

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

**ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ АКРИЛОВОГО СОПОЛИМЕРА
НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
И ДРУГИХ МОНОМЕРОВ, И ИХ СВОЙСТВА**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 412 группы
направления 04.03.01 – «Химия»

Институт химии

Общицера Артура Самировича

Научный руководитель

к.х.н., доцент _____ Т.А. Байбурдов

Зав. кафедрой

д.х.н., доцент _____ А.Б. Шиповская

Саратов 2019

Актуальность работы. Полимеры и сополимеры акриловой (АК) и метакриловой кислот (МАК) и их производные обладают рядом уникальных свойств, что обуславливает их широкое применение в различных отраслях промышленности. На практике, (со)полимеры с заданными свойствами получают путем синтеза непосредственно из соответствующих мономеров или модификацией самых высокомолекулярных соединений.

Модификация полимеров (реакции полимераналогичных превращений) является весьма универсальным методом, позволяющим в широком диапазоне изменять в желаемом направлении физические, химические свойства полимеров и изучать их структуру.

Полная или частичная замена функциональных групп в полимерах дает возможность создавать полимерные продукты с новыми свойствами. На скорость и степень превращения в реакциях полимераналогичных превращений особое влияние оказывают такие параметры как: эффект цепи, эффект соседних звеньев, конфигурационные, конформационные, электростатические и надмолекулярные эффекты.

Целью настоящей работы является исследование щелочного гидролиза акриловых сополимеров на основе эфиров акриловой кислоты и других мономеров, и их свойства.

Ранее в ООО «АКРИПОЛ» была разработана рецептура получения загустителя на основе щелочного гидролиза сополимера МА-БА-ВА-АК.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи:**

- Разработка методики исследования кинетики щелочного гидролиза исследуемых акриловых сополимеров (СПЛ);
- Проведение щелочного гидролиза СПЛ [МА+АК], [БА+АК], [МА+БА+АК] и [МА+БА+ВА+АК] в водной и спиртовой средах в диапазоне температур 40-70°C при варьировании мольного соотношения компонентов;
- Изучение и оценка влияния винилацетатных звеньев в сополимере на кинетику щелочного гидролиза полиалкилакрилатов.

- Изучение и оценка влияния винилацетатных звеньев в сополимере на кинетику щелочного гидролиза полиалкилакрилатов.

Практическая значимость работы.

Получение методом полимераналогичных превращений акрилового сополимера сложного состава, обладающего с высокой вязкостью (загущающей способностью). Полученные результаты будут учтены при получении акрилового загустителя на основе щелочного гидролиза сополимера МА–БА–ВА–АК.

На защиту выносятся:

- Проведение щелочного гидролиза акриловых сополимеров в разбавленных растворах;
- Оценка щелочного гидролиза разбавленных растворов акриловых сополимеров методом ИК-спектromетрии;
- Щелочной гидролиз акриловых сополимеров разного химического состава: [МА–АК], [БА–АК], [МА–БА–АК] и [МА–БА–ВА–АК];
- Оценка влияния различных параметров на проведение реакции щелочного гидролиза акриловых сополимеров разного химического состава, таких как: температура и количество щелочи в системе;
- Влияние природы среды на щелочной гидролиз акриловых сополимеров состава [МА–БА–АК] и [МА–БА–ВА–АК].

Объем и структура бакалаврской работы.

Работа состоит из введения, 3 глав (1 глава – обзор литературы по теме исследования, 2 глава – характеристика объектов и методов исследования, 3 глава – обсуждение полученных результатов), выводов, списка литературы из 21 источника, приложений А, Б. описания техники безопасности.

Работа изложена на 43 стр., включает 27 рисунков и 1 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы выпускной квалификационной работы, сформулированы цель и задачи исследования.

В **первой главе** представлены методы получения акриловых сополимеров, описание механизма щелочного гидролиза сополимеров сложных эфиров акриловой кислоты, способы проведения щелочного алкоголиза поливинилацетата, а также обзор научных работ и патентов, посвящённых сополимерам на основе акриловой (метакриловой) кислот, их сложных эфиров и композитам. Обоснована постановка задачи исследования.

Во **второй главе** представлена характеристика объектов и метода исследования.

Объектами исследований являлись лабораторные образцы (ООО «АКРИПОЛ», РФ) акриловых сополимеров (СПЛ) разного химического состава: метилакрилат и акриловая кислота; бутилакрилат и акриловая кислота; метилакрилат, бутилакрилат и акриловая кислота; метилакрилат, бутилакрилат, винилацетат и акриловая кислота в виде концентрированных водных эмульсий (устойчивых дисперсных систем со значением pH - 2-3) с массовой концентрацией 26 - 46 мас.% (по массовой доле нелетучих веществ). Для проведения исследования были также использованы:

– В качестве гидролизующего агента использовали водный раствор 1.0N гидроксида натрия;

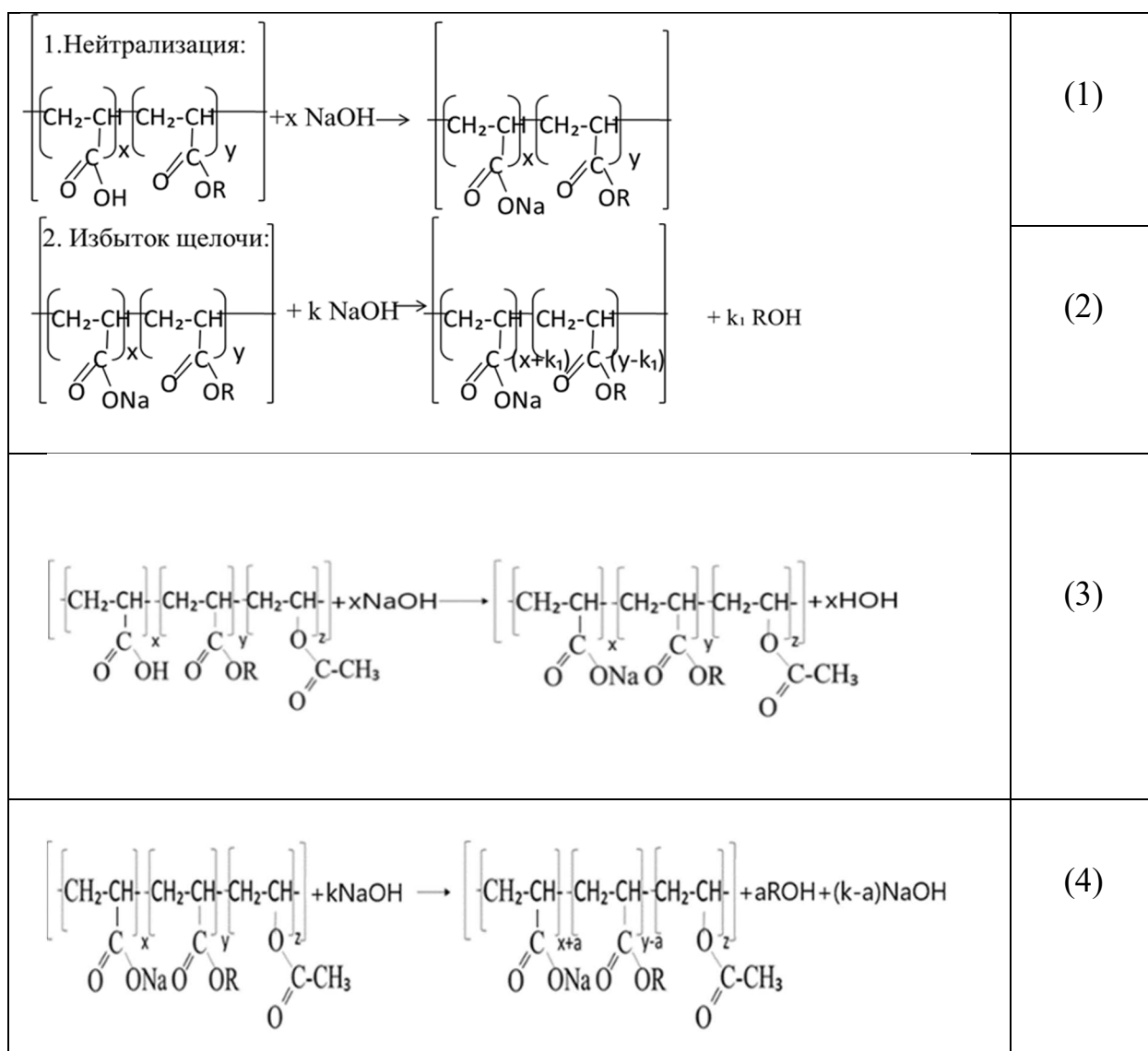
– Для нейтрализации избытка щелочи в пробе использовали водный раствор соляной кислоты в диапазоне концентрации 0.1-1.0 N (в зависимости от количества непрореагировавшего гидролизующего агента).

– Контроль окончания реакции определяли по обесцвечиванию раствора красителя фенолфталеина.

– Нейтрализацию до $\text{pH}=8.6\pm 0.05$ проводили водным раствором 0.054 N NaOH для перевода карбоксильных групп в карбоксилатные.

– Растворители: дистиллированная вода, этиловый спирт (98%)

Уравнения химических реакций в процессе щелочного гидролиза полиалкилакрилатов могут быть представлены следующим образом:



Метод исследования: ИК-спектроскопия (фурьеспектрометр ФСМ 1201).

В **третьей главе** приводится обсуждение результатов, полученных при изучении кинетики процесса щелочного гидролиза акриловых сополимеров разного химического состава, при варьировании концентраций щелочного агента, температуры и дана оценка влиянию природы среды щелочного гидролиза СПЛ.

На первом этапе исследования проделан анализ ИК-спектров образцов сополимеров и построены калибровочные зависимости для исследуемых образцов акриловых сополимеров, которые в дальнейшем использовались для анализа продуктов реакции щелочного гидролиза (приложение А). Экспериментально было доказано, что снятые ИК-спектры в промежутке концентраций сополимера от 0,5 до 1,5 не изменяются. В дальнейшем это облегчило исследование продуктов реакции при помощи ИК-спектрометрического метода. В ходе предварительных экспериментов было установлено, что в отсутствие щелочи гидролиз акриловых сополимеров не протекает даже при повышенных температурах.

На втором этапе было исследовано влияние концентрации щелочи на гидролиз акриловых сополимеров состава: [МА–АК], [БА–АК], [МА–БА–АК] и [МА–БА–ВА–АК] при 50°C. Было доказано, что с увеличением концентрации щелочи в системе, начальная скорость гидролиза и предельная степень гидролиза сополимеров увеличивается. Также было показано, что предельная степень гидролиза в идентичных условиях сополимера состава МА–АК будет значительно больше, чем БА–АК, что объясняется большей гидрофильностью звеньев МА, чем БА. Исходя из этого можно предположить, что в сополимерах [МА–БА–АК] и [МА–БА–ВА–АК], будут в первую очередь гидролизироваться звенья МА.

При проведении щелочного гидролиза сополимеров [МА–БА–АК] и [МА–БА–ВА–АК] в тех же условиях было получено, что предельная степень гидролиза сополимера [МА–БА–ВА–АК] будет больше, чем для сополимера [МА–БА–АК]. Что можно объяснить уменьшением количества звеньев МА и присутствием инертных звеньев ВА в сополимере [МА–БА–ВА–АК], и увеличением реакционной способности звеньев БА.

Далее было изучено влияние температуры на щелочной гидролиз акриловых сополимеров разного химического состава. Влияние температуры на щелочной гидролиз сополимеров исследовали в интервале 40-70 °С для

указанных выше сополимеров. при мольном соотношении $[\text{СПЛ}]:[\text{NaOH}]=0,180:0,144$ моль/л. Высокая скорость гидролиза наблюдается в первые 5 минут от начала реакции, затем скорость гидролиза уменьшается приблизительно 5-10 раз. С увеличением температуры возрастает начальная скорость и предельная степень гидролиза сополимеров. Зависимость начальной скорости гидролиза сополимеров от абсолютной температуры в координатах уравнения Аррениуса имеет линейный характер для всех четырех сополимеров. Эффективная энергия активации щелочного гидролиза $[\text{МА}-\text{БА}-\text{ВА}-\text{АК}]$ равна 31.2кДж/моль (приложение Б).

Также нами были произведены измерения динамической вязкости для реакционных масс сополимеров $[\text{МА}+\text{БА}+\text{АК}]$ и $[\text{МА}+\text{БА}+\text{ВА}+\text{АК}]$ до и во время гидролиза при температуре 50°C, и при соотношении $[\text{СПЛ}]:[\text{NaOH}]=0,180:0,144$ моль/л. При исходной вязкости равной 0,001Па с (1 сПз) в ходе реакции динамическая вязкость достигает до 0,12 Па·с (120 сПз) для обоих сополимеров. Концентрация СПЛ приблизительно составляла около 2%. Кривые имеют практически одинаковый вид.

Для суждения о роли звеньев винилацетата в процессе щелочного гидролиза СПЛ в водной среде были проведены дополнительные исследования: щелочной гидролиз поливинилацетата в водной среде и в растворе этилового спирта, сравнительный щелочной гидролиз в растворе этилового спирта сополимеров $[\text{МА}+\text{БА}+\text{АК}]$ и $[\text{МА}+\text{БА}+\text{ВА}+\text{АК}]$.

Полученные результаты позволяют утверждать, что винилацетатные звенья в сополимере не участвуют в реакции со щелочью в водной среде. В спиртовом растворе, благодаря доступности всех сложноэфирных групп в сополимере, происходит реакция взаимодействия со щелочью. По этой причине мы наблюдали резкое уменьшение эфирных звеньев в начальный момент времени за счет уменьшения концентрации звеньев винилацетата, тогда как, предельная степень гидролиза практически не менялась для обеих систем.

ВЫВОДЫ

1. Изучены закономерности щелочного гидролиза сополимеров метилакрилата, бутилакрилата, винилацетата и акриловой кислоты разного состава при различных условиях.

2. Показано, что начальная скорость щелочного гидролиза и предельная степень превращения возрастают с увеличением концентраций компонентов реакционной массы, температуры.

3. Выявлено, что СПЛ на основе метилакрилата в присутствии щелочи гидролизуются с более высокой скоростью по сравнению с СПЛ на основе бутилакрилата.

4. Сравнительный анализ данных щелочного гидролиза сополимеров [МА+БА+ВА+АК] и [МА+БА+АК] подтверждают, что винилацетатные звенья в сополимере не участвуют в реакции со щелочью в водной среде. В спиртовом растворе, благодаря доступности всех сложноэфирных групп в сополимере, участвуют в реакциях со щелочью.

5. Выявлено, что при щелочном гидролизе акриловых сополимеров группы COO^- наряду с замедляющим эффектом (отталкивание OH^-) могут ускорять реакцию соседних звеньев по механизму анхимерного содействия, тем самым частично компенсируя общий эффект замедления реакции.

6. Установлено, что в интервале 40-70 °С зависимость начальной скорости гидролиза от температуры в координатах Аррениуса является линейной, энергия активации составляет 31,3кДж/моль.