МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРЫШЕВСКОГО»

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

Исследование привитой сополимеризации акриламида, акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты на хитозан

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Магистранта 2 курса 251 группы Направления 04.04.01 «Химия»

Института химии

Обшицера Артура Самировича

Научный руководитель

к.х.н., доцент

Т.А. Байбурдов

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Водорастворимые полимеры и сополимеры на основе акриламида и его производных обладают рядом уникальных свойств, благодаря которым получили широкое применение в различных областях науки, техники и технологий. Полиакриламид и его ионогенные производные применяется в качестве флокулянтов, загустителей и стабилизаторов.

Одним из наиболее актуальных направлений по получению новых материалов, является создание «гибридных» сополимеров на основе полисахаридов растительного (крахмал, целлюлоза и др.) или животного (хитин, хитозан) происхождения, и мономеров акрилового ряда, методом прививочной полимеризации виниловых мономеров на реакционноспособные группы полисахаридов.

Интерес исследователей к получению новых материалов на основе хитозана обусловлен наличием уникальных свойств данного полисахарида. Являясь деацетилированным производным хитина, хитозан обладает следующими свойствами: биосовместимостью, физиологической отсутствием токсичности, возможностью биодеструкции, активностью, высокой реакционной и сорбционной способностями, растворимостью в растворах разбавленных органических и некоторых неорганических кислот, гипоаллергенностью и другими. Полученные сополимеры хитозана с крупнотоннажными мономерами имеют перспективы использования качестве биоразлогаемых материалов, что актуально с точки зрения экологии.

Целью данной работы является изучение особенностей синтеза новых (со)полимерных материалов на основе хитозана и мономеров акрилового ряда: акриловой кислоты, акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты, и изучение их свойств.

Практическая значимость данной работы заключается в получении сополимеров акриламида с разветвленной структурой, имеющих более высокие значения термо- и солестойкости по сравнению с линейными

полимерами с перспективой использования в качестве флокулянтов и реагентов в процессах добычи нефти.

На защиту выносятся:

- Проведение привитой сополимеризации акриламида, акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты на хитозан.
- Оценка влияния солевой формы хитозана на избирательность протекания привитой сополимеризации по реакционным центрам в виде амино- и гидроксогрупп, и структуру полученных сополимеров.
- Полученные привитые сополимеры акриловой кислоты и хитозана были охарактеризованы как перспективные водозапасающие материалы, где хитозан выступает в качестве сшивающего агента.
- Полученные привитые сополимеры акриламида, 2-акриламидо-2метилпропансульфокислоты и хитозана были описаны вискозиметрическим методом.
- Исследование особенностей привитой сополимеризации АА, АМПС и ХТЗ (виде ХТЗ АМПС) проводили при варьировании концентрации компонентов реакционной массы: суммарная концентрация мономеров, соотношение АА к АМПС, концентрация ХТЗ, компонентов инициирующей системы ПСА, метабисульфита натрия, сульфата церия и начальной температуры реакции.

Объем и структура магистерской 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 30 источников, описания техники безопасности.

Работа изложена на 63 стр., включает 40 рисунков и 2 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы выпускной квалификационной работы и сформулирована цель исследования.

В первой главе представлены методы получения сополимеров акриламида, акриловой кислоты, 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты, хитозана, крахмала и целлюлозы. Описаны механизм процесса привитой сополимеризации. Также сделан обзор научных работ посвященных сферам применения привитым сополимерам акриламида, акриловой кислоты, 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты, хитозана, крахмала и целлюлозы. Обоснована постановка задачи исследования.

Во второй главе представлена характеристика объектов и методов исследования.

В работе был использован хитозан (производство «АКРИПОЛ» г. Саратов) с молекулярной массой 286 кДа и степенью деацетилирования 86.1%. Массовая доля влаги составляет 8.0%.

Хитозан растворяли в разбавленных водных растворах акриловой и соляной кислот, и в 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоте.

В качестве мономеров применяли 40% раствор акриламида (производство «АКРИПОЛ» г. Саратов), акриловую кислоту 99%, 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоту (производство «Alfa Aesar» Китай).

В качестве инициаторов полимеризации были использованы персульфат аммония (ПСА) и метабисульфита натрия (МБ-Na) марки «ХЧ», $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (ТУ 6-09-1646-77).

В серии синтезов были соблюдены одинаковые условия для рассмотрения влияния концентрации хитозана, суммарной концентрации мономеров, инициирующей системы и варьировании содержания мономеров АА, АК и АМПС на скорость и глубину протекания сополимеризации, а также на физико-химические свойства полученных продуктов. Эксперименты

проводились при начальной температуре 25 °C, объем реакционной массы составлял 150 мл.

Для изучения кинетики полимеризации был выбран термометрический метод, т.к. полимеризация ряда виниловых мономеров характеризуется резким увеличением вязкости реакционной массы и сопровождается значительным выделением тепла. При этом, количество выделившегося тепла характеризует ход реакции, т.е. степень превращения мономера в полимер (конверсия). Резкое повышение вязкости системы в процессе полимеризации затрудняет отбор проб в ходе опыта и это также позволяет отдать предпочтение термометрическому методу изучения кинетики полимеризации. Регистрация температуры реакционной массы в ходе экспериментов была осуществлена с использованием лабораторного термодатчика, погруженным в реактор.

В третье главе приводится обсуждение результатов, полученных при исследовании кинетики привитой сополимеризации акриламида, акриловой кислоты и 2-акриламио-2-метилпропансульфоната натрия на хитозан, и физико-химических свойств полученных сополимеров, в зависимости от химического состава и концентраций мономерной смеси, температуры, влияние концентрации компонентов инициирующей системы (табл. 1).

Таблица 1 – Объекты исследования

Мономерный состав образцов	$\Sigma[M]$	[ХТЗ], масс.%
	моль/л	
[XT3* AK] [AK]	4.16	0.33
[XT3° HCl] [AK]	4.16	0.33
[XT3 [•] AMΠC][AA][AMΠC]	3.0	0.6

Синтез и свойства привитых сополимеров акриловой кислоты и хитозана

Серии синтезов сополимеров АК и XT3 были проведены с использованием XT3 в диапазоне концентраций хитозана в реакционной массе 0.1-2 масс. %. Изучали влияние концентрации мономера [АК] в диапазоне

концентраций 2.0-4.16 моль/л. При фиксированных значениях концентраций инициаторов [ПСА] = 0.052^{\bullet} 10^{-4} моль/л, [МБ-Na] = 0.064^{\bullet} 10^{-4} моль/л, [Се(SO₄)₂] = 0.04^{\bullet} 10^{-4} моль/л и начальной температуры реакции T_0 = 40° С.

Предварительными экспериментами было установлено, что привитая сополимеризация акриловой кислоты на хитозан существенно зависит от его солевой формы. При сополимеризации АК и [ХТЗ АК] в широком интервале концентраций хитозана (в виде ХТЗ АК) образуются пространственно сшитые сополимеры, которые ПО величине равновесной степени водопоглощения существенно ниже, чем при сополимеризации АК и [XT3 $^{\bullet}$ HC1] (рис. 1 а криваые 2 и 3). Также ход полученных кривых указывают о роли XT3 в качестве разветвляющего (сшивающего) агента. Диапазон исследуемых концентраций хитозана в реакционной массе составил 0.1-2.0 масс.%. Для наглядности о роли ХТЗ на свойства сополимеров были получены сополимеры АК и N'N''-метилен-бис-акриламида (МБАА) в идентичных условиях (рис. 1 кривая 1) При радикальной сополимеризации АК и МБАА функцию мономера выполняет акриловая кислота, а N'N''-метилен-бисакриламид – функцию сшивающего мономера. Равновесная степень водопоглощения подобных сополимеров уменьшаются с увеличением концентрации разветвляющего агента.

Сополимеры [XT3° AK] [AK], полученные при варьировании содержания АК в реакционной массе в диапазоне концентраций 2.0 – 4.16 моль/л и фиксированных значениях концентраций XT3, инициаторов и температуры, показали параболическую зависимость степени равновесного водопоглощения от концентрации мономера (АК) в реакционной массе (рис. 2). Подобная зависимость позволяет сделать вывод о росте количества сшивок между звеньями АК, что уменьшает равновесную степень водопоглощения данного сополимера.

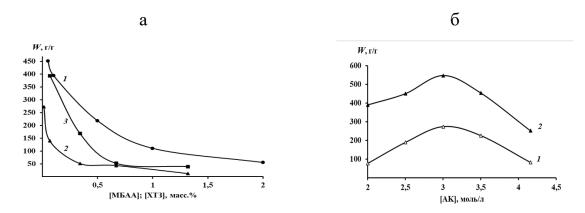


Рис. 1 - Влияние концентрации МБАА (1), XТЗ $^{\bullet}$ АК (2), XТЗ $^{\bullet}$ НС1 (3) (а) и концентрации мономера [АК] = 2.0 - 4.16 моль/л, при рН= 4.0 (1), 8.6 (2) (б) на равновесную степень водопоглощения сополимеров акриловой кислоты

Синтез привитых сополимеров акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты и хитозана

Привитую сополимеризацию акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия на хитозан проводили при: мольном соотношении мономеров [AA]:[AMПС] = 90:10, [AA+AMПС-Na] = 3.0 моль/л, [XT3] =0.01- 1.00 масс.% в виде [XT3 $^{\bullet}$ AМПС], [Ce $^{4+}$] $\leq 0.65<math>^{\bullet}$ 10 $^{-6}$ моль/л, [(NH₄)₂S₂O₈] $\leq 2.19<math>^{\bullet}$ 10 $^{-4}$ моль/л; [Na₂S₂O₅] $\leq 2.50<math>^{\bullet}$ 10 $^{-4}$ моль/л в реакционной массе и при начальной температуре T_0 =25 $^{\circ}$ C.

Как известно, между изменением температуры реакционной массы и скоростью реакции существует взаимосвязь $dT/dt = -d[M]/dt = K[M]^{\alpha}[I]^{\beta}$ По аналогии, для данной системы эта взаимосвязь будет иметь следующий вид:

 $dT/dt = -d[M]/dt = K[AA + AM\Pi C - Na]^{\alpha}[(NH_4)_2S_2O_8]^{\beta 1}[Na_2S_2O_5]^{\beta 2}[Ce^{4+}]^{\beta 3}[XT3]^n,$

где K — константа скорости реакции, [M]- концентрация мономеров, α — порядок реакции по сумме мономеров \sum [AA+AMПС-Na], β 1, β 2, β 3 — порядки реакции по компонентам инициирующей системы и п—порядок реакции по XT3.

Сополимеризацию проводили в присутствии инициирующей системы $(NH_4)_2S_2O_8$ - $Na_2S_2O_5$ -Ce $(SO_4)_2$

Уравнение реакций схематически можно представить так, как на рис. 2.

$$(AMPS-Na) \quad H_{2}C \quad O \quad NH \quad O \quad NH_{3} \quad O \quad Ne^{+}$$

$$(AMPS-Na) \quad H_{2}C \quad O \quad NH \quad O \quad NH_{3} \quad O \quad Ne^{+}$$

$$(AMPS-Na) \quad H_{2}C \quad O \quad NH \quad O \quad NH_{3} \quad O \quad Ne^{+}$$

$$(AMPS-Na) \quad H_{2}C \quad O \quad NH \quad O \quad NH_{3} \quad O \quad Ne^{+}$$

$$(AMPS-Na) \quad H_{2}C \quad O \quad NH \quad O \quad NH_{3} \quad O \quad Ne^{+}$$

$$(AMPS-Na) \quad (AAm) \quad H_{2}C \quad O \quad NH \quad O \quad NH_{3} \quad O \quad NH_{3}$$

Рис. 2 - Образование соли XT3[•] АМПС (*1*), схема сополимеризации акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и хитозана (*2*)

Влияние концентрации акриламида на сополимеризацию акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и хитозана

Изучение влияния концентрации AA на процесс сополимеризации проводили при варьировании [AA] = 2.0; 2.5; 2.7; 3.0; 3.5 моль/л и фиксированных значениях начальной температуры, концентрации [AMПС-Na] = 0.3 моль/л, концентрации хитозана, инициаторов ПСA, MБ-Na и Ce(SO₄)₂ в реакционной массе. В ходе экспериментов было обнаружено, что начальная скорость сополимеризации возрастает с ростом концентрации AA в

реакционной массе. Данное наблюдение согласуется с общими кинетическими представлениями о сополимеризации АА и АМПС-Nа. С помощью билогарифимической зависимости начальной скорости сополимеризации от концентрации АА, по расчетному угловому коэффициенту мы определили порядок реакции по АА $\alpha_1 = 1.31$ (рис. 3 а). Зависимость характеристической вязкости привитых сополимеров от концентрации АА показала, что наиболее высокими молекулярными характеристиками обладают сополимеры с наибольшим содержанием АА 3.5 моль/л (рис. 3 б), что подтверждает высокую реакционную способность АА по сравнению с АМПС-Na.

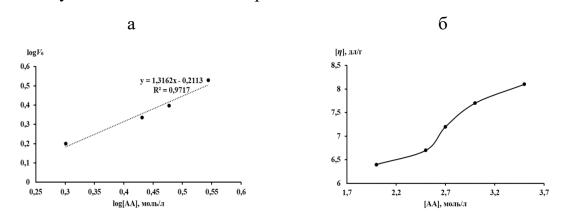


Рис. 3 - Зависимость начальной скорости сополимеризации (a) и характеристической вязкости (б) сополимеров AA, AMПС-Na и XT3 от концентрации AA

Влияние концентрации 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия на сополимеризацию акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и хитозана

Исследование влияния концентрации АМПС-Nа на процесс сополимеризации AA, АМПС-Na и хитозана, осуществляли при варьировании [АМПС-Na] = 0.075; 0.15; 0.3; 0.6 моль/л в реакционной массе. Показано, что начальная скорость сополимеризации возрастает с ростом концентрации АМПС-Na в реакционной массе. Найденный порядок реакции по АМПС-Na в исследуемом диапазоне составил $\alpha_2 = 0.42$ (рис. 4 a). При увеличении концентрации АМПС-Na вводимого в реакционную смесь мономеров AA и

АМПС-Na, наиболее высокими молекулярными характеристиками обладали сополимеры с минимальным содержанием АМПС-Na 0.075 моль/л (рис. 4 б). Что объясняется непостоянством ионной силы реакционной массы, когда в процессе сополимеризации возрастает заряд полииона и уменьшается доля свободных ионов, что влияет на характер меж- и внутримолекулярных электростатических взаимодействий и конформационное состояние растущих цепей.

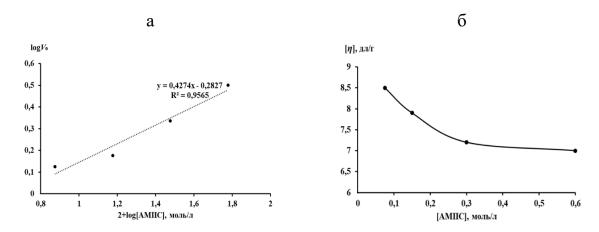


Рис. 4 - Зависимость начальной скорости сополимеризации (a) и характеристической вязкости (б) сополимеров AA, AMПС-Na и XT3 от концентрации AMПС-Na

Влияние суммарной концентрации мономеров на сополимеризацию акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и хитозана

Также в ходе экспериментов было обнаружено, что начальная скорость реакции увеличивается с ростом суммарной концентрации мономеров ([AA]+[AMПCNa]). Найденный порядок реакции по суммарной концентрации мономеров составил 1.5. Выявило увеличение характеристической вязкости сополимеров с увеличением суммарной концентрации мономеров в исследуемом диапазоне концентраций $\sum M = [AA+AM\PiC-Na] = 2.0 - 3.5$ моль/л.

Влияние концентрации хитозана на сополимеризацию акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и хитозана

Для изучения влияния концентрации хитозана процесс сополимеризации АА и АМПС-Na, были проведены серии синтезов при постоянстве параметров суммарной концентрация мономеров, соотношении АА к АМПС-Na, начальной температуры полимеризации, концентраций компонентов инициирующей системы ПСА, МБ-Na, Ce(SO₄)₂. Варьировали концентрации хитозана в реакционной массе в диапазоне(0.01 - 1) масс. %). Было обнаружено, что начальная скорость сополимеризации возрастает с ростом концентрации хитозана в диапазоне (0.01-0.06 масс. %) и уменьшается при концентрации хитозана в реакционной массе более 0.1 масс. %. Отрицательный порядок реакции при концентрации хитозана 0.2-1 масс. % составил n = -0.95. При оценке влияния концентрации хитозана на физикохимические свойства сополимеров характеристическая вязкость полученных сополимеров возрастает с увеличением концентрации хитозана на всем исследуемом диапазоне концентраций хитозана (0.01-1.0) масс. % в реакционной массе. Данное наблюдение можно объяснить получением более особенностями разветвлённых макромолекул И межмолекулярных взаимодействий между ними.

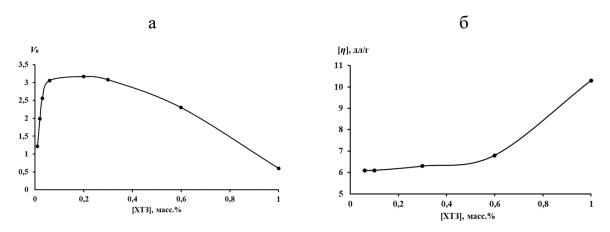


Рис. 5 - Зависимость начальной скорости сополимеризации (a) и характеристической вязкости сополимеров AA, AMПС-Na и XT3 от концентрации XT3

Влияние концентрации персульфата аммония на сополимеризацию акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и хитозана

Исследование влияние концентрации инициатора персульфата аммония (ПСА) проводили в диапазоне концентраций $0.72-2.19^{\bullet}\ 10^{-4}$ моль/л. Наблюдалось увеличение начальной скорости реакции с ростом концентрации ПСА. Порядок реакции по ПСА $\beta_1=0.47$. Установлено, что при увеличении концентрации инициатора ПСА вводимого в реакционную смесь мономеров АА и АМПС-Nа не наблюдается значительных изменений характеристической вязкости (рис. 6 кривая I). Результаты седиментационного анализа по скорости осаждения оксида меди II, показывают уменьшение флокулирующей способности сополимера с ростом концентрации инициатора ПСА, что указывает на уменьшение ММ полученных сополимеров (рис. 6 кривая I).

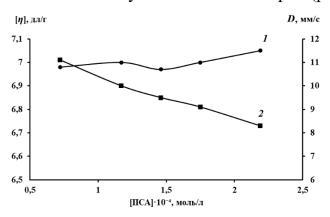


Рис. 6 - Зависимость характеристической вязкости сополимеров AA, АМПС-Na и XT3 от концентрации ПСА

Влияние концентрации метабисульфита натрия на сополимеризацию акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и хитозана

Исследование влияние концентрации инициатора метабисульфита натрия (МБ-Na) проводили в диапазоне концентраций $0.72-2.19^{\bullet}~10^{-4}$ моль/л. Установлено увеличение начальной скорости сополимеризации в области концентраций $1.46-2.19~10^{-4}$ моль/л. Порядок реакции по МБ-Na $\beta_2=0.53$. Анализ зависимости характеристической вязкости сополимеров показывал

незначительное влияние концентрации MБ-Na в реакционной смеси на изменение характеристической вязкости данных сополимеров в исследуемом диапазоне концентраций MБ-Na.

Влияние концентрации сульфата церия (IV) на сополимеризацию акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и хитозана

Исследование влияние концентрации инициатора $Ce(SO_4)_2$ проводили в диапазоне (0.144 – 0.65° 10^{-6} моль/л). Кинетические кривые синтеза показали рост начальной скорости сополимеризации с увеличением концентрации инициатора в реакционной массе. Порядок реакции от концентрации $Ce(SO_4)_2$ $\beta_3 = 1.06$ (рис 7 а). Исследованием физико-химических свойств полученных сополимеров при варьировании концентрации $Ce(SO_4)_2$ в реакционной смеси и при фиксированных значениях других параметров показано, что наибольшей характеристической вязкостью обладает сополимер полученный при введении 0.36° 10^{-6} моль/л $Ce(SO_4)_2$ (рис. 7 б). Уменьшение характеристической вязкости полученных сополимеров с увеличением концентрации $Ce(SO_4)_2$ в системе объясняется увеличением концентрации первичных ион-радикалов SO_4

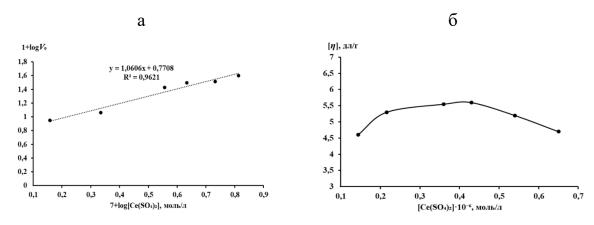


Рис. 7 - Зависимость начальной скорости сополимеризации (a) и характеристической вязкости сополимеров AA, AMПС-Na и XT3 от концентрации Ce(SO₄)₂ (б)

Влияние начальной температуры реакционной массы на сополимеризацию акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и хитозана

При изучении влияния температуры среды процесс сополимеризации АА, АМПС-Na и хитозана в диапазоне температур 10 – 40 °C было обнаружено, что начальная скорость сополимеризации мало зависит от температуры среды в исследуемом диапазоне. Полученная линейная зависимость начальной скорости сополимеризации от температуры в координатах уравнения Аррениуса в интервале температур представлена на рис. 8. Расчетное значение общей энергии активации сополимеризации AA, AMПС-Na и XT3 в присутствии инициирующей системы $(NH_4)_2S_2O_8$ - $Na_2S_2O_5$ -Ce (SO_4) составило Есум.= 33.7 кДж/моль. Найденная величина Есум. характерна для инициирования полимеризации окислительно- восстановительными системами. Существенные изменения характеристической вязкости полученных сополимеров при варьировании начальной температуры полимеризации не зафиксированы.

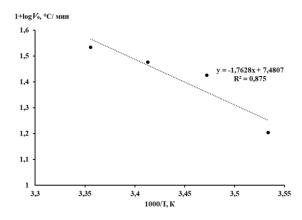


Рис. 8 - Зависимость начальной скорости сополимеризации AA, AMПС-Na и XT3 от температуры T₀

Выводы

- 1. Изучена привитая (со)полимеризация акриловой кислоты, акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия на хитозан.
- 2. Полученные результаты показывают, что привитая полимеризация протекает не только по –OH группам хитозана, но по C=C связи акриловой кислоты, связанной с –NH₃⁺ группой и определяет структуру полученных сополимеров. Хитозан выполняет функцию сшивающего мономера.
- 3. Полимеризация акриловой кислоты на HCl[•] XT3 преимущественно происходит по –OH группам.
- 4. Изучены кинетические закономерности и особенности привитой радикальной сополимеризации акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и хитозана в концентрированных водных растворах.
- 5. Изучено влияние суммарной концентрации мономеров в реакционной смеси. Показано, что с увеличением суммарной концентрации мономеров в диапазоне 2.0-3.5 моль/л увеличивается начальная скорость реакции, а характеристическая вязкость полученных сополимеров практически не изменяется.
- 6. Показано, что с увеличением концентраций AA = 2.0-3.5 моль/л и АМПС = 0.075-0.6 моль/л в реакционной массе, происходит рост начальной скорости реакции. Значения характеристической вязкости сополимеров изменяются симбатно с увеличением концентрации акриламида, и уменьшаются с увеличением содержания 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия в реакционной массе.
- 7. Показано, что введение хитозана в диапазоне концентраций 0.01-0.06 масс. % в реакционную смесь, увеличивает начальную скорость реакции, а при содержании хитозана в реакционной массе выше 0.3 масс. % начальная скорость сополимеризации падает. Значения характеристической вязкости сополимеров с увеличением концентрации хитозана в реакционной массе (0.01-1 масс. %) увеличиваются.
- 8. Показано, что с увеличением концентраций компонентов инициирующей системы ПСА, МБ-Nа и Се(SO₄)₂ скорость реакции увеличивается. При увеличении концентраций ПСА и Се(SO₄)₂ в реакционной массе происходит уменьшение значений характеристической вязкости сополимеров. Существенного влияния концентрации МБ-Na на характеристическую вязкость сополимеров не выявлено.
- 9. Найденые порядки реакции по акриламиду, 2-акриламидо-2-метипропансульфонату натрия, хитозану, ПСА, МБ-Na и Ce(SO₄)₂, равные 1.31; 0.42; 0.47; 0.53; 1.06; 0.95, соответственно.