

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г.ЧЕРНЫШЕСКОГО»**

Кафедра полимеров на базе ООО "АКРИПОЛ"

**Влияние концентрации акрилата хитозана на (со)полимеризацию
акриламида и акриловой кислоты**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 412 группы

направления 04.03.01. – «Химия»

Института химии

Шапкиной Ирины Владимировны

Научный руководитель

к.х.н.

Т.А. Байбурдов

Зав. кафедрой

д.х.н.

А.Б. Шиповская

Саратов 2020

Введение

Актуальность работы. На сегодняшний день как никогда актуальным является создание полимеров на основе природных материалов, особенно перспективным направлением является модификация природных полисахаридов, таких как крахмал, целлюлоза и хитозан. Данные модификации нацелены на улучшение свойств получаемых продуктов, а также на создание более экологически безопасных материалов.

Природные полисахариды обладают рядом уникальных свойств: это биоразлагаемость, отсутствие токсичности, гипоаллергенность и др. Изделия, созданные на основе этих биополимеров, в настоящее время активно внедряются в промышленность, сельское хозяйство, производство косметических средств и медицину. Особый интерес для исследователей на данный момент представляет хитозан - продукт деацетилирования хитина, самого распространенного, наряду с целлюлозой и крахмалом, полисахарида. Биологическая активность и высокая сорбционная способность к тяжелым металлам сделала хитозан перспективным материалом для создания пленок и капсул медицинского назначения, биологических добавок и др.

Большой интерес представляет модификация хитозана посредством привитой сополимеризации с различными мономерами винилового ряда. В рамках данной работы в качестве таких мономеров выступают акриловая кислота и акриламид, которые обладают уникальным комплексом полезных свойств, имеют многофункциональное назначение и широко используются в различных областях техники и технологии в качестве флокулянтов, загустителей, диспергаторов, стабилизаторов, в качестве агентов, снижающих гидравлическое сопротивление жидкостей, в медицине и быту, например для изготовления биндажей, раневых повязок, салфеток, пеленок, тампонов, памперсов и т.п. Данная модификация позволит существенно расширить область применения хитозана и в то же время улучшить свойства уже производимых полимеров, также перспективно придание биodeградируемости почти не разрушающимся акриловым полимерам.

Цель работы – изучение влияния концентрации акрилата хитозана на сополимеризацию акриловой кислоты и акриламида. Были поставлены следующие **задачи**:

- проведение синтезов привитых сополимеров акриламида и акриловой кислоты в различных мольных соотношениях на основе акрилата хитозана;
- изучение влияния концентрации акрилата хитозана на свойства получаемых продуктов: вязкость растворимых в воде и равновесное водопоглощение нерастворимых (набухающих) сополимеров;
- сравнительное влияние концентрации акрилата хитозана и солянокислого хитозана на физико-химические свойства сополимеров акриламида и акриловой кислоты;
- изучение кинетики сополимеризации.

Объем и структура бакалаврской работы. Работа включает список принятых сокращений, введение, 3 главы (1 глава – литературный обзор, 2 глава – экспериментальная часть, 3 глава – обсуждение результатов), выводы, список использованной литературы из 26 источников и описание техники безопасности. Работа изложена на 40 страницах и содержит 22 рисунка и 1 таблицу.

Основное содержание работы

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

В **первой главе** представлен обзор научных работ и статей, посвященных синтезу привитых сополимеров акриламида и акриловой кислоты на основе хитозана, изучено влияние компонентов реакционной смеси на ход (со)полимеризации.

Во **второй главе** представлена характеристика объектов и методов исследования. В качестве объектов исследования выступали:

- ХТЗ (производство ООО «АКРИПОЛ», г. Саратов, партия №5), ММ = 303 кДа, степень деацетилирования - 61,5 %, массовая доля влаги - 7,3%, зольность - 0,065%;
- водный раствор АА (производство ООО «АКРИПОЛ», г. Саратов), 40,0%;
- АК марки «Л», 99,6%;
- концентрированная соляная кислота ГОСТ 3118-77 (партия 122/1);
- NaOH ГОСТ 4328-77 квалификации «ХЧ»;
- персульфат аммония (ПСА) ГОСТ 20478-75 «ХЧ», 0,5%;
- метабисульфит натрия (МБNa) ГОСТ 11683-76 «ХЧ», 0,5%;
- раствор церия сернокислого (IV) четырехводного (ТУ 6-09-1646-77), 0,181%;
- азот чистотой 99,9%.

Полимеризацией в адиабатическом режиме с применением радикальных инициаторов были получены сополимеры следующего состава:

1) Сополимеры на основе акрилата хитозана:

- [АК]:[АА] = [5]:[95];
- [АК]:[АА] = [10]:[90];
- [АК]:[АА] = [20]:[80];
- [АК]:[АА] = [30]:[70].

2) Сополимеры на основе солянокислого хитозана:

- $[AA] = 4,16$ моль/л

Методы исследования:

- Определение массовой доли нелетучих веществ;
- измерение равновесного водопоглощения;
- измерение массовой доли растворимой части;
- определение характеристической вязкости на вискозиметре ВПЖ-1 (Уббеллоде);
- определение скорости осаждения суспензии мела раствором полимера;
- термометрический метод исследования кинетики (со)полимеризации.

В **третьей главе** приводится обсуждение результатов. Нами были проведены серии синтезов сополимеров в присутствии АКХТЗ при мольных соотношениях мономеров $[AK]:[AA] = 5:95; 10:90; 20:80; 30:70$, а также синтезы на основе $HCl \cdot XTZ$ с содержанием AA в реакционной массе 100%. Диапазон изменений концентрации АКХТЗ и $HCl \cdot XTZ$ составил 0,0-2,0 масс. %. Была изучена кинетика реакций сополимеризации для каждого мольного соотношения мономеров в зависимости от концентрации АКХТЗ в заданном диапазоне, определен порядок реакции, а также физико-химические свойства полученных сополимеров.

В ходе экспериментов было обнаружено, что скорость реакции падает с ростом концентрации акрилата хитозана. Необходимо заметить, что вид кинетических кривых для всех выбранных мольных соотношений идентичен, поэтому для примера было взято одно из соотношений $[AK]:[AA]=5:95$. Графическим методом был определен порядок реакции, его значение отрицательное, это говорит о том, что увеличение концентрации АКХТЗ замедляет ход реакции, в отличие от остальных компонентов реакционной массы. В условиях экспериментов степень конверсии составляла 95%, из чего мы можем заключить, что скорость полимеризации не влияет на выход продукта.

Для каждого мольного соотношения [АК]:[АА] определили влияние процентной концентрации АКХТЗ на свойства полученных сополимеров. Ранее было установлено, что концентрация АКХТЗ влияет на сополимеризацию двояко. При небольших концентрациях АКХТЗ мы наблюдали увеличение молекулярной массы растворимых в воде продуктов, а при больших концентрациях – образовывался пространственно сшитый полимер. В промежуточной области при одной концентрации АКХТЗ сополимеры могут быть получены как растворимые, так и нерастворимые, в данной работе эта область не рассматривается.

Определили области получения водорастворимых и водонабухающих продуктов для всех выбранных мольных соотношений мономеров.

Для сравнения и установления механизма протекания сополимеризации были проведены синтезы полимеров в присутствии $\text{HCl} \cdot \text{ХТЗ}$ с 100%-м АА. Область получения растворимых полимеров в этом случае захватывает весь диапазон выбранных нами концентраций, за исключением 2,0%. Это подтверждает сделанное ранее предположение, что в сополимеризации АК и АА на основе АКХТЗ участвуют не только гидроксильные группы полисахарида, но и аминная. Двойная связь акриловой кислоты в АКХТЗ может участвовать в (со)полимеризации с другими мономерами. В случае же солянокислого хитозана при отсутствии АК в реакционной массе аминная группа полисахарида оказывается заблокированной ионом Cl^- , поэтому прививка АА и АК идет в основном по гидроксильным группам хитозана. Тем самым, уменьшается число сшивок в структуре сополимера, следовательно, увеличивается область водорастворимого продукта.

Выводы

1. Проведены исследования привитой полимеризации акриловой кислоты, акриламида хитозан при различных мольных соотношениях мономеров [АК]:[АА].

2. Установили, что начальная скорость реакции падает с увеличением концентрации акрилата хитозана, но это не оказывает влияния на конверсию полимеров.

3. Выявили области концентрации АКХТЗ, при которых полученные сополимеры растворялись или набухали в водной среде. Область синтеза водорастворимых полимеров: 0-0,05% АКХТЗ; область синтеза набухающих в воде полимеров: 0,225-2,00% АКХТЗ.

4. Установили, что для всех серий экспериментов зависимости вязкости и водопоглощения от концентрации АКХТЗ имели идентичную форму. При этом было замечено, что с увеличением звеньев АК в составе сополимеров возрастает степень водопоглощения.

5. Показано, что в привитой сополимеризации АК и АА на хитозан участвуют как гидроксильные, так и аминная группа ХТЗ. Сделан вывод, что концентрация АКХТЗ напрямую влияет на степень разветвленности получаемых сополимеров и их молекулярную массу получаемых сополимеров.

6. Установлено, что полимеры на основе акриламида и солянокислого хитозана на всем диапазоне исследуемых концентраций растворимы в воде.

