

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

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

Кафедра полимеров на базе ООО "АКРИПОЛ"

**Изучение привитой сополимеризации акриламида и акрилата натрия на
хитозан в концентрированных растворах в адиабатическом режиме**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки II курса 251 группы

направления 04.04.01 – «Химия»

Института химии

Шапкиной Ирины Владимировны

Научный руководитель:

к.х.н., доцент

Зав. кафедрой полимеров

на базе ООО «АКРИПОЛ»:

д.х.н., профессор



(подпись, дата) 23.06.22 Т.А. Байбурдов

(подпись, дата) А.Б. Шиповская

Саратов 2022

Введение

Актуальность работы. Сополимеры акриламида и акриловой кислоты, как и многие другие акриловые полимеры и композиты, имеют многофункциональное назначение и широко используются в различных областях техники и технологии в качестве флокулянтов, загустителей, диспергаторов, стабилизаторов, их применяют также в медицине и быту, например, для изготовления бандажей, раневых повязок, салфеток, пеленок и т.п. Во многом такое распространение они получили за счет их разнообразного строения. В зависимости от условий синтеза получают линейные, разветвленные и пространственно-сшитые структуры.

В настоящее время перспективным направлением является создание сополимеров акриламидов на основе природных полисахаридов (целлюлоза, крахмал, *хитозан*), обладающих 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.

Исследования в данной области позволят направленно синтезировать сополимеры с заданными характеристиками для различных нужд современного производства и потребителя, дадут возможность получать продукты с высокой степенью разветвленности, а также с экологической точки зрения более безопасные материалы, способные разрушаться в естественных условиях, т.е. подвергаться биодеструкции.

Цель работы – синтез привитых сополимеров на основе хитозана, изучение влияния различных факторов на сополимеризацию и свойства

полученных сополимеров, исследование биодеструкции полученных образцов в почве и анализ полученных результатов. **Задачами** для достижения данной цели были проведение синтеза сополимеров акрилата натрия (АКNa), акриламида (АА) и хитозана, изучение влияния на сополимеризацию и свойства полученных образцов концентрации компонентов реакционной массы, иницирующей системы и начальной температуры реакции, проведение сравнительного анализа с сополимерами АКNa, АА и N,N'-метилден-бис-акриламида (МБАА), изучение биодеструкции сополимеров различного состава в почвах и инертной среде, а также проведение анализа образцов в ходе биодеструкции.

Объем и структура магистерской работы. Работа включает список принятых сокращений, введение, 3 главы (1 глава – литературный обзор, 2 глава – экспериментальная часть, 3 глава – обсуждение результатов), выводы, список использованных источников из 40 пунктов и описание техники безопасности. Работа изложена на 62 страницах и содержит 33 рисунка и 4 таблицы.

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 природных полисахаридов, в частности хитозана, изучено влияние компонентов реакционной смеси на ход (со)полимеризации.

Во **второй главе** представлена характеристика объектов и методов исследования. В работе был использован ХТЗ (производство ООО «АКРИПОЛ» г. Саратов, партия №5) с молекулярной массой 303 кДа и степенью деацетилирования 79,0%. Применялся порошкообразный МБАА производства ООО «АКРИПОЛ» с массовой долей основного вещества не менее 98,0% (CAS: 110-26-9, ЕС: 203-750-9)

В качестве мономеров применяли 40,0% водный раствор АА (производство ООО «АКРИПОЛ», г. Саратов) и водный раствор АК марки «Л» с массовой долей основного вещества не менее 99,6%.

Для приготовления растворов и нейтрализации в работе применяли NaOH ГОСТ 4328-77 квалификации «ХЧ».

В качестве инициаторов полимеризации были использованы ПСА ГОСТ 20478-75 «ХЧ» и МБНа ГОСТ 11683-76 «ХЧ», а также сульфат церия (IV) (ТУ 6-09-1646-77) с массовой долей основного вещества 98,0%. Для обескислороживания реакционной массы применялся азот чистотой не менее 99,9%.

Для проведения биодеструкции использовали следующие типы почв:

- универсальный почвогрунт марки «Черноземка люкс» (РФ), в котором содержание питательных веществ (мг/л) не менее: азот (N-NH₄) – 200, фосфор (P₂O₅) – 250, калий (K₂O) – 300. Содержание гуминовых кислот 25%, кислотность (рН) 5,0-6,0;
- почвогрунт с территории химического предприятия ООО «АКРИПОЛ» (Саратов);

- отмытый, прокаленный при 150°C речной песок.

Методы исследования:

- Определение массовой доли нелетучих веществ;
- измерение равновесного водопоглощения;
- измерение массовой доли растворимой части;
- определение характеристической вязкости на вискозиметре ВПЖ-1 (Уббелоде);
- термометрический метод исследования кинетики (со)полимеризации.

В третьей главе приводится обсуждение результатов. Для определения влияния акрилата хитозана (АКХТЗ) на начальную скорость сополимеризации и свойства сополимеров АА, АКNa и ХТЗ нами были проведены серии синтезов сополимеров при мольных соотношениях мономеров $[АК]:[АА] = 5:95; 10:90; 20:80; 30:70$, а также синтезы на основе $НСІ\cdot ХТЗ$ с содержанием АА в реакционной массе 30%. Диапазон изменений концентрации АКХТЗ и $НСІ\cdot ХТЗ$ 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.

Было изучено влияние концентрации мономеров в реакционной массе на сополимеризацию и свойства сополимеров, для этого были синтезированы сополимеры с концентрацией акриламида и акриловой кислоты в диапазоне от 2,00 до 4,16 моль/л, при неизменном мольном соотношении мономеров в смеси - $[АК]:[АА] = 30:70$.

Нами был проведен сравнительный анализ свойств сополимеров АА и АКNa на основе хитозана и на основе МБАА и исследование характеристик сополимеров в зависимости от рН исходной реакционной смеси.

В рамках данной работы нами было также исследовано влияние на скорость сополимеризации и свойства сополимеров акриламида, акрилата натрия и хитозана концентрации компонентов иницирующей системы,

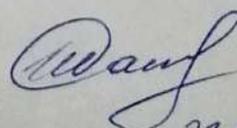
включающей в себя персульфат аммония, метабисульфит натрия и сернокислый церий (IV). Дополнительно для сравнения в тех же условиях были проведены серии синтезов сополимеров акриламида, акрилата натрия и N,N'-метилен-бис-акриламида. Синтезы проводили в идентичных условиях при мольном соотношении [AA]:[AK] = 20:80 с общей концентрацией 4,16 моль/л. В ходе проведения синтезов сополимеров варьировали концентрацию персульфата аммония в пределах $2,2 - 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Аналогичные исследования были проведены и для второго компонента иницирующей системы – метабисульфита натрия. Концентрацию $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ варьировали от 2,5 до $6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Для установления влияния начальной температуры синтеза на сополимеризацию и физико-химические свойства сополимеров реакции проводились с варьированием начальной температуры от 20 до 40°C. Нами был проведен расчет начальных скоростей реакции и определена энергия активации графическим методом с использованием уравнения Аррениуса.

Для проведения биодеструкции в инертном песке и почвах нами были синтезированы образцы с различным содержанием хитозана в составе. Также для сравнения был выбран образец, содержащий МБАА, т.е. полностью синтетический сополимер. В течение 180 суток нами определялись значения равновесного водопоглощения сополимеров в 0,9% растворе NaCl и регистрировались внешние изменения испытуемых образцов.

Выводы

1. Изучены кинетические закономерности привитой радикальной (со)полимеризации АА, АКNa и АКХТЗ в концентрированных водных растворах в адиабатических условиях в присутствии трёхкомпонентной окислительно-восстановительной иницирующей системы и определены возможности получения полимеров разного химического состава.
2. Определены диапазоны концентраций АКХТЗ, при которых образуются водорастворимые или пространственно-сшитые сополимеры. Установлено, что с увеличением концентрации АА, АКNa и АКХТЗ в реакционной массе происходит снижение равновесной степени водопоглощения синтезированных сополимеров.
3. Продемонстрирована разница физико-химических свойств пространственно-сшитых сополимеров составов АА:АКNa:ХТЗ и АА:АКNa:МБАА.
4. Исследованы влияния компонентов иницирующей системы на начальную скорость сополимеризации и степень равновесного водопоглощения сополимеров АА, АКNa и ХТЗ (или МБАА). Найдено, что ПСА, МБNa и сульфат-ион (IV) увеличивают начальную скорость полимеризации, а равновесная степень водопоглощения сополимеров для состава АА:АКNa:ХТЗ увеличивается, тогда, как для сополимеров состава АА:АКNa:МБАА-уменьшается с увеличением концентрации ПСА, МБNa.
5. Составлено уравнение общей скорости сополимеризации АА, АКNa и ХТЗ в присутствии трёхкомпонентной окислительно-восстановительной иницирующей системы.
6. Проведена сравнительная оценка биодеструкции сополимеров составов АА:АКNa:ХТЗ и АА:АКNa:МБАА в почвах разного состава и в инертной среде. Показано, что сополимеры на основе хитозана подвержены биодеструкции под действием почвенных микроорганизмов.


23.06.22 7