

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

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

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

**Исследование влияния концентрации и состава мономеров на
привитую (со)полимеризации акриламида, хлорида
триметиламиноэтилметакрилата и хитозана в
концентрированных растворах и на свойства полученных
сополимеров**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 412 группы

направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Святкиной Кристины Сергеевны

Научный руководитель:

заведующий кафедрой

к. х. н., доцент

Т.А. Байбурдов

Зав. кафедрой

д. х. н., профессор

А.Б. Шиповская

Саратов 2024

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Быстрый темп развития различных отраслей промышленности, пагубно влияет на окружающую среду. Особенно сильно это влияние сказывается на загрязнении сточных вод. Полиакриламидные флокулянты широко применяются для очистки природных и сточных вод, для разделения, концентрирования и обезвоживания дисперсных систем в различных отраслях промышленности.

В настоящее время перспективным направлением является создание сополимеров акриламидов на основе природных полисахаридов (целлюлоза, крахмал, хитозан), что позволяет получать продукты с различной степенью разветвленности, а также с экологической точки зрения более безопасные материалы, способные разрушаться в естественных условиях, т.е. подвергаться биодеструкции. Исследования в данном направлении позволят направленно синтезировать сополимеры с заданными характеристиками для различных нужд современных технологий.

Сополимеры на основе хитозана и ТМЭМА будут обладать высокой потребительскими свойствами за счет синергии между положительно заряженными группами ТМЭМА и катионными свойствами хитозана.

Целью работы является синтез привитых катионоактивных сополимеров на основе акриламида (АА), триметиламиноэтилметакрилат хлорида (ТМЭМА) и хитозана, изучение влияния различных факторов на сополимеризацию и на свойства полученных сополимеров.

Объектами исследования были привитые сополимеры хитозана, акриламида и хлорид триметиламиноэтилметакрилата. В рамках настоящего исследования были изучены: влияние концентрации компонентов реакционной смеси, включающей в себя солянокислый хитозан, акриламид и ТМАЭМА, компонентов иницирующей системы, состоящей из персульфата аммония, метабисульфита натрия и сульфата церия (IV) на начальную скорость (со)полимеризации и физико-химические свойства привитых сополимеров.

Нами также было изучено влияние начальной температуры синтеза на потенциальный барьер энергии активации привитой (со)полимеризации.

Структура и объём работы. Бакалаврская работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, и списка используемых источников, включающего 26 наименований. Работа изложена на 49 листах машинописного текста, содержит 19 рисунков и 8 таблиц.

Основное содержание работы

3.1 Влияние концентрации солянокислого хитозана на скорость (со)полимеризации и свойства сополимеров акриламида, хлорида триметиламиноэтилметакрилата и хитозана.

Изучено влияние концентрации ХТЗ, в виде ХТЗ·НСl, в реакционной массе на кинетику (со)полимеризации и физико-химические свойства полученных сополимеров в диапазоне концентраций 0 – 1 мас. %.

На первом этапе, мы исследовали влияния концентрации ХТЗ в виде солянокислой соли на начальную скорость реакции и на свойства полученных привитых сополимеров.

Начальная скорость реакции возрастает с увеличением концентрации хитозана от 0 до 0.1 мас. %. При концентрации 0.2 мас. % хитозана скорость реакции заметно снижается, что может быть вызвано увеличением вязкости реакционной среды, приводящей к диффузионным затруднениям.

В ходе экспериментов было обнаружено, что начальная скорость (со)полимеризации возрастает с ростом концентрации хитозана в диапазоне (0-0.1мас%). Анализ полученных результатов позволяет считать, что хитозан участвует в качестве (со)катализатора окислительно-восстановительной иницилирующей системы.

Характеристическая вязкость полимеров увеличивается в диапазоне концентрации [ХТЗ]= 0-0.1 мас. %, после чего уменьшается. Что может быть

вызвано увеличением молекулярной массы привитых сополимеров при малой концентрации ХТЗ, но в дальнейшем снижет молекулярную массу привитых сополимеров при более высоких концентрациях ХТЗ.

Скорость оседания суспензии мела привитыми сополимерами возрастает с увеличением концентрации в диапазоне $[ХТЗ] = 0 - 0.1$ мас.%, что доказывает увеличение молекулярной массы. В диапазоне $0.2 - 1$ мас.% происходит снижение скорости оседания, что указывает на низкую молекулярную массу и согласуется с данными характеристической вязкости

Для подтверждения корреляции между скоростью оседания мела и характеристической вязкостью, провели исследования с образцами полимеров акриламида и триметиламиноэтилметакрилата. Образцы полиакриламида, разной молекулярной массы, получали методом регулируемой деструкции.

На основании полученных данных построили график корреляции скорости оседания суспензии мела от характеристической вязкости и сделали вывод о том, что полученные значения коррелируют между собой: скорость оседания возрастает с увеличением молекулярной массы сополимеров. Что доказывает зависимость флокулирующей способности сополимеров от их молекулярной массы. Коэффициент корреляции составляет 0.98.

3.2 Влияние концентрации персульфата аммония на (со)полимеризацию акриламида, хлорида триметиламиноэтилметакрилата и хитозана.

Изучено, влияние концентрации ПСА в реакционной массе на кинетику (со)полимеризации в диапазоне концентрации $5.83 \cdot 10^{-4} - 23.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, при ХТЗ 0.2 мас.%. Физико-химические свойства полученных сополимеров оценивали методом седиментативного анализа.

Начальная скорость реакции возрастает с увеличением концентрации персульфата аммония от $5.83 \cdot 10^{-4}$ до $19.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Порядок реакции по ПСА $\beta_1 = 0.46$. Величина порядка реакции по ПСА, близка к 0.5, что свидетельствует о бимолекулярном обрыве кинетических цепей.

Скорость оседания суспензии мела уменьшается с увеличением концентрации [ПСА] в диапазоне $9.65 \cdot 10^{-4} - 23.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что указывает на уменьшение молекулярной массы полученных (со)полимеров.

3.3 Влияние концентрации метабисульфита натрия на (со)полимеризацию акриламида, хлорида триметиламиноэтилметакрилата и хитозана.

МБ-На действует как соинициатор (активатор) для персульфата аммония, увеличивая количество свободных радикалов, которые инициируют реакцию полимеризации. Увеличение концентрации этого инициатора, приводит к более высокой скорости полимеризации.

Начальная скорость реакции возрастает с увеличением концентрации. Порядок реакции по МБ-На $\beta_1 = 0.10$.

Изменение концентрации МБ-На в диапазоне от $6.9 \cdot 10^{-4}$ до $28.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, влияет на молекулярную массу получаемых сополимеров, с увеличением концентрации инициатора уменьшается молекулярная масса сополимера.

3.4 Влияние концентрации сульфата церия (IV) на (со)полимеризацию акриламида, хлорида триметиламиноэтилметакрилата и хитозана.

Сульфат церия (IV) используется в качестве инициатора свободнорадикальной полимеризации, влияя на реакционную способность мономеров и, следовательно, на структуру и свойства образующихся сополимеров. С увеличением концентрации сульфата церия (IV) растет скорость инициирования радикальных реакций, что приводит к более быстрому образованию сополимера.

Для исследования влияния концентрации сульфата церия (IV) на (со)полимеризацию, была проведена серия синтезов с концентраций ионов церия (IV) в диапазоне $2.4 \cdot 10^{-5} - 9.1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Начальная скорость реакции возрастает с увеличением концентрации ионов церия (IV). Порядок реакции по $[Ce^{4+}]$ $\beta_1 = 0.79$.

Увеличение концентрации инициатора приводит к уменьшению вязкостных и флокулирующих свойств, что может быть вызвано частичной деструкцией ХТЗ.

3.5 Влияние суммарной концентрации мономеров на (со)полимеризацию акриламида, хлорида триметиламиноэтилметакрилата и хитозана.

Известно, что с увеличением концентрации мономеров начальная скорость полимеризации возрастает. Это связано с тем, что большее количество мономеров вступает в реакцию, образуя полимерные цепи.

Проведен синтез с концентрациями мономеров $[AA]+[TMAEMA] = 3.74, 4.16, 4.37, 4.58, 4.78M$.

Начальная скорость реакции возрастает с увеличением суммарной концентрации мономеров. Общий порядок реакции при равен $\beta_1 = 2.2$.

С увеличением концентрации мономеров возрастает молекулярная масса привитых сополимеров, так как вероятность образования более длинных полимерных цепей возрастает. И наоборот, снижение концентрации мономеров приводит к образованию коротких полимерных цепей

3.6 Влияние начальной температуры реакционной массы на (со)полимеризацию акриламида, хлорида триметиламиноэтилметакрилата и хитозана.

Начальная температура реакционной массы оказывает значительное влияние на процесс (со)полимеризации. С повышением температуры увеличивается число актов образования и взаимодействия радикалов, что способствует образованию более высокомолекулярных (со)полимеров. Однако повышение температуры может вызвать побочные реакции и привести к процессу деструкции.

Для изучения влияния начальной температуры реакционной массы на (со)полимеризацию, проведена серия синтезов, с начальными температурами 35°C, 40°C, 45°C, 50°C.

Получена линейная зависимость начальной скорости (w_0) полимеризации от температуры в координатах уравнения Аррениуса в интервале температур 35-50°C. Расчетное значение энергии активации (w_0) полимеризации АА, ТМАЭМА и ХТЗ в присутствии иницирующей системы $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 - \text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ составило $E_a = 22.2$ кДж/моль.

Повышение начальной температуры реакционной массы, молекулярная масса (w_0) полимеров существенно не меняется.

По полученным данным было найдено эмпирическое уравнение привитой (w_0) полимеризации АА, ТМАЭМА и ХТЗ.

$$W = K([\text{AA}] + [\text{ТМАЭМА}])^{2.2}[\text{ХТЗ}]^{1.16}[\text{ПСА}]^{0.46}[\text{МБ} - \text{Na}]^{0.10}[\text{Ce}^{4+}]^{0.79}, \text{ где}$$

K – константа скорости реакции;

2.2 – суммарный порядок реакции по мономерам АА и ТМАЭМА

0.46, 0.1, 0.79 – порядки реакции по компонентам иницирующей системы ПСА, МБ-На и Ce^{4+} ;

1.16 – порядок реакции по [ХТЗ] до 0,1 мас.%

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучена привитая (со)полимеризация АА, ТМАЭМА и НСІ• ХТЗ в адиабатических условиях в присутствии трёхкомпонентной окислительно-восстановительной иницирующей системы в концентрированных растворах.
2. Исследованы влияния компонентов иницирующей системы на начальную скорость (со)полимеризации и на физико-химические свойства полученных сополимеров АА, ТМАЭМА и НСІ• ХТЗ
3. Установлено, что введение хитозана в реакционную смесь в диапазоне концентраций 0 – 0.1 мас.%, увеличивает начальную скорость реакции. При концентрации более 0.2 мас.% хитозана скорость реакции заметно снижается, что может быть вызвано увеличением вязкости реакционной среды, приводящей к диффузионным затруднениям
4. Установлено, что повышение концентрации персульфата аммония, метабисульфита натрия и сульфат церия (IV) в реакционной массе приводит к увеличению начальной скорости реакции и снижению молекулярной массы полученных образцов сополимеров и соответственно скорости оседания стандартной суспензии мела.
5. Показано, что с увеличением суммарной концентрации мономеров в диапазоне 3.74 – 4.78 моль/л, начальная скорость полимеризации и характеристическая вязкость полученных сополимеров возрастают.



