

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

**Синтез и сорбционные свойства водопоглощающих графт-сополимеров
ксантана и акриламида**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 2 курса магистратуры

направления

04.04.01 «Химия»

Института химии

Пелипенко Дианы Федоровны

Научный руководитель,
зав. кафедрой, д.х.н.,
профессор

А.Б. Шиповская

Саратов 2024

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические полимеры широко используются в различных областях человеческой деятельности: в производстве упаковочных материалов, одежды, электроники, медицины и т.д. Они обладают высокими показателями механической прочности, гибкости и термоустойчивости, что позволяет создавать продукты с заданными характеристиками. Однако синтетические полимеры не всегда обладают экологичностью и биосовместимостью [1–3]. В настоящее время, когда все больше внимания уделяется экологичности производства и применения полимерных материалов, особый интерес вызывают природные полимеры как альтернатива синтетическим материалам. Природные полимеры биосовместимы, биоразлагаемы и экологичны в производстве и применении. Они нетоксичны и не оказывают нагрузки на экологию. Материалы на их основе используются не только в медицине, фармацевтике и пищевой промышленности, но в производстве упаковочных материалов, изделий народного потребления, биоразлагаемой электронике и др. Однако природные полимеры не обладают прочностными характеристиками синтетических полимеров, что сужает область их применения [4–7]. Поэтому, в последние годы возрос интерес к исследованию сочетания свойств синтетических и природных полимеров в одном материале.

Наиболее перспективным и эффективным направлением решения данной задачи является прививка синтетических полимерных цепей на природные полисахариды – сополимеризация [8].

В настоящее время особое внимание уделяется малоизученным сополимерам ксантана с акриламидом. Ксантан за счёт высокой вязкости растворов и специфических реологических свойств активно применяется в пищевой, нефтедобывающей промышленности и др. [9–11]. Продукт его сополимеризации с акриламидом получают различными методами, наиболее эффективным из которых является микроволновой синтез. Не растворимый в

воде сополимер ксантана с акриламидом получают с добавлением сшивающего реагента, чаще всего метиленбисакриламида. Несмотря на то, что свойства получаемого продукта зависят от соотношения компонентов, мощности микроволнового излучения, продолжительности реакции и последовательности введения реагентов, исследования в области влияния введения сшивающего агента на характеристики сополимера ксантана с акриламидом не проводились.

Цель работы – синтез и исследование сорбционных свойств водопоглощающих графт-сополимеров ксантана с акриламидом.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**.

1. Синтез образцов графт-сополимеров ксантана с акриламидом с варьируемым массовым соотношением компонентов и этапов введения сшивающего агента.

2. Исследование структуры графт-сополимеров ксантана с акриламидом методами рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии.

3. Исследование сорбционных свойств образцов в водной и концентрированной водно-солевой среде.

4. Оценка сорбции воды из концентрированной по нефти водонефтяной эмульсии.

5. Исследование сорбционной способности графт-сополимера к катионному красителю метиленовому голубому.

Структура и объем работы. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка используемых источников, включающего 51 наименование. Работа изложена на 65 листах машинописного текста, содержит 21 рисунок, 8 таблиц.

Основное содержание работы

1 Синтез водонабухающего графт-сополимера ксантана с акриламидом

Исходный 1% водный раствор ксантана (КС) готовили растворением навески в дистиллированной воде, предварительно смачивая этиловым спиртом. Раствор нагревали в СВЧ-печи в течение 2-3 минут до растворения полисахарида и испарения этанола с интервалами перемешивания 10-15 секунд. Растворы инициатора и сшивающего реагента концентрации 3% готовили путем растворения навески персульфата аммония и N,N'-метиленабисакриламида в дистиллированной воде. В полимеризационную смесь добавляли раствор акриламида (АА).

Сополимер ксантана и акриламида синтезировали методом привитой радикальной полимеризации при микроволновом воздействии 700 Вт в СВЧ-печи MW2717, варьируя соотношения исходных реагентов (0.12:0.8, 0.12:1.6, 0.12:3.2 г:г) и этапы введения сшивающего реагента, в частности, метиленабисакриламид вводили на стадии инициирования (t_0), в процессе роста кинетической (t_i) или материальной цепи (t_∞).

2 Синтез и исследование структуры сополимера

2.1 Синтез графт-сополимера ксантана с акриламидом

Образцы представляют собой вспененные белые монолиты, быстро отвердевающие на воздухе. Наиболее высокими значениями степени и эффективности прививки обладают образцы с максимально введённой массой мономера не зависимо от этапа введения сшивающего реагента. Это можно объяснить как повышением количества акриламида, так и доступности его молекул к инициированию и полимеризации.

С увеличением массы введённого акриламида в реакционную смесь наблюдалось и повышение механической прочности образцов, определено в специальных опытах перетиранием в керамической ступке.

2.2 Исследование структуры графт-сополимера методом ИК-Фурье-спектроскопии

Важными характеристическими сигналами в спектре ксантана являются сильные полосы поглощения валентных колебаний C=O сложноэфирных групп при 1740–1720 см⁻¹ и –COO⁻ в районе 1610–1600 см⁻¹.

Полиакриламид характеризуется интенсивными полосами поглощения в области 1655–1630 см⁻¹, что соответствует колебаниям связей амид-I фрагмента, а также колебания C-N связи в диапазоне 1460-1390 см⁻¹.

ИК-спектр сополимера содержит характеристические сигналы, принадлежащие как ксантану, так и полиакриламиду, что подтверждает сополимеризацию и формирование графт-сополимера.. Более того, интенсивность и ширина полосы поглощения в области 3500–3400 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям N–H и O–H связей, свидетельствует о наличии сложной системы внутри и межмолекулярных водородных связей в сополимере.

2.3 Рентгеновская дифрактометрия графт-сополимера

На рентгеновской дифрактограмме ксантана наблюдаются широкий пик, свидетельствующий об аморфной природе, и два интенсивных острых пика, свидетельствующих о присутствии в структуре кристаллического полиморфа.

Снижение интенсивности, уширение и смещение дифракционных пиков графт-сополимера свидетельствует об изменении кристаллического состояния, наблюдается усиление аморфности образцов относительно исходного ксантана. В сополимерах КС:АА обнаружены новые пики в области $2\theta \approx 35.3$ град, также наблюдается смещение исходного пика ксантана $2\theta \approx 45$ до ≈ 48 град для всех массовых соотношений компонентов.

Кристалличность графт-сополимера возрастает при прививке полиакриламидных цепей на ксантан и их сшивании. Сополимеры, полученные при введении сшивающего реагента на этапе инициирования, имеют близкие значения степени кристалличности с ксантаном. Наибольшими значениями степени кристалличности характеризуются образцы, синтезированные при введении сшивающего реагента на этапе

роста кинетической цепи. Это справедливо для всех массовых соотношений компонентов КС:АА. Сополимер КС:АА с массовым соотношением 0.12:1.6 обладает наиболее упорядоченной структурой не зависимо от этапа введения сшивающего реагента.

2.4 Сканирующая электронная микроскопия

Проведена оценка морфоструктуры поверхности частиц сополимера ксантана с акриламидом, были выбраны образцы КС:АА с соотношением компонентов 0.12:1.6 и введением сшивающего реагента на стадии инициирования (t_0), в процессе роста кинетической (t_i) или материальной цепи (t_∞). Порошок сополимера представляет собой частицы разного размера, образующие агрегаты близкие к сферической форме. Можно сделать вывод о том, что в зависимости от условий синтеза, морфоструктура графт-сополимера может отличаться плотностью и пористостью. Плотной структурой обладают образцы, синтезированные при введении сшивающего реагента на этапе роста кинетической и материальной цепи, так как имеют более упорядоченное строение. Наиболее рыхлые образцы получены введением сшивающего реагента на этапе инициирования.

3 Изучение сорбционных свойств графт-сополимера ксантана с акриламидом

3.1 Сорбция водной среды

Для оценки сорбционных свойств графт-сополимера ксантана с акриламидом от условий синтеза исследовали их водопоглощающую способность. Этап введения сшивающего реагента влияет на сорбционную способность. Образцы, боковые цепи которых сшиты на этапе формирования материальной цепи, характеризуются более высокими значениями равновесного водопоглощения. Установлено, что при равной концентрации вводимого в реакцию сшивающего реагента равновесное водопоглощение возрастает с увеличением массы акриламида в системе. Это приводит к получению менее плотных сополимерных сеток. Вследствие чего молекулы

воды легче и в большем объёме проникают в образованные поры. Скорость сорбции также коррелирует с установленными зависимостями.

3.2 Сорбция 20%-ого водного раствора хлорида натрия

Проведена оценка эффективности сорбции воды в условиях повышенного содержания солей (20%-й раствор NaCl). Соотношение сорбент/сорбат составило 1:2000 по массе. Установлено, что при увеличении массы акриламида в реакционной смеси водопоглощающая способность образцов увеличивается. Это можно объяснить образованием менее плотных сополимерных сеток при введении сшивающего реагента после проведения синтеза. Этап введения сшивающего реагента влияет на сорбционные свойства, сополимеры с введением сшивающего реагента на этапе формирования материальной цепи обладают наибольшими значениями степени сорбции.

Поскольку в составе графт-сополимера присутствуют карбоксильные группы, наблюдается эффект полиэлектролитного набухания макромолекулярного клубка. В процессе набухания происходит не только сорбция водной среды, но и растворенных в ней ионов Na^+ . Необходимо отметить, что на протяжении всего процесса сорбции образцы не претерпевали визуальных разрушений.

3.3 Сорбция воды из водно-нефтяной эмульсии

Была проведена оценка сорбции воды графт-сополимером из концентрированной по нефти водонефтяной эмульсии ($W_{\text{H}_2\text{O}}$, г/г), соотношение нефть:вода = 70:30. Увеличение массы акриламида в сополимере способствует улучшению сорбционных свойств образцов. Данная зависимость сохраняется для всех этапов введения сшивающего реагента. Вероятно, это связано с формированием менее плотных сополимерных сеток, благодаря чему сорбция молекул воды облегчается. Наибольшими значениями водопоглощения характеризуются образцы, с введением сшивающего реагента на этапе инициирования во всех массовых соотношениях полимеризационной смеси.

В отдельных опытах по изучению водопоглощения воды было установлено, что значения сорбции варьируют в диапазоне 8-18 г/г, что в 2 раза выше сорбции из водонефтяной эмульсии. Значимое снижение сорбции воды, вероятно, связано с высокой вязкостью водонефтяной эмульсии, затрудняющей диффузию молекул воды в объёме данной среды. Молекулы нефти могут адсорбироваться на поверхности и в пустотах сополимера, что препятствует эффективному водопоглощению.

3.4 Сорбция нефти

В качестве подтверждения водопоглощения из концентрированной по нефти водонефтяной эмульсии проводили эксперимент сорбции обезвоженной нефти. В количественном выражении сорбция нефти незначительна по сравнению с сорбцией воды из водонефтяной эмульсии. Вероятно, это объясняется высокоразвитой поверхностью графт-сополимера ксантана с акриламидом, в следствие чего нефть сорбируется только на поверхности и в пустотах образцов.

Таким образом, низкие значения сорбции нефти относительно значений водопоглощения эмульсии подтверждают способность обезвоживания нефти.

3.5 Сорбция катионного красителя

Наличие в структуре ксантана кислотных групп, несущих отрицательный заряд в растворах, вызывает интерес к изучению влияния прививки акриламида и сшивающего реагента на сорбцию катионов из водной среды. В качестве сорбата выбран катионный краситель – метиленовый синий. Наибольшая степень извлечения наблюдается у образцов с минимальным количеством и длинной боковых ответвлений. Увеличение акриламида в соотношении исходных реагентов незначительно понижает количество адсорбированного метиленового синего. При этом, водопоглощающая способность образцов увеличивает количество поглощенного красителя. Установлено, что образцы, синтезированные при введении сшивающего реагента на этапе роста кинетической цепи, характеризуются более высокими значениями степени сорбции. Наиболее

эффективными являются образцы с низким содержанием акриламида и введением метиленбисакриламида в реакционную систему на этапе роста кинетической цепи. Данное свойство привитого сополимера ксантана с акриламидом позволяет рассматривать его в качестве сорбента для очистки воды от ионов металлов и красителей, в анализе жидкостей и др.

3.6 Анализ изотермы сорбции

Для исследования кинетики сорбции катионного красителя с разной исходной концентрацией использовали образец КС:АА с соотношением компонентов 0.12:1.6 в полимеризационной смеси и введением сшивающего реагента на этапе роста кинетической цепи. В первые 8 часов наблюдалось интенсивное поглощение, после концентрация красителя в исходном растворе достигала равновесного значения. Анализ данных позволяет сделать вывод, что полученная кривая соответствует начальному участку изотермы Лэнгмюра (участок Генри). В процессе адсорбции происходит не только химическое связывание катионов красителя с карбоксильными группами графт-сополимера, а так же физический процесс поглощения молекул воды вместе с ионами красителя. При малых концентрациях красителя наблюдается прямолинейная зависимость сорбции от концентрации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы образцы привитого сополимера ксантана с акриламидом при варьировании массового соотношения компонентов (0.12:0.8, 0.12:1.6, 0.12:3.2 г:г) и этапов введения сшивающего реагента (метиленбисакриламида): на стадии инициирования (t_0), в процессе роста кинетической (t_i) или материальной цепи (t_∞). Привитая сополимеризация образцов подтверждена ИК-спектроскопией. Методами рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии установлено, что образцы графт-сополимеров характеризуются высоким уровнем надмолекулярной организации и высокоразвитой поверхностью.

2. Оценена способность привитого сополимера к набуханию в водной и водно-солевой среде (20% NaCl). Степень сорбции воды составила 8.5 – 18.0 г/г, водного раствора NaCl – 10.2 – 21.4 г/г. Показано, что сорбционная способность образцов повышается с увеличением концентрации акриламида в реакционной смеси и в ряду $t_0 \rightarrow t_i \rightarrow t_\infty$.

3. Установлена способность привитого сополимера к сорбированию воды из водонефтяной эмульсии. Данный процесс интенсифицируется с повышением доли акриламида в составе образца и введением сшивающего реагента на стадии инициирования полимеризации.

4. Прививка акриламида на ксантан не утрачивает характерную данному полисахариду способность к сорбции катионных красителей из водных растворов. Наиболее эффективными являются образцы с высоким содержанием ксантана и синтезированные при введении метиленбисакриламида в реакционную систему на этапе роста кинетической цепи.

5. Установлено, увеличение степени извлечения при повышении исходной концентрации катионного красителя.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hacker M. C. Synthetic Polymers / M. C. Hacker, J. Krieghoff, A. G. Mikos // Principles of Regenerative Medicine. – 2019. – P. 559–590. doi:10.1016/b978-0-12-809880-6.00033-3
2. Maitz M. F. Applications of synthetic polymers in clinical medicine / M. F. Maitz // Biosurface and Biotribology. – 2015. – Vol. 1. – Is. 3. – P. 161–176. doi.org/10.1016/j.bsbt.2015.08.002
3. 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. doi.org/10.20914/2310-1202-2022-1-245-251
4. Kalia S. Biodegradable and Biobased Polymers for Environmental and Biomedical Applications / S. Kalia, L. Avérous // John Wiley & Sons. – 2016.
5. Olatunji O. Natural Polymers: Industry Techniques and Applications / O. Olatunji // Springer International Publishing Switzerland. – 2016. – 372. p. doi:10.1007/978-3-319-26414-1
6. Tiwari P. Natural polymers in drug delivery / P. Tiwari, P. Panthari, D. P. Kataré, H. Kharkwal // World J. Pharm. Pharm. Sci. – 2014. – Vol. 3. – Is. 9. – P. 1395–1409.
7. Sabu T. Natural Polymers: Nanocomposites / T. Sabu, K. Nandakumar, K. M. Raghvendra // Royal Society of Chemistry. – 2012. – Vol. 2. – 336. p.
8. Kumar D., Gihar S., Shrivash M. K., Kumar P., Kundu P. P. A review on the synthesis of graft copolymers of chitosan and their potential applications // International Journal of Biological Macromolecules. – 2020. – Vol. 163. – P. 2097–2112. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.060
9. 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. doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.009

10. 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. doi.org/10.1016/j.bcab.2022.102328

11. 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. doi.org/10.1016/j.jece.2020.104702