

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

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

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

**Структура и физико-химические свойства водорастворимых  
графт-сополимеров ксантана с акриламидом**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента II курса 251 группы  
направления 04.04.01 «Химия»

Института химии

Поминова Владислава Владимировича

Научный руководитель

д. х. н., профессор

А. Б. Шиповская

Зав. кафедрой

д. х. н., профессор

А. Б. Шиповская

Саратов 2025

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность исследования.** Современные тенденции развития химии полимеров направлены на создание новых функциональных материалов с заданными свойствами. Особый интерес представляют синтетические графт-сополимеры, которые находят применение во множестве сфер человеческой жизни, включая изготовление упаковочных материалов, одежды, электроники, в нефтегазовой промышленности и медицине. Материалы на их основе выделяются высокой механической прочностью, гибкостью и устойчивостью к высоким температурам. Из недостатков таких систем можно выделить низкую биodeградируемость, а также высокую энергозатратность производства [1-3].

Наиболее актуальными в последнее время являются исследования, направленные на получение экологичных и биосовместимых материалов. Например, графт-сополимеры полисахаридов с акриловыми мономерами сочетают в себе биоразлагаемость, биосовместимость, экологичность природных полимеров и повышенную термостабильность, химическую и механическую стойкость синтетических полимеров. Особое внимание сейчас уделяется малоизученным сополимерам ксантана с акриламидом. Ксантан за счёт высокой вязкости растворов и специфических реологических свойств активно применяется в пищевой, нефтедобывающей промышленности и др. [4-6].

Графт-сополимер ксантана с акриламидом получают различными методами, наиболее эффективным из которых является радикальная полимеризация полиакриламида на макроцепь ксантана под микроволновым воздействием [7]. Важно отметить, что соотношение ксантана и акриламида в исходной реакционной смеси влияет на свойства получаемого сополимера [8-9]. Синтез графт-сополимеров ксантана и акриламида открывает перспективы для создания эффективных реологических модификаторов, флокулянтов и наночастиц для микроэлектроники.

**Целью работы** явился синтез водорастворимых графт-сополимеров ксантана (КС) с акриламидом (АА) и изучение их физико-химических свойств.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

1. Синтез и идентификация образцов графт-сополимера ксантана и акриламида.
2. Оценка физических характеристик полученных образцов сополимера.
3. Изучение гидродинамических свойств водных и солевых растворов ксантана и сополимера.
4. Определение параметров водных растворов образцов графт-сополимера методом динамического рассеяния света (ДРС).
5. Визуализация частиц графт-сополимера методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

**Научная новизна.** В работе впервые:

- Методами СЭМ и ДРС обнаружены и исследованы микро и наночастицы графт-сополимера ксантана и акриламида;
- Оценена кинетическая стабильность водных растворов графт-сополимера ксантана с акриламидом. Зафиксировано, что через 7 дней хранения в комнатной атмосфере наблюдается агрегация наночастиц в нитеподобные образования.

**Практическая значимость.**

Полученные растворы графт-сополимера ксантана с акриламидом перспективны для применения в нефте-газовой промышленности, в качестве более экологичного компонента буровых растворов, а так же как флокулянт для очистки сточных вод.

Обнаруженные микро и наночастицы при последующем изучении, стабилизации и выделении, перспективны для возможного применения в микроэлектронике или в биомедицине для дальнейшей загрузки лекарственного вещества и исследования общебиологических свойств.

**Основное содержание работы.**

В главе 1 представлен обзор литературы, в котором приведен глубокий анализ исследований, посвященных разветвленным сополимерам, их видам, методам синтеза, свойствам и применению [10-14]. Далее особое внимание уделяется графт-сополимерам, как представителям разветвленных сополимеров. Приведены исследования, в которых природные полисахариды с синтетическими полимерами позволяют комбинировать физико-химические свойства, перспективные для применения в самых разных приложениях [15-17].

Не смотря на обширное количество исследований и успехи в области синтеза и изучения графт-сополимеров [18,19], среди природных полисахаридов, ксантановая камедь остается относительно малоизученным объектом для графт-сополимеризации. В связи этим, в работе рассматриваются физико-химические свойства ксантана и акриламида по отдельности и микроволновое воздействие, как наиболее оптимальный подход к синтезу графт-сополимера на их основе [20-23].

Таким образом, в данной главе был подведен итог, что водорастворимые графт-сополимеры ксантана с акриламидом представляют собой перспективный объект исследований благодаря сочетанию управляемого синтеза и широкого спектра регулируемых свойств. Особый интерес оказался вызван возможностью направленного изменения характеристик таких систем за счет варьирования условий полимеризации и структуры прививаемых цепей.

В главе 2 описаны материалы и методы, используемые в работе.

Объектами исследования явились:

- порошки образцов графт-сополимера отличающиеся долей полиакриламида;
- растворы концентрации 1 г/дл и 0.03 г/дл для ксантана и 0.3 и 0.6 г/дл для образцов сополимера соответственно;
- нано и микрочастицы графт-сополимера ксантана и акриламида.

В работе использовали образец ксантана соотношением ацетатных групп к пируватным 1.72:1.00 (ООО «Успех», РФ); 40% водный раствор акриламида (ООО «АКРИПОЛ», РФ); персульфат аммония х.ч. (ООО «АКРИПОЛ», РФ); дистиллированную воду; 96% этиловый спирт (EtOH, ЗАО «РФК», РФ); 0.1 Н водный раствор хлорида натрия х.ч. (NaCl, ЗАО «ВЕКТОН», РФ).

Исходный водный раствор ксантана заданной концентрации (1 г/дл, 0.03 г/дл для синтеза сополимера и определения вязкости, соответственно) готовили растворением навески в дистиллированной воде, предварительно смачивая её этиловым спиртом. Смесь нагревали в СВЧ-печи, не доводя до кипения, интервалами по 10-15 секунд, до растворения полисахарида и испарения этанола.

Растворы водорастворимых образцов графт-сополимера ксантана и акриламида концентрации 0.3 и 0.6 г/дл готовили путем растворения рассчитанной навески образца в дистиллированной воде, по методике аналогичной растворению ксантана, без смачивания спиртом.

Сополимер ксантана с акриламидом синтезировали методом радикальной привитой сополимеризации в микроволновой печи (700 Вт, модель MW2717) по следующей методике. В термоустойчивый реактор помещали 120 мл раствора ксантана с концентрацией 1 г/дл, добавляли к нему 30 мл 1%-го раствора инициатора и заданный объем раствора акриламида. Реакционную смесь ставили в микроволновую печь на 3 минуты. По истечении заданного времени готовый сополимер осаждали водно-этанольной смесью (2:8 вода:спирт) до прозрачности промывных вод. Далее выдерживали массу графт-сополимера в этиловом спирте при 3-5°C в течении двух суток.

Успешность прививки акриламида на ксантан оценивали, как по рассчитанным количественным характеристикам проведенных синтезов

(степень прививки,  $G$  %; эффективность прививки,  $GE$  %; скорость сополимеризации,  $Rg$ ), так и по результатам ИК-спектроскопии.

Гидродинамические параметры растворов ксантана и образцов графт-сополимера исследовали методом капиллярной вискозиметрии на вискозиметре Уббелоде (РФ) с диаметром капилляра 0.56 мм при 25°C. Определение растворимости образцов графт-сополимера оценивали визуально в инкубаторе.

С использованием СЭМ визуально оценивали высокопористую поверхность полученных образцов, этим же методом подтверждали образование наночастиц графт-сополимера.

Основные характеристики наночастиц (средний диаметр ( $d$ ), распределение по размерам, индекс полидисперсности, коэффициент диффузии,  $\zeta$ -потенциал, электропроводность) определяли на комплексе оборудования для исследования характеристик дисперсных систем Zetasizer Ultra версии Red Label Malvern Panalytical (Великобритания) при 22 – 25°C.

В главе 3 обсуждаются результаты исследований физико-химических, вязкостных свойств растворов ксантана и образцов графт сополимера, а также параметры получаемых коллоидных систем с наночастицами.

В результате визуальной оценки установили, что полученные микроволновым синтезом образцы графт-сополимера обладают сложной нитеобразной структурой, исходя их количественных характеристик синтеза наибольшие значения степени прививки наблюдаются для образцов с максимальной массовой долей введённого мономера. Данная закономерность обусловлена как увеличением концентрации акриламида в системе, так и ростом вероятности взаимодействия его молекул с активными центрами инициирования и последующей полимеризации.

Полученные образцы графт-сополимера были подтверждены методом ИК-спектроскопии, для них наблюдаются характерные сигналы как для ксантана, так и полиакриламида, что подтверждает сополимеризацию и формирование графт-сополимера.

На следующем этапе работы была оценена морфология поверхности графт-сополимера. На СЭМ изображениях наблюдаем высокоразвитую поверхность привитого сополимера. Образцы имеют множество углублений, каналов и пор различного размера. На основе гистограмм распределения пор по размерам установлено, что средний диаметр пор для образцов составляет до 30 мкм, с преобладающей фракцией 1-4 мкм. Также на СЭМ фотографиях отмечено общее повышение числа пор при снижении доли полиакриламида в сополимере, при этом растворимость образцов повышается при уменьшении доли полиакриламида в графт-сополимере.

Исследования гидродинамических параметров выявило полиэлектролитный эффект у ксантана в водном растворе и высокое значение характеристической вязкости ( $[\eta] = 46$  дл/г) и ее снижение при добавлении раствора соли. При этом определили молекулярную массу ксантана, которая составила ~1400 кДа. Прививка акриламида на ксантан оказывает существенное влияние на гидродинамические свойства сополимера, минимальное количество акриламида в сополимере снизило число вязкости  $[\eta]$  графт-сополимера с 46 дл/г (для исходного КС) до 0.8 дл/г.

Для оценки возможных образующихся частиц, растворы образцов сополимера были исследованы методом ДРС. Результаты показали присутствие в растворах двух фракций частиц. Первая фракция представлена частицами размера до 50 нм и составляет большинство частиц. Вторая фракция, проявляющаяся на диаграмме преимущественно в объемном распределении, характеризуется значительно более широким диапазоном размеров и представляет собой агрегированные формы первоначально образованных наночастиц. Так же были определены физико-химические параметры частиц в растворе.

Визуально, в растворах со временем наблюдалась агрегация частиц графт-сополимера в нитеобразную форму, отдаленно напоминающую нити при осаждении образца. Оценка стабильности систем методом ДРС показала,

присутствие обеих фракций частиц что и ранее, но доля второй фракции для всех образцов снизилась, сократив полидисперсность размеров фракций.

На основе определяемых параметров мы считаем, что образцы с минимальной и средней долей акриламида являются наиболее стабильными из исследованных. Полученные результаты имеют важное значение для понимания коллоидной стабильности исследуемых сополимерных систем и их потенциального применения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезирован привитой сополимер ксантана с акриламидом с варьируемым количеством боковых ответвлений. Установлено, что степень прививки возрастает с увеличением концентрации акриламида в реакционной смеси. Методом СЭМ визуализирована высокоразвитая поверхность образцов, представленная порами со средним диаметром до 30 мкм с преобладающей фракцией 1-4 мкм.

2. Установлено, что образцы графт-сополимера растворимы в воде. Наилучшей растворимостью обладает образец с наименьшей долей полиакриламидных ответвлений. Изучение гидродинамических свойств показало, что прививка акриламида на ксантан значительно понижает характеристическую вязкость растворов сополимера: с 46 дл/г для ксантана до 0.8 дл/г для графт-сополимера.

3. Методами ДРС и СЭМ выявлено присутствие в водном растворе привитого сополимера индивидуальных наночастиц со средним диаметром 10-50 нм (преобладающая фракция) и их агрегатов размером 500-1500 нм. Коэффициент диффузии и дзета-потенциал частиц возрастают с увеличением доли полиакриламидной составляющей сополимера, а электропроводность системы понижается.

4. Исследование кинетической стабильности водных растворов графт-сополимера ксантана с акриламидом показало, что через 7 дней хранения в комнатной атмосфере наблюдается агрегация наночастиц в нитеподобные образования. По результатам ДРС наиболее устойчивыми к агрегации, оказались образцы с соотношением ксантан:акриламид 1.2:4 и 1.2:16 г:г.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Exon, J. H. A review of the toxicology of acrylamide / J. H. Exon // *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*. – 2006. – Т. 9. – №. 5. – С. 397-412.
2. Ershova, O. V. Investigation of the properties of synthetic and biodegradable polymers, with a view to the possibility of their use in the food industry / O. V. Ershova, E. R. Mullina, J. A. Bessonova, K. V. Bagreeva // *Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies*. – 2022. – Vol. 84. – No. 1. – P. 245–251.
3. Maitz, M. F. Applications of synthetic polymers in clinical medicine / M. F. Maitz // *Biosurface and Biotribology*. – 2015. – Vol. 1. – Is. 3. – P. 161–176.
4. Elella, M. H. A. Xanthan gum-derived materials for applications in environment and eco-friendly materials: A review / M. H. A. Elella, E.S. Goda, M. A. Gab-Allah, S. E. Hong, B. Pandit, S. Lee, H. Gamal, A. Rehman, Yoon // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 9. – Is. 1. – P. 104702.
5. Kumar, A. Application of xanthan gum as polysaccharide in tissue engineering: A review / A. Kumar, K. M. Rao, S. S. Han // *Carbohydrate Polymers*. – 2018. – Vol. 180. – P. 128–144.
6. Masoodi, F.A. Advances in xanthan gum production, modifications and its applications / F. A. Masoodi, I. M. Bhat, S. M. Wani, S. A. Mir // *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. – 2022. – Vol. 42. – P. 102328.
7. Chami, S. Polyacrylamide grafted xanthan: Microwave-assisted synthesis and rheological behavior for polymer flooding / N. Joly, P. Bocchetta, P. Martin, D. Aliouche // *Polymers*. – 2021. – Т. 13. – №. 9. – С. 1484.
8. Tang, S. Multifunctional hydrogels for wound dressings using xanthan gum and polyacrylamide / Z. Gong, Z. Wang, X.Gao, X. Zhang // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2022. – Т. 217. – С. 944-955.
9. Jindal, R. Rapid synthesis of acrylamide onto xanthan gum based hydrogels under microwave radiations for enhanced thermal and chemical modifications / B. S. Kaith, H. Mittal // *Polymers from Renewable Resources*. – 2011. – Т. 2. – №. 3. – С. 105-116.

10. Walter, R. Modeling the catalytic performance of coated gasoline particulate filters under various operating conditions / J. Neumann, O. Hinrichsen // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2021. – T. 60. – №. 47. – C. 16993-17005.
11. Liu, J. Y. Asymmetric mesoporous carbon microparticles by 3D-confined self-assembly of block copolymer/homopolymer blends and selective carbonization / H. R., Song, M. Wang, S. H. Jin, Z. Liang, X. Mao, J. T. Zhu // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2023. – T. 41. – №. 5. – C. 787-793.
12. Lyu, J. Modelling development in radical (co) polymerization of multivinyl monomers / J. Lyu, Y. Li, Z. Li, P. Polanowski, J. K. Jeszka, K. Matyjaszewski, W. Wang // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2023. – T. 62. – №. 5. – C. e202212235.
13. Wu, C. Rational design of photocatalysts for controlled polymerization: effect of structures on photocatalytic activities / C. N. Wu, C. H. Corrigan, W. Lim, Liu, G. Miyake, C. Boyer, // *Chemical reviews*. – 2022. – T. 122. – №. 6. – C. 5476-5518.
14. Ma, Y. Synthesis of branched silica nanotrees using a nanodroplet sequential fusion strategy / Y. Ma, Y. L. Zhu, , R. Lin, , Y. Ai, L. Duan, K. Lan, D. Zhao // *Nature Synthesis*. – 2024. – T. 3. – №. 2. – C. 236-244.
15. Truong, N. P. A comparison of RAFT and ATRP methods for controlled radical polymerization / G. R. Jones, K. G. Bradford, D. Konkolewicz, A. Anastasaki, // *Nature Reviews Chemistry*. – 2021. – T. 5. – №. 12. – C. 859-869.
16. Perrier, S. 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization – A User Guide / S. Perrier // *Macromolecules*. – 2017. – T. 50. – №. 19. – C. 7433-7447.
17. Sung, Y. K. Recent advances in polymeric drug delivery systems / S. W. Kim // *Biomaterials Research*. – 2020. – T. 24. – №. 1. – C. 12.
18. Yang, S. B. Peptide-based bioconjugates and therapeutics for targeted anticancer therapy / N. Banik, B. Han, D. N. Lee, J. Park // *Pharmaceutics*. – 2022. – T. 14. – №. 7. – C. 1378.

19. Yang, Q. Lubrication and Drag Reduction for Polymer-Coated Interfaces / X. Ben, J. Lin, Y. Zhang, L. Xiang, Z. Wei, Y. Kan // *Lubricants*. – 2025. – T. 13. – №. 3. – C. 119.
20. Shirwaikar, A. Herbal Excipients in Novel Drug Delivery Systems / A. Shirwaikar, L. S. Prabu, A. G. Kumar // *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2008. – Vol. 4. – P. 415–422.
21. Mansur, C. R. E. Viscoelastic behavior of hydrogel-based xanthan gum/aluminum lactate with potential applicability for conformance control / C. R. E. Mansur, C. N. R. Amaral, P. F. Oliveira, L. G. Pedroni // *J Appl Polym Sci*. – 2021. – Vol. 138. – Is. 27. – P. 1–14.
22. Deshmukh, S. R. Drag reduction characteristics of graft copolymers of xanthan gum and polyacrylamide / R. P. Singh // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1986. – Vol. 32. – No. 8. – P. 6163–6176.
23. Patel, A. Synthesis of acrylamide grafted xanthan gum by microwave assisted method: ftir characteristics and acute oral toxicity study / A. Patel // *An International Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2016. – Vol. 7. – No. 1. – P. 129–145.