

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

**Влияние акрилата хитозана на полимеризацию акриламида в
концентрированных водных растворах**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки IV курса 412 группы
направления 04.03.01 – «Химия»

Институт химии

Семеновой Анны Владимировны

Научный руководитель
д.х.н., профессор

Байбурдов Т.А.

Зав. кафедрой
Доцент, д.х.н.

А. Б. Шиповская

Саратов 2020

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В последние несколько десятилетий в мире наблюдается повышенный интерес исследователей к возобновляемым природным полимерам. Среди природных полимеров предпочтение отдается классу полисахаридов и, в частности хитину и его производному хитозану (аминополисахарид 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкан).

Стремительно развивающееся производство хитозана, его уникальные физиологические (высокая реакционной и сорбционная способность, отсутствие токсичности, биосовместимость) и экологические (биодеструкция) свойства определяют широкий круг исследований по созданию новых материалов на его основе.

Однако расширение области применения хитозана ограничивается недостатком тех ценных свойств, которые присущи синтетическим полимерам. Поэтому представляют практический интерес исследования в области химической модификации этого природного полисахарида. Повышение молекулярной массы производных хитозана, снижение кристалличности его структуры, повышение пластичности и эластичности материалов на его основе может быть достигнуто путем химической модификации биополимера методом привитой полимеризации с различными мономерами.

Одним из актуальных на данный момент направлений использования хитозана является его модификация посредством прививки на его макромолекулы различных виниловых и акриловых мономеров. Среди круга виниловых мономеров для прививки особого внимания заслуживают акриламид (АА) и акриловая кислота (АК), т.к. они имеют широкое применение в промышленности. Согласно данным литературы для прививки хитозана с АА в основном используется радикальная сополимеризация в присутствии радикальных инициаторов.

Свойства привитых сополимеров зависят от температуры проведения реакции, рН среды, концентрации инициатора, хитозана и акриламида,

эффективности прививки, а также состава и структуры образующихся сополимеров.

Детальное изучение этих процессов, отработка оптимальных условий синтеза позволит разработать большой ассортимент новых продуктов целевого назначения с заданными свойствами и снизить их себестоимость.

Цель работы – синтез привитых сополимеров на основе хитозана и акриламида, изучение свойств полученных сополимеров в зависимости от состава реакционной смеси.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- проведение синтеза привитых сополимеров;
- изучение кинетики сополимеризации;
- изучение влияния концентрации акрилата хитозана на свойства получаемых продуктов: вязкость растворимых в воде и равновесное водопоглощение нерастворимых (набухающих) сополимеров;
- сравнение влияния акрилата хитозана и солянокислого хитозана на физико-химические свойства сополимеров акриламида.

Практическая значимость работы.

Разработана оптимальная методика получения водорастворимых привитых высокомолекулярных сополимеров акриламида и акрилата хитозана с регулируемыми вязкостными свойствами и скоростью гетерогенной сополимеризации в концентрированных водных растворах в присутствии редокс-системы персульфат аммония – метабисульфит натрия при 25 и 30°C.

Объем и структура работы.

Бакалаврская работа состоит из введения, 2 глав (1 глава – обзор литературы по теме исследования, 2 глава – характеристика объектов и методов исследования, обсуждение полученных результатов), выводов, описания техники безопасности, списка литературы из 63 источников и приложения. Работа изложена на 42 стр., включает 16 рисунков.

Основное содержание работы

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

В первой главе представлен обзор научных работ, посвящённых изучению свойств хитозана, приведены области его применения. Рассмотрены методы получения привитых сополимеров на основе хитозана и акриламида. Обоснована постановка цели и задач исследования.

Во второй главе представлена характеристика объектов и методов исследования.

В качестве объектов исследования использовали: хитозан (ХТЗ, производства «АКРИПОЛ» г. Саратов, партия №5) с молекулярной массой $MM = 300$ кДа и степенью деацетилирования 61,5%. Массовая доля влаги в образце ХТЗ составила 7,3%; зольность – 0,065%. В реакционную массу ХТЗ вводился в виде акрилата хитозана (АКХТЗ), для получения которого использовали акриламид (АА) с $MM = 71,08$ г/моль и исходной концентрацией 40%. В качестве инициаторов радикальной полимеризации использовали: персульфат аммония (ГОСТ 20478-75); метабисульфит натрия (ГОСТ 11683-76); сульфат церия (Se^{4+}). Для обескислороживания реакционной массы применяли азот (ГОСТ 9293-74) с чистотой не менее 99,9%.

В реактор при перемешивании помещали заранее приготовленный 3,75% раствор акрилата или солянокислого хитозана, расчетное количество акриламида и воды. В систему вводили раствор сульфата церия (4^+). Далее в реактор погружали термодатчик и подавали азот для обескислороживания реакционной массы. Продувку продолжали 30 минут, затем смесь нагревали на водяной бане до $30^{\circ}C$ в атмосфере азота. Затем вводили заранее приготовленные растворы инициаторов: в виде 0,5% раствора персульфата аммония и 0,5% раствора метабисульфита натрия. Общий объем смеси составил 150 мл.

Когда начинался рост температуры реакционной массы подачу азота и перемешивание прекращали и регистрировали изменение температуры. После прекращения роста температуры реактор помещали в термостат при $80^{\circ}C$ на 8

часов для обеспечения полноты проведения реакции. Полученный продукт извлекали из реактора и анализировали, при необходимости сушили после измельчения до влажности 10% при 40°C в сушильном шкафу.

Методы исследования полученных сополимеров: определение массовой доли нелетучих веществ; определение характеристической вязкости.

В **третьей главе** приводится обсуждение результатов, полученных при изучении свойств полученных сополимеров акрилата хитозана (АКХТЗ) и акриламида.

В ходе проведения серий экспериментов были получены образцы полимеров акриламида в присутствии различных концентраций АКХТЗ. Диапазон изменений концентрации АКХТЗ составил 0,0-2,0 масс. %. Была изучена кинетика реакции сополимеризации в зависимости от концентрации АКХТЗ в заданном диапазоне, определен порядок реакции, а также физико-химические свойства полученных сополимеров.

На начальном этапе работы нами была изучена кинетика реакции сополимеризации в зависимости от концентрации АКХТЗ в заданном диапазоне, определен порядок реакции.

Известно, что химические реакции сопровождаются изменением температуры. Используя термометрический метод нами была изучена динамика скорости полимеризации за первые 2 минуты после начала реакции. Обнаружено, что скорость реакции падала с ростом концентрации акрилата хитозана (Рис. 1).

Используя систему логарифмических координат получили подтверждение о влиянии концентрации акрилата хитозана на скорость реакции сополимеризации. Полученный отрицательный порядок подтверждал, что увеличение концентрации АКХТЗ замедляет ход реакции (Рис. 2).

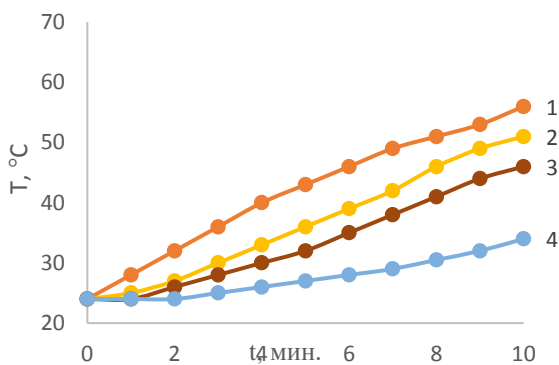


Рис. 1. Влияние концентрации АКХТЗ на кинетику сополимеризации; $[AA] = 4,16$ моль/л; $T_0 = 25^\circ\text{C}$; $[Ce^{4+}] = 0,04 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[ПСА] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[МБNa] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

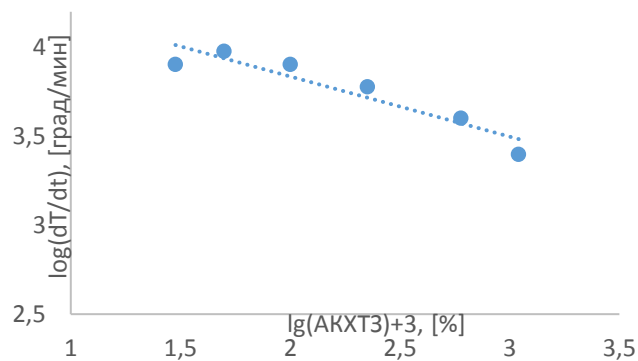


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции от процентной концентрации АКХТЗ в логарифмических координатах; $[AA] = 4,16$ моль/л; $T_0 = 30^\circ\text{C}$; $[Ce^{4+}] = 0,04 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[ПСА] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[МБNa] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Одним из важнейших физико-химических свойств получаемых полимеров является их вязкость. Исходя из поставленной задачи в дальнейшем провели определение характеристической вязкости продукта для $[AA] = 4,16$ моль/л при изменении массовой концентрации АКХТЗ от 0 до 0,15% (25°C). Как видно из (Рис. 3) сначала вязкость полимера незначительно падает с 8,7 до 7,3 дл/г, что соответствует получению водорастворимого продукта. Начиная с 0,1%-ной концентрации АКХТЗ вязкость увеличивается с 3 до 4,8 дл/г, что свидетельствует о структурных изменениях в продукте. Область 0,1 – 0,15%-ых концентраций АКХТЗ соответствует получению частично сшитого полимера.

Аналогичное экспериментальное исследование по получению образцов полимеров и определению их физико-химических свойств было проведено для $[AA] = 2,82$ моль/л (20%).

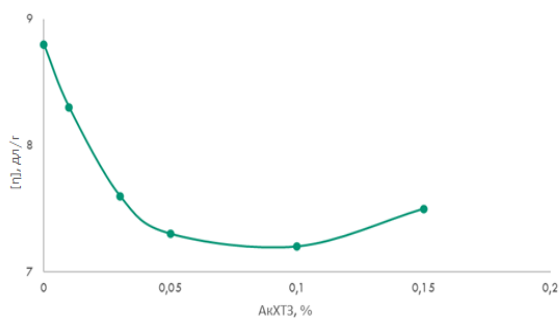


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации АА при различных концентрациях ХТЗ•НСІ; [АА] = 4,16 моль/л; $T_0 = 25^\circ\text{C}$; $[\text{Ce}^{4+}] = 0,04 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{ПСА}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{МВNa}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

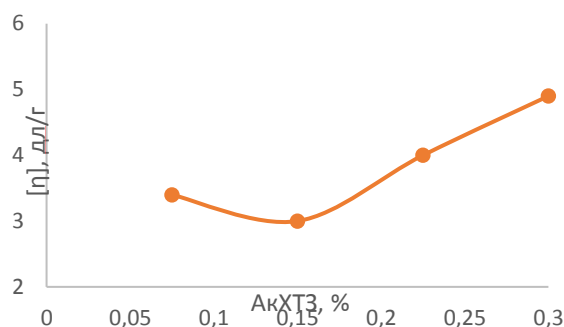


Рис. 4. Зависимость скорости реакций полимеризации от процентного содержания ХТЗ•НСІ. [АА] = 4,16 моль/л; $T_0 = 30^\circ\text{C}$; $[\text{Ce}^{4+}] = 0,04 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{ПСА}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{МВNa}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Результаты определения влияния концентрации АКХТЗ в диапазоне 0,075-0,3 %-ов на характеристическую вязкость продукта представлены на (Рис. 4).

Было установлено, что для $[\text{АА}] = 2,82$ моль/л в области концентраций $[\text{АКХТЗ}]$ 0,15 – 0,3%-тов вязкость возрастает, что соответствует формированию пространственно-сшитых водонабухающих полимеров.

Другим из важнейших физико-химических свойств, получаемых сополимеров АКХТЗ и АА, является водопоглощение.

Следующим этапом исследования было изучение возможного влияния концентрации АКХТЗ в реакционной массе на равновесную степень водопоглощения. Полученные данные свидетельствовали об обратной зависимости между концентрацией АКХТЗ и степенью водопоглощения. С увеличением концентрации АКХТЗ в реакционной массе степень водопоглощения полученных полимеров уменьшалась в первом случае с 63 до 10 г/г (Рис. 5), а во втором с 133 до 27 г/г (Рис. 6).

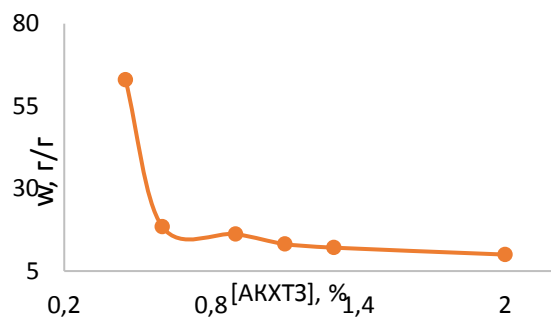


Рис. 5. Влияние концентрации АКХТЗ в реакционной массе на равновесную степень водопоглощения; $[AA] = 4,16$ моль/л; $T_0 = 25^\circ\text{C}$; $[Ce^{4+}] = 0,04 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[ПСА] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[МБNa] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

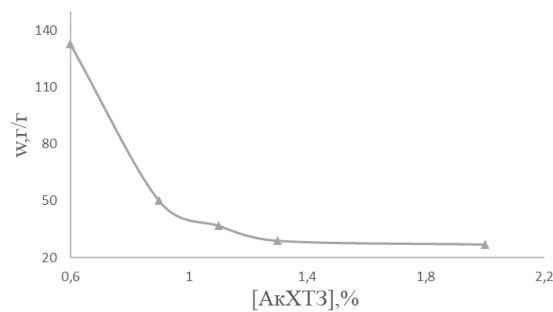


Рис. 6. Влияние концентрации АКХТЗ в реакционной массе на равновесную степень водопоглощения. $[AA]=4,16$ моль/л; $T_0= 30^\circ\text{C}$; $[Ce^{4+}] = 0,04 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[ПСА] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[МБNa] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Для сравнения и установления механизма протекания сополимеризации были проведены синтезы полимеров в присутствии солянокислого хитозана ($\text{HCl} \cdot \text{ХТЗ}$). В исследуемом интервале при увеличении концентрации $\text{HCl} \cdot \text{ХТЗ}$ начальная скорость реакции также уменьшалась, как и в случае с АКХТЗ (Рис. 7). Используя систему логарифмических координат определили порядок реакции (Рис. 8). В данном случае порядок говорил о том, что увеличение концентрации солянокислого хитозана практически не влияет на скорость реакции. Можно предположить, что реакция с солянокислым хитозаном идет только по гидроксильным группам в отличие от акрилата хитозана, где реакция проходит по аминной и гидроксильной группам, это определяет скорость реакции.

При изучении влияния концентрации солянокислого хитозана на вязкость получаемого полимера получили данные о прямой зависимости вязкости полимера от концентрации солянокислого хитозана: так с увеличением концентрации $\text{ХТЗ} \cdot \text{HCl}$ возрастала вязкость синтезированного сополимера (Рис. 9).

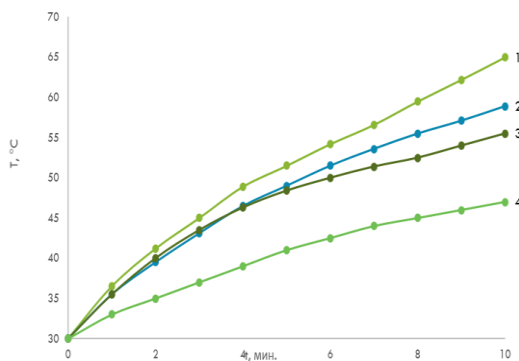


Рис. 7. Кинетические кривые полимеризации АА при различных концентрациях ХТЗ·НСІ; [АА] = 4,16 моль/л; $T_0 = 30^\circ\text{C}$; $[\text{Ce}^{4+}] = 0,04 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{ПСА}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль; $[\text{МБNa}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

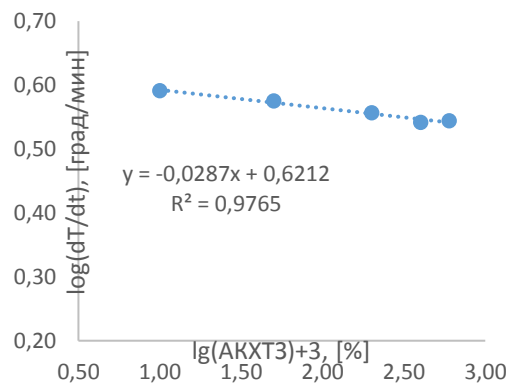


Рис. 8. Зависимость скорости реакций полимеризации от процентного содержания ХТЗ·НСІ; [АА]=4,16 моль/л; $T_0 = 30^\circ\text{C}$; $[\text{Ce}^{4+}] = 0,04 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{ПСА}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{МБNa}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

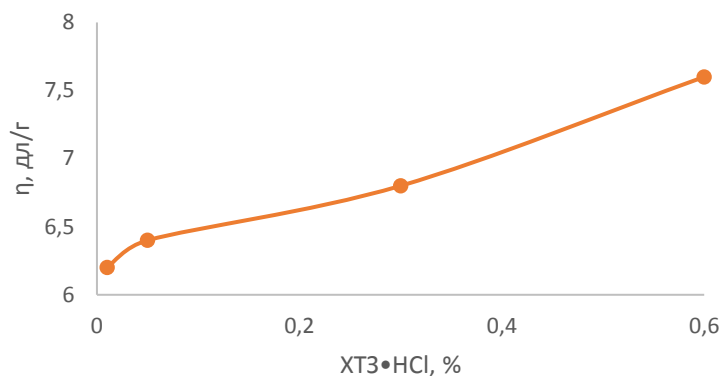


Рис. 9. Влияние процентного содержания ХТЗ·НСІ на характеристическую вязкость полимеров; [АА] = 4,16 моль/л; $T_0 = 30^\circ\text{C}$; $[\text{Ce}^{4+}] = 0,04 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{ПСА}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{МБNa}] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Из рис. 9 видно, что область получения растворимых полимеров захватывает весь диапазон выбранных концентраций. Это подтверждает сделанное ранее предположение, что в сополимеризации АА на основе АКХТЗ участвуют не только гидроксильные группы полисахарида, но и аминные.

Заключение

1. Проведено исследование привитой полимеризации акриламида на хитозан при различных условиях синтеза.
2. Установлено, что начальная скорость реакции падает с увеличением концентрации акрилата хитозана и практически не зависит от концентрации солянокислого хитозана.
3. Выявлена область концентрации АКХТЗ при которой полученные сополимеры растворялись или набухали в воде.
4. Показано, что в привитой сополимеризации АК и АА на хитозан участвуют как гидроксильные, так и аминные группы ХТЗ. Сделан вывод, что концентрация АКХТЗ напрямую влияет на степень разветвленности и молекулярную массу получаемых сополимеров.
5. Привитой полимеризацией акриламида на хитозан в присутствии соляной кислоты ($\text{ХТЗ} \cdot \text{HCl}$) получены водорастворимые сополимеры ХТЗ и АА.

