8. Сиггиа С. Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сиггиа, Дж. Г. Ханна. – М.: Химия, 1983. – 670 с. 9. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1976. – 415 с.

УДК 678.744

В. В. Антонюк¹, О. В. Суберляк¹, В. В. Красінський¹, Т. Гарбач², Н. В. Хамула¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас,

²Львівська політехніка,
кафедра полімерних процесів (Польща)

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ

© Антонюк В. В., Суберляк О. В., Красінський В. В., Гарбач Т., Хамула Н. В., 2017

Розроблено новий спосіб одержання структурованих водостійких плівок на основі полівінілового спирту (ПВС) та модифікованого монтморилоніту. Досліджено вплив бури, рН-середовища та вмісту модифікованого монтморилоніту на реологічні характеристики ПВС, а також водопоглинання плівок на його основі. Встановлено, що вміст модифікатора та рН-середовища для розчинення ПВС істотно впливають на в'язкісні та експлуатаційні характеристики досліджуваного композиту. Показано, що механічні властивості та водостійкість плівок, одержаних у кислому середовищі, є найвищими.

Ключові слова: полівініловий спирт, монтморилоніт, модифікатор, в'язкість, експлуатаційні характеристики, бура, термообробка.

V. V. Antonyuk, O. V. Suerlyak, V. V. Krasinsky, T. Garbac, N. V. Hamula

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON MODIFIED POLYVINYL ESYET

© Antonyuk V. V., Suerlyak O. V., Krasinsky V. V., Garbach T., Hamula N. V., 2017

A new method of obtaining structured waterproof films based on polyvinyl alcohol (PVA) and modified montmorillonite. Was investigated the influence of borax, pH environment and content of modified montmorillonite on the rheological properties of PVA and water absorption of films based on it. It was established that the modifier content and pH environment to dissolve PVA significantly affect on the viscosity and exploitation characteristics of the composite. It is shown that the best are water resistance and mechanical properties of pellicles obtained in an acidic environment.

Key words: polyvinyl alcohol, montmorillonite, modifier, viscosity, exploitation characteristics, borax, heat treatment.

Постановка проблеми. Полівініловий спирт (ПВС) застосовується у промислових, комерційних, медичних та продовольчих секторах і використовується для виробництва багатьох кінцевих продуктів, таких як лаки, смоли, хірургічні нитки та упакування для харчових матеріалів, які часто знаходяться у контакті з їжею. Цей полімер використовується для змішування з іншими полімерами для поліпшення механічних властивостей одержаних плівок завдяки сумісній структурі