

ГИДРОЛИЗ ПОЛИАКРИЛАМИДА В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ

© 2023 г. Л. Ю. Донецкова¹, А. С. Озерин^{1,*}, А. Е. Михайлюк², Ф. С. Радченко¹,
Д. С. Андреев³, Е. С. Титова¹, В. А. Бабкин³, И. А. Новаков¹

¹ Волгоградский государственный технический университет, пр. В. И. Ленина 28, Волгоград, 400005 Россия

² Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

³ Волгоградский государственный технический университет (Себряковский филиал), Михайловка, 403343 Россия

*e-mail: asozerin@vstu.ru

Поступило в редакцию 29 сентября 2023 г.

После доработки 8 ноября 2023 г.

Принято к печати 9 ноября 2023 г.

Изучен процесс гидролиза амидных групп полиакриламида в присутствии дисперсии наноразмерных частиц меди, полученных восстановлением катионов меди тетраборатом натрия. Квантово-химический расчет показал увеличение эффективного положительного заряда на атоме углерода в амидной группе полиакриламида при образовании комплекса с медью. Рассчитаны энергии взаимодействия звеньев макромолекул полиакриламида и полиакриловой кислоты с единицей поверхности наночастицы меди. Значительная разница этих энергий приводит к замещению амидных групп полимера, подвергшихся гидролизу, с поверхности частиц меди на амидные группы, не участвовавшие в реакции. Степень гидролиза полиакриламида в присутствии наночастиц меди составила 89%, а в отсутствие частиц – 22%.

Ключевые слова: полиакриламид, сульфат меди, наночастицы меди, гидролиз, полимераналогичные реакции

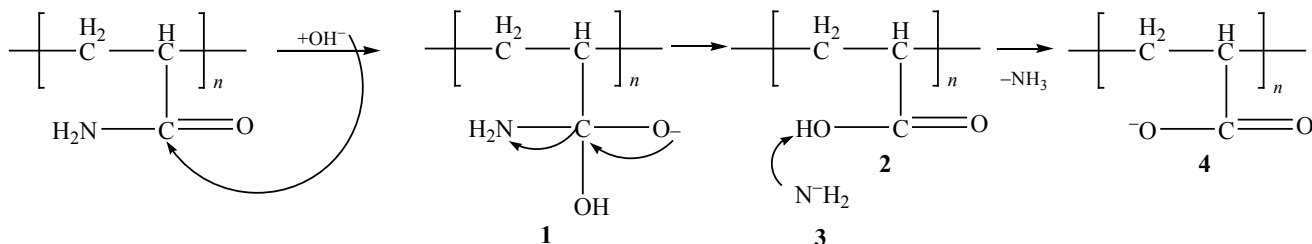
DOI: 10.31857/S0044460X23120144, **EDN:** ODGMEQ

Исследованиям в области химических превращений макромолекул, в настоящее время уделяется большое внимание [1–5]. Повышенный интерес к данной тематике обусловлен потребностью в направленной модификации полимеров с целью получения полимерных материалов с заданными химическими, физическими и механическими свойствами.

Одним из видов химических превращений полимеров являются полимераналогичные превращения, при протекании которых происходит взаимодействие функциональных групп макромолекул с низкомолекулярными агентами [3–5]. Для обеспечения полноты доступа низкомолекулярных агентов к функциональным группам полимера, реакции проводят в растворах или расплавах полимеров в кислых или щелочных средах и при

повышенной температуре среды [4, 5]. Естественным ограничением применения данного способа модификации полимеров является возможность протекания деструкции макромолекул. Таким образом, полимераналогичные превращения необходимо проводить в относительно мягких условиях с использованием катализаторов, в качестве которых часто используют неорганические кислоты и щелочи [3–5]. Однако в работах [6, 7] исследованы закономерности каталитического гидролиза лактамовых циклов поли-N-винилпирролидона, адсорбированного на поверхности наноразмерных частиц меди. Авторами [6, 7] установлена зависимость максимальной степени конверсии реакции гидролиза от устойчивости комплекса макромолекул полимера с частицами меди. Предложенный метод проведения полимераналогичных превращений с применением в качестве катализаторов на-

Схема 1.



норазмерных частиц металлов может существенно расширить возможности модификации полимеров и, следовательно, дальнейшие исследования в этой области являются актуальными.

Целью данной работы является разработка подходов к определению возможности осуществления катализа наноразмерными частицами меди полимераналогичных превращений и его практическая реализация.

В качестве модельной реакции была выбрана реакция гидролиза амидных звеньев полиакриламида. Сополимеры акриламида и акриловой кислоты, которые являются продуктами гидролиза полиакриламида, находят широкое применение, например, в процессах водоподготовки, для водозащиты нефтяных пластов, бумажной промышленности [8–10].

Возможность использования наноразмерных металлических частиц для катализа реакции гидролиза амидных групп полиакриламида и достижения значительных степеней конверсий определяется двумя условиями. Первое – непосредственно само каталитическое воздействие медных частиц на химическую реакцию [6]. Известно, что реакция гидролиза амидов протекает очень медленно, так как амины, особенно анионы аминов, являются плохой уходящей группой [11]. Поэтому гидролиз амидов проводится в присутствии кислот или оснований при повышенной температуре [2]. Получение частиц меди восстановлением катионов меди тетраборатом натрия приводит к сильному смещению рН среды в щелочную сторону (рН 10–11), поэтому, в дальнейшем рассмотрим механизм щелочного гидролиза полиакриламида.

Известно, что гидролиз амидных групп в полиамидах в щелочной среде протекает по 2 бимолекулярному ацильному механизму (схема 1) [12].

Лимитирующей стадией щелочного гидролиза амидов карбоновых кислот является атака карбонильного кислорода гидроксил-анионом с образованием тетраэдрического интермедиата **1** (схема 1) [12]. Следовательно, при увеличении эффективного положительного заряда на центральном атоме углерода интермедиата следует ожидать увеличение скорости реакции.

Нами был произведен квантово-химический расчет геометрического и электронного строения молекулы $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CONH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CONH}_2)$ (структура **1**), как структурного аналога изучаемого полимера (рис. 1). Поскольку первой стадией гидролиза является нуклеофильное присоединение к углероду карбонильной группы, важным

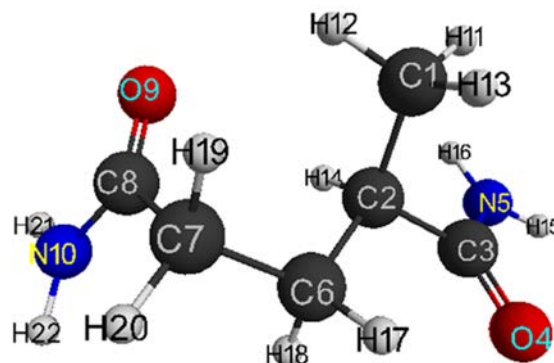


Рис. 1. Геометрическое и электронное строение структуры **1** (E_0 – 1286570 кДж/моль).

Таблица 1. Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах структуры 1

Связь	$d, \text{Å}$	Валентный угол	$\omega, \text{град}$	Атом	Заряд
C ² -C ¹	1.55	C ¹ C ² C ³	109	C ¹	-0.574
C ³ -C ²	1.52	C ⁶ C ² C ³	109	C ²	-0.44
O ⁴ -C ³	1.22	C ² C ³ O ⁴	123	C ³	+0.912
N ⁵ -C ³	1.36	N ⁵ C ³ O ⁴	122	O ⁴	-0.647
C ⁶ -C ²	1.54	C ² C ³ N ⁵	114	N ⁵	-0.94
C ⁷ -C ⁶	1.55	C ¹ C ² C ⁶	112	C ⁶	-0.359
C ⁸ -C ⁷	1.51	C ² C ⁶ C ⁷	114	C ⁷	-0.535
O ⁹ -C ⁸	1.22	C ⁶ C ⁷ C ⁸	110	C ⁸	+0.865
N ¹⁰ -C ⁸	1.35	C ⁷ C ⁸ O ⁹	122	O ⁹	-0.649
H ¹¹ -C ¹	1.08	N ¹⁰ C ⁸ O ⁹	123	N ¹⁰	-0.931
H ¹² -C ¹	1.08	C ⁷ C ⁸ N ¹⁰	115	H ¹¹	+0.20
H ¹³ -C ¹	1.08	C ² C ¹ H ¹¹	111	H ¹²	+0.254
H ¹⁴ -C ²	1.08	C ² C ¹ H ¹²	109	H ¹³	+0.207
H ¹⁵ -N ⁵	1.00	C ² C ¹ H ¹³	110	H ¹⁴	+0.25
H ¹⁶ -N ⁵	0.99	C ¹ C ² H ¹⁴	108	H ¹⁵	+0.359
H ¹⁷ -C ⁶	1.08	C ³ N ⁵ H ¹⁵	119	H ¹⁶	+0.356
H ¹⁸ -C ⁶	1.08	C ³ N ⁵ H ¹⁶	122	H ¹⁷	+0.258
H ¹⁹ -C ⁷	1.08	C ² C ⁶ H ¹⁷	108	H ¹⁸	+0.219
H ²⁰ -C ⁷	1.08	C ² C ⁶ H ¹⁸	109	H ¹⁹	+0.26
H ²¹ -N ¹⁰	1.00	C ⁶ C ⁷ H ¹⁹	110	H ²⁰	+0.218
H ²² -N ¹⁰	0.99	C ⁶ C ⁷ H ²⁰	109	H ²¹	+0.361
		C ⁸ N ¹⁰ H ²¹	119	H ²²	+0.356
		C ⁸ N ¹⁰ H ²²	123		

моментом является величина положительного эффективного заряда на атомах углерода карбонильной группы. На рис. 1 это атомы C³ и C⁸. В табл. 1 приведены длины связей, валентные углы и заряды, возникающие на атомах в структуре 1. Расчеты выполнялись с соблюдением закона сохранения заряда: сумма зарядов на всех атомах структур должна быть равной 0. Как видно из табл. 1, закон сохранения заряда выполняется в полной мере. При добавлении меди к структуре 1, происходит координация ее с атомами O⁴ (структура 2) или O⁹ (структура 3) (рис. 2, 3). Координация меди с атомами азота не происходит.

Расчеты показали, что координация меди с атомом O⁴ приводит к увеличению эффективного положительного заряда на атоме C⁸ с +0.865 до +0.926, а в случае координации меди с атомом O⁹ положительный заряд на атоме C³ возрастает с +0.912 до +1.036. Рассчитана общая энергия структуры 1 – E_0 –1286570 кДж/моль, структу-

ры 2 – E_0 –5567838 кДж/моль, структуры 3 – E_0 –5567874 кДж/моль. Таким образом, видно, что общая энергия системы в присутствии частиц меди снижается практически в 4.5 раза. Таким образом, можно сделать предположение, что присутствие в растворе полиакриламида дисперсии частиц меди должно способствовать увеличению скорости гидролиза амидных групп.

Вторым необходимым условием для достижения глубоких степеней превращения в реакции гидролиза амидных групп полиакриламида является разница в энергиях взаимодействия звеньев макромолекулы полимера, содержащих амидные или карбоксильные группы, с поверхностью медных частиц. Если энергия взаимодействия звеньев с карбоксильными группами будет меньше, то в этом случае будет проходить замещение модифицированных фрагментов макромолекул с поверхности медных частиц на исходные не модифицированные фрагменты [7].

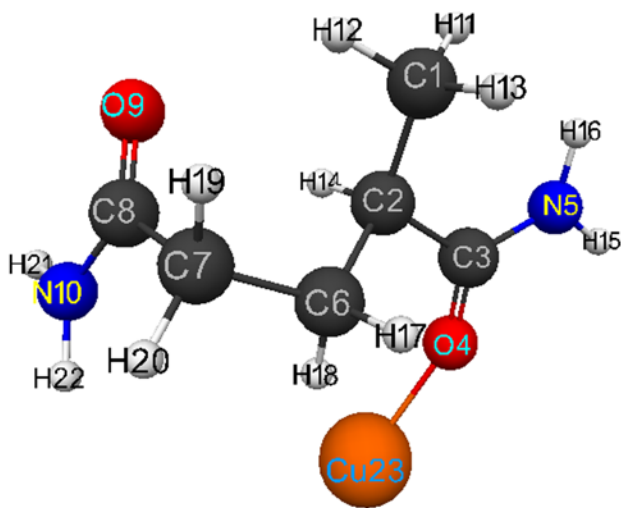


Рис. 2. Геометрическое и электронное строение структуры **2** (E_0 –5567838 кДж/моль).

Для расчета энергии взаимодействия функциональных групп полиакриламида или полиакриловой кислоты с поверхностью частиц меди, были получены дисперсии частиц меди восстановлением катионов меди терабора́том натрия в присутствии указанных полимеров. Дисперсии исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 4).

Дисперсия частиц, полученная в присутствии полиакриламида, представляет собой совокупность малых частиц размером 1.7–5.8 нм (рис. 4а) и характеризуется узким распределением частиц по размерам, с максимумом распределения 2.7 нм, а дисперсия, полученная в присутствии полиакриловой кислоты – размерами 3–20 нм и максимумом 3.8 нм (рис. 4б). Большая доля частиц каждой дисперсии имеет форму близкую к сферической (рис. 4).

На картине электронной дифракции от дисперсий частиц, полученной в присутствии полиакриламида (рис. 4), дифракционные кольца соответствуют межплоскостным расстояниям 2.05, 1.24 и 1.07 Å, что согласуется с межплоскостными расстояниями 2.08, 1.27 и 1.08 Å кристаллической решетки меди [13]. Для дисперсии частиц, полученных с использованием полиакриловой кислоты дифракционные кольца соответствуют межплос-

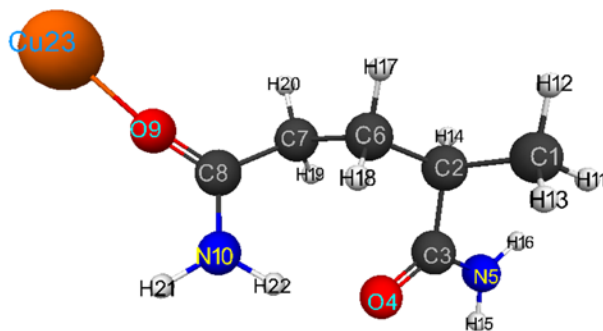


Рис. 3. Геометрическое и электронное строение структуры **3** (E_0 –5567874 кДж/моль).

скостным расстояниям 2.08, 1.84 и 1.25 Å, что так же согласуется с межплоскостными расстояниями 2.08, 1.81 и 1.27 Å кристаллической решетки меди [13].

Энергию взаимодействия функциональных групп полимеров с поверхностью наночастиц меди рассчитывали по уравнению (1), принимая допущение, что полученные наночастицы сферической формы.

$$\Delta G = \frac{kT \ln c_n}{\pi d^2}, \quad (1)$$

где k – константа Больцмана, T – температура, c_n – концентрация полимера в момент получения частиц, d – диаметр частиц [14].

Расчеты показали, что энергия взаимодействия макромолекулы полиакриламида с наночастицей меди -3.52×10^{-4} Дж/м², а полиакриловой кислоты -1.77×10^{-4} Дж/м². Таким образом, второе условие, необходимое для достижения глубоких степеней превращения реакции гидролиза амидных групп полиакриламида, выполняется.

Для оценки эффективности катализа наночастицами меди реакции гидролиза амидных групп полиакриламида был проведен гидролиз двумя способами: в присутствии наночастиц меди,

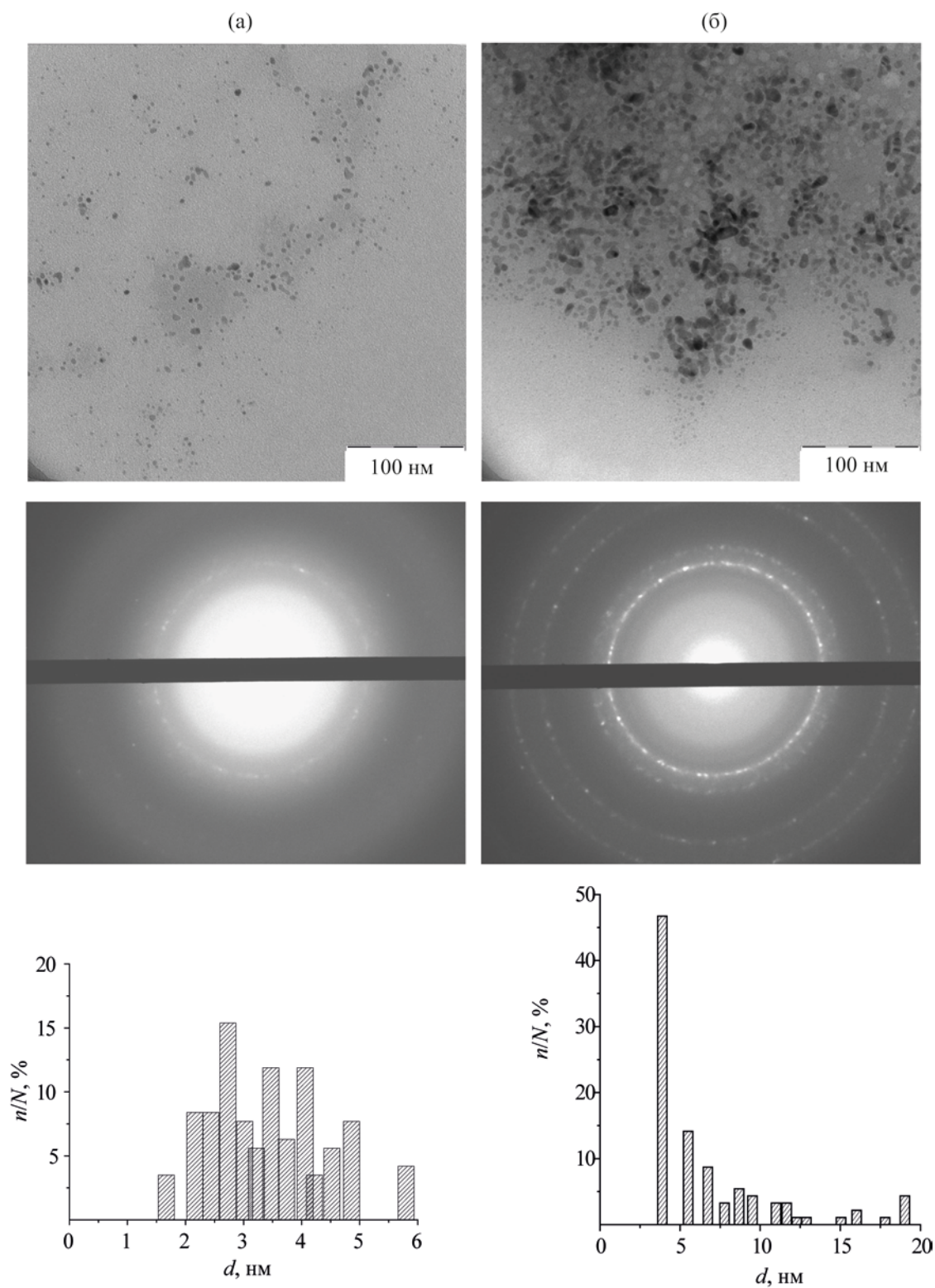


Рис. 4. ПЭМ-Микрофотографии, дифрактограммы дисперсий и гистограммы численного распределения частиц меди по размеру: дисперсии, полученные в присутствии полиакриламида (а) и полиакриловой кислоты (б).

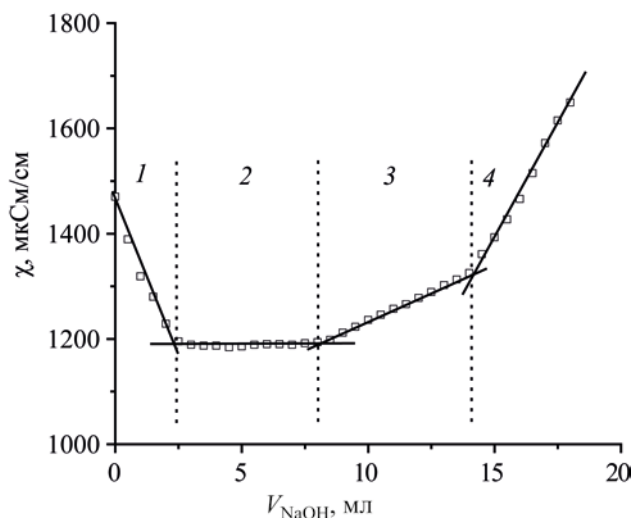


Рис. 5. Кривая кондуктометрического титрования смеси полиакриламида с дисперсией частиц меди по истечении 1 сут.

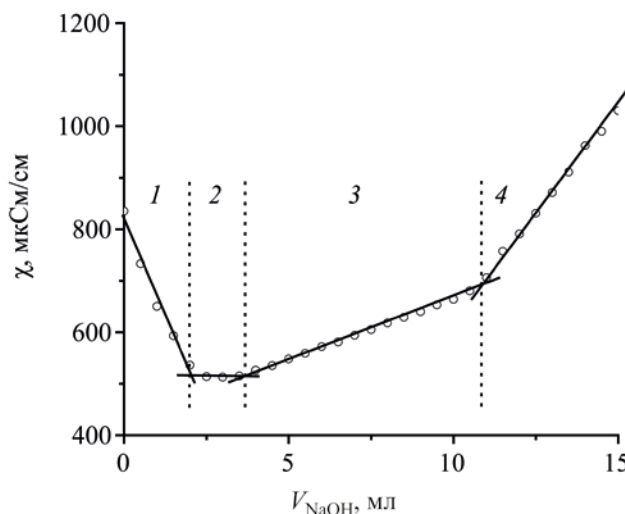


Рис. 6. Кривая кондуктометрического титрования смеси полиакриламида и тетрабората натрия по истечении 1 сут.

полученных восстановлением катионов меди тетраборатом натрия, и при добавлении только тетрабората натрия. Определение степени гидролиза методом кондуктометрического титрования алиquotы реакционной смеси, проводили в присутствии избытка соляной кислоты, титрованием раствором гидроксида натрия. На кривых титрования (рис. 5 и 6) можно выделить 4 участка. Первый участок соответствует титрованию избыточной HCl. Второй – титрованию карбоксильных групп гидролизованного полиакриламида (показателю константы диссоциации акриловой кислоты pK_a 4.26 [15]). На третьем участке происходит титрование борной кислоты с показателями констант диссоциации каждой ступени pK_{a1} 9.24, pK_{a2} 12.74 и pK_{a3} 13.80 [15]. На четвертом участке возрастание удельной электропроводности обусловлено добавлением избытка титранта.

Произведенные расчеты показывают, что степень гидролиза полиакриламида в присутствии дисперсии наночастиц меди составила 89%, а без частиц – 22%, следовательно, наноразмерные частицы меди являются эффективным катализатором процесса гидролиза амидных групп полиакриламида. Для корректного сравнения результатов, гидролиз проводили в течение одних суток, так как в отсутствие частиц меди и за меньший промежуток

времени степень гидролиза амидных групп полиакриламида достигала значений недостаточных для точного определения методом кондуктометрического титрования.

Предложенный теоретический подход оценки возможности осуществления катализа наноразмерными частицами меди полимераналогичных превращений, основанный на использовании квантово-химических расчетов изменения реакционной способности функциональных групп при координации с атомами меди и термодинамических расчетов энергии взаимодействия функциональных групп полимеров (до и после полимераналогичного превращения) с поверхностью частиц меди, нашел практическое подтверждение в реакции гидролиза амидных звеньев полиакриламида в присутствии наночастиц меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 50 мас%-ный водный раствор полиакриламида (M 10000 Да, Aldrich Chemical Co., Inc), 25 мас%-ный водный раствор полиакриловой кислоты (M 250000 Да Aldrich Chemical Co., Inc), $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ (98%, Aldrich Chemical Co., Inc), $NaBH_4$ (99%, Aldrich Chemical Co., Inc.), 0.1 моль/л HCl (стандарт-титр, ООО «Экрос-Аналитика»), NaOH (ХЧ, ООО «Экрос-А-

налитика»). В качестве растворителя для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, полученную перегонкой при нормальных условиях с последующим пропусканием через установку для получения особо чистой воды «Водолей» (ООО «НПП Химэлектроника»).

Получение наноразмерных частиц меди в присутствии полиакриламида и полиакриловой кислоты проводили восстановлением Cu^{2+} водным раствором NaBH_4 , внося при интенсивном перемешивании свежеприготовленный водный раствор NaBH_4 (0.2 моль/л) в водный раствор смеси полимера (0.14 моль/л) и CuSO_4 (0.1 моль/л). После введения восстановителя перемешивание продолжали до прекращения выделения газа.

Размерные характеристики образцов дисперсий частиц меди, полученных в присутствии полиакриламида, определяли непосредственно после получения с помощью электронного микроскопа LEO912 AB OMEGA (CarlZeissMicroImaging GmbH) при ускоряющем напряжении 100 кВ и с разрешающей способностью 0.2–0.3 нм. Каплю исследуемой дисперсии помещали на подложку из формвара и высушивали при комнатной температуре. Для построения диаграммы распределения дисперсии частиц меди использовали программный комплекс ImageJ [16], обрабатывали выборку из 500 частиц.

Кондуктометрическое титрование раствора полиакриламида проводили водным раствором NaOH (0.096 моль/л). Измерение электропроводности проводили с использованием кондуктометра inoLabCond 7110 (Xylem Analytics GmbH&Co. KG, WTW), при перемешивании.

Для квантово-химических расчетов использовали метод HF/3-21g с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в программу Firefly [17], который частично основан на исходном коде GAMESS (US) [18], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе. Для визуального представления модели молекулы использовали программу MacMolPlt [19].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Озерин Александр Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7447-5055>

Новаков Иван Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (шифр проекта FZUS-2021-2023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П., Шитов Д.Ю., Костягина В.А., Горбунова И.Ю. // Пластические массы. 2014. № 1–2. С. 10.
2. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д. Введение в химию полимеров. СПб: Лань, 2012. С. 360.
3. Puzyrkov A.A., Popova E.A., Selyutin A.A., Eremin A.V. // Mendeleev Commun. 2023. Vol. 33. N 3. P. 362. doi 10.1016/j.mencom.2023.04.021
4. Oberlintner A., Huš M., Likozar B., Novak U. // ACS Sust. Chem. Eng. 2022. Vol. 47. N 10. P. 15480. doi 10.1021/acssuschemeng.2c04686
5. Aruldass S., Mathivanan V., Mohamed A.R., Tye C.T. // J. Env. Chem. Eng. 2019. Vol. 7. P. 103238. doi 10.1016/j.jece.2019.103238
6. Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолекул. соед. (А). 2003. Т. 45. № 3. С. 476; Litmanovich O.E., Marmuzov G.V., Eliseeva E.A., Litmanovich A.A., Bogdanov A.G., Papisov I.M. // Polymer Sci. (A). 2003. Vol. 45. N 3. P. 287.
7. Литманович О.Е., Паписов И.М., Елисеева Е.А. // Высокомолекул. соед. (А). 2007. Т. 49. № 10. С. 1783; Litmanovich O.E., Papisov I.M., Eliseeva E.A. // Polymer Sci. (A). 2007. Vol. 49. N 10. P. 1093. doi 10.1134/S0965545X07100057
8. Radchenko S.S., Novakov I.A., Radchenko F.S., Ozerin A.S., Manoylina O.A. // J. Mater. Sci. Res. 2012. Vol. 1. N. P. 119. doi 10.5539/jmsr.v1n2p119
9. Радченко С.С., Зельцер П.С., Шамрей И.А., Озерин А.С. // Нефть. Газ. Новации. 2013. № 7(174). С. 19.
10. Абдуллазянова Г.Г., Барабанов В.П. // Вестн. Казанск. технол. унив. 2014. Т. 17. № 17. С. 26.
11. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса. М.: Химия, 1983. Т. 4. 728с.
12. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991. С.137.

13. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961. С. 481.
14. Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолекулярное соединение (Б). 1997. Т. 39. № 2. С. 326. Litmanovich A.A., Papisov I.M. // Polymer Sci. (B). 1997. Vol. 39. N 1–2. P. 41.
15. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. М.: Химия, 1978. С. 233.
16. Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W. // Nature Methods. 2012. Vol. 9. P. 671. doi 10.1038/nmeth.2089
17. Granovsky A.A. Firefly version 8. 2013. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
18. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. P. 1347. doi 10.1002/jcc.540141112
19. Bode B.M., Gordon M.S. // J. Mol. Graphics. 1998. Vol. 16. P. 133. doi 10.1016/S1093-3263(99)00002-9

Hydrolysis of Polyacrylamide in the Presence of Nano-Sized Copper Particles

L. Yu. Donetskova^a, A. S. Ozerin^{a,*}, A. E. Mikhailyuk^b, F. S. Radchenko^a, D. S. Andreev^c, E. S. Titova^a, V. A. Babkin^c, and I. A. Novakov^a

^a Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

^b Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006 Russia

^c Volgograd State Technical University (Sebryakovsky Branch), Mikhailovka, 403343 Russia

*e-mail: asozerin@vstu.ru

Received September 29, 2023; revised November 8, 2023; accepted November 9, 2023

The process of hydrolysis of amide groups of polyacrylamide in the presence of a dispersion of nanosized copper particles obtained by the reduction of copper cations with sodium tetraborate was studied. Quantum chemical calculations showed an increase in the effective positive charge on the carbon atom in the amide group upon formation of a complex with copper. Calculation of the energy of interaction of polyacrylamide and polyacrylic acid macromolecule units with copper particles showed the possibility of replacing amide groups of the polymer that underwent hydrolysis from the surface of copper particles with amide groups that did not participate in the reaction. The degree of hydrolysis of polyacrylamide in the presence of copper particles was 89%, and in the absence of particles 22%.

Keywords: polyacrylamide, copper sulfate, copper nanoparticles, hydrolysis, polymer-analogous reactions