



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 1. С. 18–27

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2023, vol. 23, iss. 1, pp. 18–27

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-1-18-27>, EDN: HMXNJC

Научная статья

УДК 541.64:547(39+995)

Свободно-радикальная привитая сополимеризация акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и хитозана



А. С. Обшицер^{1,2}✉, Т. А. Байбурдов^{1,2}, С. Л. Шмаков^{1,2}

¹ООО «АКРИПОЛ», Россия, 410059, г. Саратов, ул. Советско-Чехословацкой дружбы, д. 1

²Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Обшицер Артур Самирович, ¹научный сотрудник, ²магистр, аспирант кафедры полимеров Института химии, artur.obschiczer@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2739-1163>

Байбурдов Тельман Андреевич, кандидат химических наук, ¹директор, ²доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, bta@acrypol.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>

Шмаков Сергей Львович, кандидат химических наук, доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, shmakovsl@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>

Аннотация. Предложен метод получения водорастворимого привитого сополимера сложной структуры на основе хитозана, акриламида (АА) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (АМПС-На) с целью получения флокулянта, устойчивого к действию солей поливалентных металлов и высоких температур, а также с возможным применением в качестве агента для разведки и добычи нефти. К явным преимуществам данного сополимера можно отнести наибольшую подверженность биодеструкции благодаря включению в состав сополимера природного биополимера, что важно для сохранности экологии, и эффективность его синтетических аналогов. Привитую сополимеризацию АА и АМПС-На на реакционно-способные группы хитозана проводили в концентрированных водных растворах в среде азота, с использованием комбинированной иницирующей системы сложного состава при заданном соотношении мономеров [АА]>[АМПС-На]. Изучение кинетики привитой сополимеризации проводили с помощью термометрического метода. Сделана попытка дать математическое описание реакции прививки мономеров АА и АМПС-На на хитозан. Проведен ИК-спектральный анализ сополимеров. Изучение скорости реакции и молекулярных характеристик полученных сополимеров проводили при варьировании концентраций хитозана, мономеров, соотношения компонентов иницирующей системы и температуры проведения реакции на стадии синтеза. Установлено расчётное значение усреднённой энергии активации сополимеризации в диапазоне температур 10–25°C. О молекулярном составе и предполагаемом строении привитых сополимеров судили по результатам вискозиметрического и седиментационного анализов. Результаты данной работы позволяют получать привитые сополимеры с заданными свойствами и структурой для использования в таких областях, как очистка сточных и промышленных вод и добыча полезных ископаемых.

Ключевые слова: акриламид, 2-акриламидо-2-метилпропансульфонат натрия, хитозан, кинетика, концентрированные растворы, привитая сополимеризация, радикальная полимеризация

Для цитирования: Обшицер А. С., Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Свободно-радикальная привитая сополимеризация акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и хитозана // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 1. С. 18–27. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-1-18-27>, EDN: HMXNJC

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Free-radical graft copolymerization acrylamide, 2-sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic onto chitosan

A. S. Obshitser^{1,2}✉, T. A. Bayburdov^{1,2}, S. L. Shmakov^{1,2}

¹ACRYPOL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhoslovatskoy Druzhby St., Saratov 410059, Russia

²Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Arthur S. Obshitser, artur.obschiczer@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2739-1163>

Telman A. Bayburdov, bta@acrypol.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>

Sergei L. Shmakov, shmakovsl@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>

© Обшицер А. С., Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л., 2023



Abstract. The method presents obtaining hydrosoluble graft copolymer of complicated structure based on chitosan, acrylamide (AM), sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic (AMPS-Na) in order to obtain flocculant which is resistant to salt of transition metals and heat temperature, and in order to use it as a reagent for oil production processes. The obvious advantages of this copolymer can be attributed to its biodegradation due to inclusion of a biopolymer into the composition of the copolymer, which is important for the preservation of ecology, and efficiency of its synthetic analogues. The graft copolymerization acrylamide and sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic onto active sites of chitosan has been performed under condition of high concentration monomers in nitrogen atmosphere using combined initiator system of complex composition under the following order monomers [AA]-[AMPS-Na]. Kinetic study of graft copolymerization has been carried out using thermometry methods. Attempts have been made to describe mathematically the reaction of graft monomers AM and AMPS-Na onto chitosan. The IR spectra analysis of copolymers has been carried out. The study of reaction rate and molecular characteristics of synthesized copolymers has been conducted under changing concentration of chitosan, monomers, ratio components of the initiator system and reaction temperature during synthesis. It has been determined that the averaged energy activation of copolymerization reaction was in the range of reaction temperature 10–25°C. Molecular composition and proposed structure of the grafted copolymers have been determined by the results of viscosity and sedimentation analysis. The results of this study allow to obtain grafted copolymers with specified properties and structure to use them in such areas as sewage and industrial water treatment and mineral industry.

Keywords: acrylamide, sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic, chitosan, kinetics, monomer-rich solutions, graft copolymerization, radical polymerization

For citation: Obshitsers A. S., Bayburdov T. A., Shmakov S. L. Free-radical graft copolymerization acrylamide, 2-sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic onto chitosan. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 1, pp. 18–27 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-1-18-27>, EDN: HMXNJC

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Водорастворимые полимеры акриламида (АА) применяются для очистки природных и сточных вод, обезвоживания осадков в целлюлозно-бумажной промышленности [1]. Его сополимеры, содержащие анионные звенья, обладают улучшенными прикладными характеристиками. В частности, сополимеры АА и натриевой соли 2-акриламида-2-метилпропансульфонокислоты (АМПС-На) обладают большей, по сравнению с сополимерами акриловой кислоты, устойчивостью в условиях термической и солевой агрессии, выраженной в способности функциональных групп АМПС образовывать водорастворимые комплексы с поливалентными металлами и предотвращать коагуляцию сополимера, что делает их перспективными в качестве агентов для добычи и разведки нефти, флокулянтов для очистки сточных вод гальвано- и металлургической промышленности. Однако введение большого количества звеньев АМПС-На в структуру сополимера ухудшает его качественные характеристики, что указывает на необходимость регулирования молекулярного состава данных сополимеров на стадии синтеза [2, 3].

Одним из актуальных направлений по получению новых материалов с ценными прикладными характеристиками, отвечающих современным экологическим требованиям, является создание «гибридных» сополимеров на основе полисахаридов растительного (крахмал, целлюлоза и др.) и животного происхождения (хитин, хитозан (ХТЗ)) с АА и его ионогенными производными, методом прививочной полимеризации виниловых мономеров на реакционно-

способные группы полисахаридов. Полученные сополимеры обладают комплексом полезных свойств, среди которых биодеструкция и водорастворимость [4–6].

В данной работе изучено влияние условий синтеза на кинетику и молекулярные характеристики привитых сополимеров ХТЗ, АА и АМПС-На.

Материалы и методы

В работе использовали хитозан (ООО «АКРИПОЛ», Саратов) с молекулярной массой 286 кДа и степенью деацетилирования 86.1 мольн.%. Растворителем для хитозана служил 4.6% водный раствор 2-акриламида-2-метилпропансульфонокислоты при соотношении 1:1 моль, поскольку наличие двойной создает дополнительный реакционный центр. В качестве мономеров задействовали акриламид, полученный биокаталитическим методом на ООО «АКРИПОЛ» (Саратов), в виде 40% водного раствора, и 2-акриламида-2-метилпропансульфонокислоту («Alfa Aesar», Китай), персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (ПСА), метабисульфит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (МБ-На) х.ч. и сульфат церия $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 6-09-1646-77). Азот для создания атмосферы имел чистоту не менее 99,99%. Применяли изопропиловый спирт (ООО «ЭКОС-1», ос.ч., ТУ 2632-064-44493179-01 с изм.1, 2) и оксид меди II в виде суспензии, полученный по методике [7].

Привитую радикальную сополимеризацию АА, 2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия и хитозана проводили в концентрированных водных растворах АА и АМПС-На в



атмосфере азота. Реакция инициировалась окислительно-восстановительной системой персульфат аммония–метабисульфит натрия–сульфат церия, хорошо зарекомендовавшей себя в работах [4, 5], и протекала в гомогенных условиях. Начальная температура полимеризации составила 25°C. Кинетические параметры процесса исследовали термометрическим методом, поскольку изменение температуры реакционной массы в условиях адиабатической полимеризации виниловых мономеров характеризует степень конверсии [7]. По достижению постоянного значения температуры реакционной массы реактор вместе с содержимым помещали в термостат и выдерживали 4 ч при 80°C для достижения максимальной степени конверсии. Полученные в виде однородного блока сополимеры, были полностью растворимы в воде в диапазоне рН 6–9, их измельчали механически и промывали 80% водным раствором изопропилового спирта для удаления остаточных количеств мономеров АА и АМПС-На, сушили на открытом воздухе и анализировали в виде их водных растворов, без предварительного разделения привитого сополимера ХТЗ, АА, АМПС-На и сополимера АА, АМПС-На

Усредненные свойства смеси привитого сополимера ХТЗ, АА, АМПС-На и сополимера АА, АМПС-На оценивали методами вискозиметрии: предельное число вязкости исследуемых образцов рассчитывали через время истечения растворов сополимеров, которое измеряли на вискозиметре ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0.54 мм, динамическую вязкость реакционной массы измеряли ротационным вискозиметром Брукфильда модели RVE, седиментацию суспензии оксида меди II проводили в присутствии сополимеров как флокулянтов (с концентрацией 0.25 г/дл). Для определения времени истечения исследуемых образцов готовили водные растворы сополимеров в диапазоне концентраций 0.01–0.1%, с подавлением полиэлектролитного эффекта 10% раствором NaCl [7]. Спектральный анализ отдельных реагентов и полученного сополимера проводили с помощью ИК-фурье-спектрометра ФСМ 1201 (ООО «МОНИТОРИНГ», РФ). Образцы для исследования готовили

$$\frac{d \ln V_t}{d \ln [M_1]} = \frac{[M_1]}{V_t} \cdot \frac{dV_t}{d[M_1]} = \frac{[M_1]}{V_t} kn[M_1]^{n-1}[M_2]^m = n \frac{k[M_1]^n[M_2]^m}{C + k[M_1]^n[M_2]^m}.$$

Видим, что полученная величина будет заведомо меньше порядка реакции n по мономеру M_1 , так как $C > 0$. Таким образом, угло-

из водных растворов с концентрацией исследуемого вещества 0.4 мас. % в виде тонких плёнок методом нанесения на флюоритовые стекла и сушки на открытом воздухе.

Расчётная часть

Термометрический метод для изучения кинетики сополимеризации имеет свои особенности [7]. Данный метод предполагает оценивать порядок реакции полимеризации по мономеру для случая гомополимеризации одного мономера (АА), когда скорость роста температуры системы представлена одним слагаемым:

$$V_t = \frac{dT}{dt} = k[AA]^n.$$

Для этого строится зависимость V_t от $[AA]$ в двойных логарифмических координатах и через точки проводится прямая, угловой коэффициент которой равен n . Обычно берут значения V_t и $[AA]$ при $t = 0$ для ряда C_{AA} .

Для случая нескольких мономеров и, соответственно, нескольких реакций (со)полимеризации этот подход требует модификации, поскольку слагаемых несколько, а логарифм суммы не равен сумме логарифмов. Запишем температурную скорость реакции в виде:

$$V_t = C + k[M_1]^n[M_2]^m,$$

где M_1 и M_2 – мономеры, n и m – порядки реакции по ним, k – константа реакции (включая тепловой эффект и теплоёмкость), а через C обозначена сумма аналогичных слагаемых, описывающих реакции, мономеры в которых берутся при постоянных начальных концентрациях. Примем, что начальная концентрация мономера M_2 также постоянна, а концентрация M_1 – переменна, чтобы найти порядок реакции по этому мономеру. Начальный период реакции выбирается таким образом, чтобы изменения концентраций мономеров на нём было значимо меньше, чем сами эти концентрации и различия в значениях переменной концентрации $[M_1]$ между экспериментами.

Если построить график зависимости V_t от $[M_1]$ в двойных логарифмических координатах и провести к полученной кривой касательную (в ряде случаев её можно заменить прямой, проведённой через точки), то её угловой коэффициент будет равен:

вой коэффициент проведённой прямой даёт нижнюю оценку искомого порядка реакции по мономеру M_1 .



В случае, когда мономер участвует в нескольких реакциях, расчёты можно провести лишь при допущении, что порядок каждой из них по этому мономеру одинаков и может быть вынесен за аналогичную дробь. Иначе будет получена некая усреднённая величина (средний порядок реакции).

Результаты и их обсуждение

В условии эксперимента следует ожидать реакции прививки мономеров по трем направлени-

ям: по гидроксо-группам хитозана и двойной связи 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты, связанной с амино-группой хитозана.

На рис. 1 приведены ИК-спектры плёнок, полученных из водных растворов гомополимера АА (полиакриламида – ПАА) (1); нейтрализованной 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты (АМПС-Na) (2); сополимера АА и АМПС-Na (3); ХТЗ в 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоте (4) и сополимера ХТЗ с АА и 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия (5).

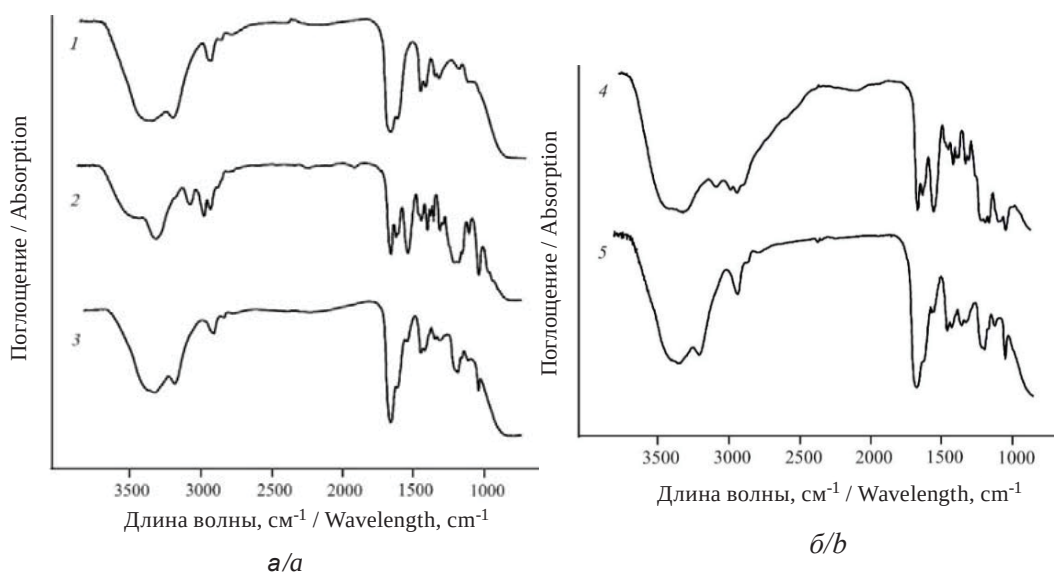


Рис. 1. Фурье-ИК-спектры: (1) ПАА; (2) АМПС-Na; (3) сополимер АА и АМПС-Na; (4) АМПС:ХТЗ; (5) привитого сополимера ХТЗ, АА и АМПС-Na (мольное отношение [АА]:[АМПС-Na] = 90:10; [АА]+[АМПС-Na] = 3.0 М; [ХТЗ] = 0.6 мас.%; [ПСА] = $1.46 \cdot 10^{-4}$ М; [МБ-Na] = $1.58 \cdot 10^{-4}$ М; $[Ce(SO_4)_2]$ = $0.36 \cdot 10^{-6}$ М; $T_0 = 25^\circ C$)

Fig. 1. The IR spectra of (1) PAM; (2) AMPS-Na; (3) copolymer PAM and AMPS-Na; (4) AMPS-Chs; (5) graft copolymer Chs- p(AM-AMPS-Na) (mole ratio [AM]:[AMPS-Na] = 90:10; [AM]+[AMPS-Na] = 3.0 mole/L; [Chs] = 0.6 mas.%; [APS] = $1.46 \cdot 10^{-4}$ mole/L; [SMB] = $1.58 \cdot 10^{-4}$ mole/L; $[Ce(SO_4)_2]$ = $0.36 \cdot 10^{-6}$ mole/L; $T_0 = 25^\circ C$)

В ИК-спектре ПАА (1) наблюдаются полосы поглощения при 1664 см^{-1} , характерные для валентных колебаний C=O, и деформационные колебания NH_2 -группы первичного амида при 1615 см^{-1} .

В ИК-спектре АМПС-Na (2) имеются характерные полосы поглощения при 1664 см^{-1} для валентных колебаний C=O, 1549 см^{-1} , принадлежащие деформационным колебаниям N-H вторичного амида, и валентные колебания, относящиеся к сульфокислоте ($-SO_2-$) при 1250 , 1222 и 1047 см^{-1} .

В ИК-спектре сополимера АА и АМПС-Na (3) имеются максимум поглощения при 1615 см^{-1} (характерный для первичного и вторичного амида), деформационные колебания при 1547 см^{-1}

для N–H связи и 1210 и 1188 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям S=O группы.

В ИК-спектре водного раствора ХТЗ в 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоте (АМПС:ХТЗ) (4) наблюдается полоса с максимумом поглощения при 1670 см^{-1} , характерная для валентных колебаний C=O группы, и полосы при 1605 и 1547 см^{-1} , которые можно отнести к деформационным колебаниям протонированной аминогруппы $-NH_3^+$ хитозана и деформационным колебаниям связи N–H вторичного амида АМПС. Полосы при 1215 и 1186 см^{-1} относятся к валентным колебаниям S=O группы. Характерные колебания связи C–O в кольце хитозана наблюдаются при 1105 и 1091 см^{-1} .



В ИК-спектре плёнки из водного раствора смеси привитого сополимера ХТЗ, АА, АМПС-На и сополимера АА, АМПС-На (5) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний С=О группы при 1668 см^{-1} , полоса при 1617 см^{-1} , отнесённая к деформационным колебаниям NH_2 группы первичного амида (АА), и 1550 см^{-1} для деформационных колебаний связи N–H вторичного амида (АМПС). Имеют место полосы при 1187 и 1158 см^{-1} , характерные для валентных колебаний S=O (АМПС). Также наблюдается характерная полоса при 1110 см^{-1} для связи С–О углеродного скелета пиранозного кольца хитозана, что доказывает наличие привитых звеньев АА и АМПС на хитозан [4, 8, 9].

По предварительным данным [3–5], учитывая стерические затруднения, свойственные объёмистой молекуле АМПС-На, можно ожидать протекания следующих реакций полимеризации:

1) прививка АА на ХТЗ;

2) полимеризация АМПС-На с АА (на краю боковой цепочки сополимера с ХТЗ, гомополимера или сополимера без ХТЗ);

3) полимеризация АА на АА (на краю боковой цепочки сополимера с ХТЗ, гомополимера или сополимера без ХТЗ).

На первом этапе изучали кинетику процесса при постоянном составе иницирующей системы ($[\text{ПСА}] = 1.46 \cdot 10^{-4}\text{ М}$, $[\text{МБ-На}] = 1.58 \cdot 10^{-4}\text{ М}$, $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 0.36 \cdot 10^{-6}\text{ М}$), варьируя только концентрации субстрата (ХТЗ) и мономеров. Поскольку охарактеризовать коли-

чественный состав образующихся сополимеров возможным не представлялось, в дальнейшем сополимеры идентифицировали по составу исходной мономерной смеси.

Для определения влияния концентрации ХТЗ на кинетические и вязкостные свойства реакционной массы количество вводимого полисахаридного субстрата варьировали в диапазоне $0.01\text{--}1.0\text{ мас.}\%$. Рис. 2 отражает влияние начальной концентрации ХТЗ на кинетику привитой сополимеризации (АА, АМПС-На, ХТЗ) и на характеристики полученных сополимеров. Кривая зависимости начальной скорости сополимеризации V_0 (кривая 1) в исследуемом диапазоне концентраций ХТЗ имеет максимум около $C_{\text{ХТЗ}} = 0.2\text{ мас.}\%$, в то время как усредненное значение предельного числа вязкости $[\eta]$ (кривая 2) полученных сополимеров монотонно растёт с $C_{\text{ХТЗ}}$. Подобный эффект изменения скорости реакции наблюдался авторами [6] при проведении привитой полимеризации АА на крахмал. Найденный порядок реакции для ХТЗ в диапазоне концентраций $0.2\text{--}1\%$ имеет отрицательное значение (-0.9), что можно объяснить увеличением вязкости реакционной среды, приводящей к диффузионным затруднениям (см. рис. 2, б). На основании полученных данных (см. рис. 2), количество вводимого полисахаридного субстрата $0.6\text{ мас.}\%$ было выбрано как одно из основных условий синтеза. Поскольку при данной концентрации вязкость реакционной среды незначительно влияет на скорость сополимеризации V_0 .

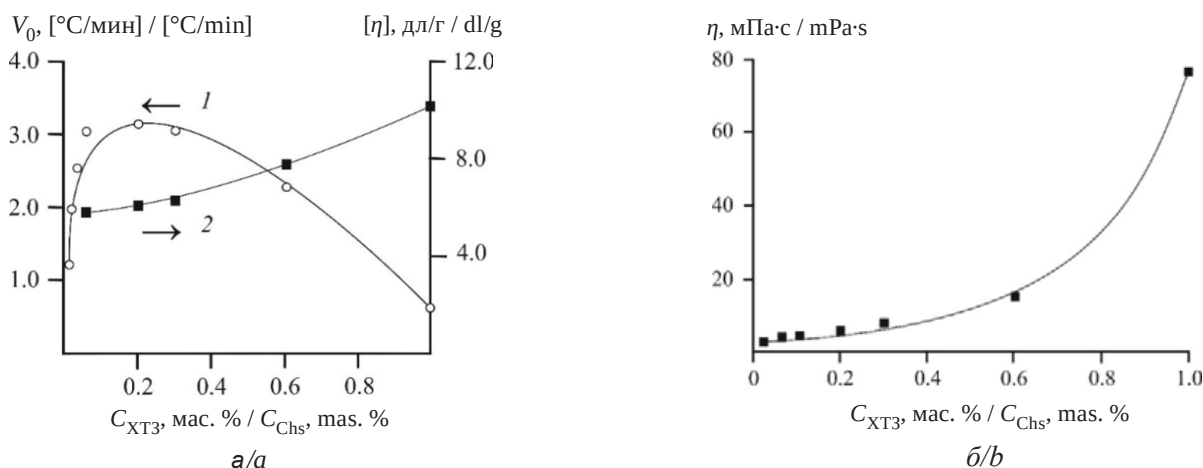


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации V_0 (1), усредненного значения предельного числа вязкости сополимера $[\eta]$ (2) (а) и динамической вязкости исходной мономерной смеси η (б) от концентрации ХТЗ в реакционной массе при мольном отношении $[\text{АА}]:[\text{АМПС-На}] = 90:10$; $[\text{АА}]+[\text{АМПС-На}] = 3.0\text{ М}$; $[\text{ХТЗ}] = 0.6\text{ мас.}\%$; $[\text{ПСА}] = 1.46 \cdot 10^{-4}\text{ М}$; $[\text{МБ-На}] = 1.58 \cdot 10^{-4}\text{ М}$; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 0.36 \cdot 10^{-6}\text{ М}$; $T_0 = 25^\circ\text{C}$

Fig. 2. The effect of chitosan concentration (Cht) on the reaction rate V_0 (1), averaged intrinsic viscosity of copolymers $[\eta]$ (2) (a) and dynamic viscosity of monomers soluble η (b) (mole ratio $[\text{AM}]:[\text{AMPS-Na}] = 90:10$; $[\text{AM}]+[\text{AMPS-Na}] = 3.0\text{ mole/L}$; $[\text{Chs}] = 0.6\text{ mas.}\%$; $[\text{APS}] = 1.46 \cdot 10^{-4}\text{ mole/L}$; $[\text{SMB}] = 1.58 \cdot 10^{-4}\text{ mole/L}$; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 0.36 \cdot 10^{-6}\text{ mole/L}$; $T_0 = 25^\circ\text{C}$)



Изучение влияния состава исходной мономерной смеси на кинетику сополимеризации проводили при варьировании концентрации АА и АМПС-Нав диапазоне 2.0–3.5 М и 0.075–0.6 М соответственно, полученные результаты представлены на рис. 3. Видим, что с увеличением концентрации каждого из мономеров АА и АМПС-На в составе исходной мономерной смеси возрастают значения начальной скорости реакции. Найденные усреднённые значения порядков реакции по АА и АМПС-На составили 1.31 и 0.42 соответственно.

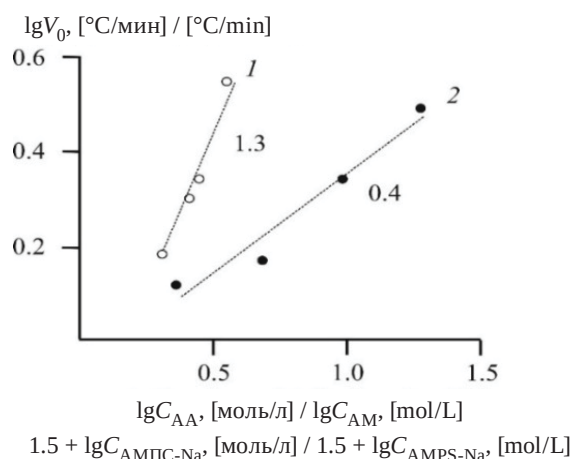


Рис. 3. Зависимость начальной скорости V_0 сополимеризации АА, АМПС-На и ХТЗ от концентрации АА (1) и АМПС-На (2) при [АМПС-На] = 0.3 (1) и [АА] = 2.7 М (2); [ХТЗ] = 0.6 мас.%; [ПСА] = $1.46 \cdot 10^{-4}$ М; [МБ-На] = $1.58 \cdot 10^{-4}$ М; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$ = $0.36 \cdot 10^{-6}$ М; $T_0 = 25^\circ\text{C}$
Fig. 3. The effect of monomers concentration АМ (1) and АМPS-На (2) on the reaction rate. In conditions of mole ratio [АМPS-На] = 0.3 (1) and [АМ] = 2.7 mole/L (2); [Chs] = 0.6 mas.%; [APS] = $1.46 \cdot 10^{-4}$ mole/L; [SMB] = $1.58 \cdot 10^{-4}$ mole/L; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$ = $0.36 \cdot 10^{-6}$ mole/L; $T_0 = 25^\circ\text{C}$

Учитывая перечень возможных реакций, можно предположить, что порядок реакции (со) полимеризации АА на АА (на конце цепочки с и без ХТЗ) будет равен 2, а порядок реакции (со) полимеризации АА на ХТЗ или АМПС-На будет равен 1. Порядок реакции (со) полимеризации АМПС-На на АА (на конце цепочки с и без ХТЗ) может быть равен единице, поскольку 0.42 – это нижний предел.

На рис. 4 представлено влияние состава исходной мономерной смеси на вязкостные и флокулирующие свойства образующихся сополимеров АА, АМПС-На и ХТЗ. Наибольшими значениями усредненного предельного числа вязкости и скоростью осаждения стандартной суспензии оксида меди (CuO) обладали сополи-

меры с наименьшим содержанием ионогенного мономера АМПС-На. По-видимому, они имели наибольшую молекулярную массу и высокие степени прививки. Это следствие более высокой реакционной способности акриламида при сополимеризации по сравнению с АМПС-На.

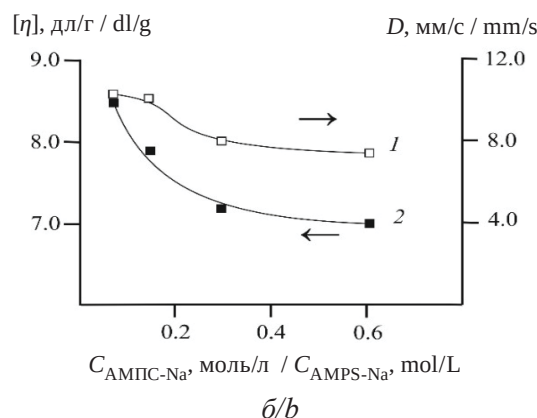
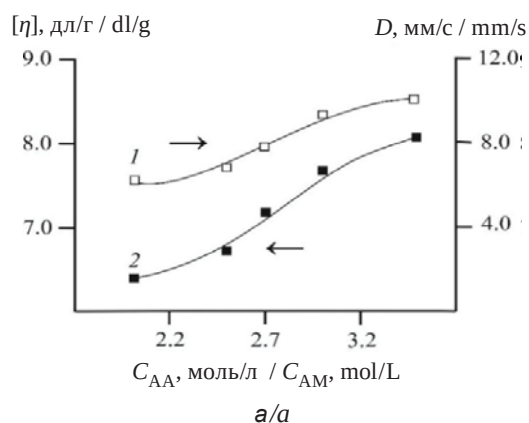


Рис. 4. Зависимость усредненной скорости осаждения стандартной суспензии CuO (1) и усредненного предельного числа вязкости сополимеров (2) от концентрации [АА] = 2.0–3.5 М (а), [АМПС-На] = 0.075–0.6 М (б) в исходной мономерной смеси при неизменном содержании [АМПС-На] = 0.3 М (а); [АА] = 2.7 М (б) и [ХТЗ] = 0.6 мас.%; [ПСА] = $1.46 \cdot 10^{-4}$ М; [МБ-На] = $1.58 \cdot 10^{-4}$ М; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$ = $0.36 \cdot 10^{-6}$ М; $T_0 = 25^\circ\text{C}$

Fig. 4. The effect of monomers concentration [АМ] = 2.0–3.5 mole/L (a) and [АМPS-На] = 0.075–0.6 mole/L (b) on the averaged sedimentation rate of suspension CuO (1) and averaged intrinsic viscosity of copolymers (2) at [АМPS-На] = 0.3 mole/L (a); [АМ] = 2.7 mole/L (b), [Chs] = 0.6 mas.%; [APS] = $1.46 \cdot 10^{-4}$ mole/L; [SMB] = $1.58 \cdot 10^{-4}$ mole/L; $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$ = $0.36 \cdot 10^{-6}$ mole/L; $T_0 = 25^\circ\text{C}$

Зависимость начальной скорости сополимеризации V_0 , $[\eta]$ и D полученных сополимеров от суммарной концентрации мономеров АА+АМПС-На представлена на рис. 5. Наблюдается увеличение усредненного предель-

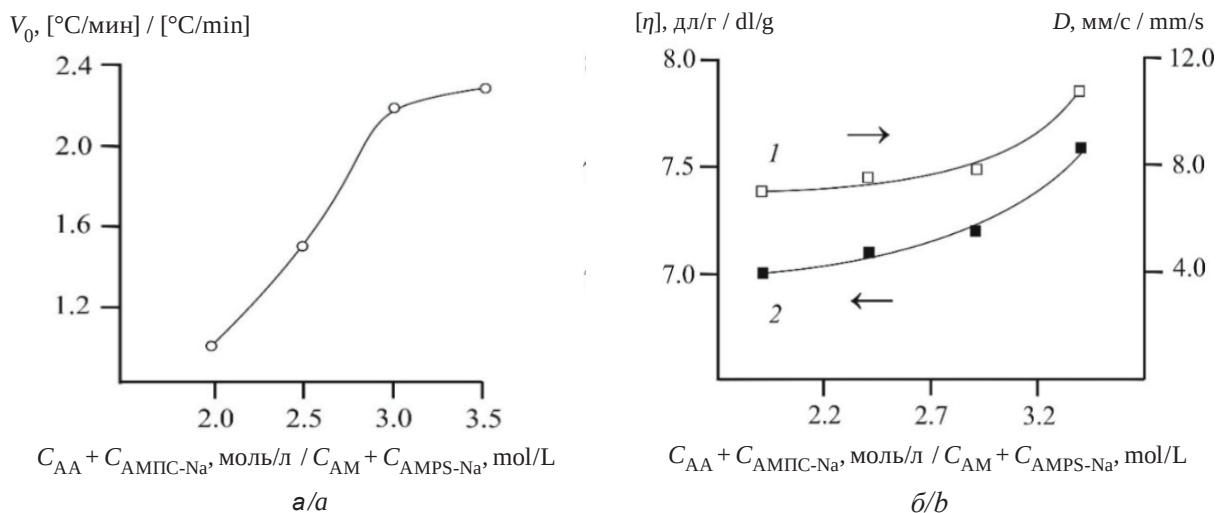


Рис. 5. Зависимости начальной скорости сополимеризации (а) и усредненных вязкостных и флокуляционных свойств сополимеров (б) от суммарной концентрации $[AA]+[AMPS-Na]$ при мольном отношении $[AA]:[AMPS-Na] = 90:10$, $[ХТЗ] = 0.6$ мас.%, $[ПСА] = 1.46 \cdot 10^{-4}$ М, $[МБ-Na] = 1.58 \cdot 10^{-4}$ М; $[Ce(SO_4)_2] = 0.36 \cdot 10^{-6}$ М; $T_0 = 25^\circ C$

Fig. 5. The effect of overall monomers concentration $[AM]+[AMPS-Na]$ on the reaction rate (a) and on the overall sedimentation rate of suspension CuO (1) and averaged intrinsic viscosity of copolymers (b) at mole ratio $[AM]:[AMPS-Na] = 90:10$; $[AM]+[AMPS-Na] = 3.0$ mole/L; $[Chs] = 0.6$ mas.%; $[APS] = 1.46 \cdot 10^{-4}$ mole/L; $[SMB] = 1.58 \cdot 10^{-4}$ mole/L; $[Ce(SO_4)_2] = 0.36 \cdot 10^{-6}$ mole/L; $T_0 = 25^\circ C$

ного числа вязкости привитых сополимеров с ростом суммарной концентрации мономеров AA+AMPS-Na (см. рис. 5, б, кривая 2), что также подтверждается данными усредненной скорости седиментации стандартной суспензии оксида меди (кривая 1) и говорит об увеличении степени прививки и средней ММ синтезированных сополимеров. Полученные данные согласуются с общими закономерностями радикальной полимеризации для виниловых мономеров [3].

На втором этапе исследований изучали кинетику процесса и молекулярные характеристики сополимеров в зависимости от состава иницирующей системы при условии $[AA]+[AMPS-Na] = 3.0$ М, мольном отношении $[AA]:[AMPS] = 90:10$, с целью сравнения $[\eta]$ и D полученных сополимеров от взаимодействия (субстрат + мономер) – инициатор при $[ХТЗ] = 0.6$ мас.% и при неизменных значениях остальных параметров реакционной среды. Конечная температура реакционной массы не превышала $100^\circ C$.

Персульфат аммония (ПСА) – известный и распространённый инициатор радикальной полимеризации, однако его недостатком является побочный процесс деструкции полисахаридных цепей. Данный недостаток отсутствует у соединений Ce(IV), поскольку образование активных

центров на цепях полисахарида не сопровождается их деструкцией [4, 5]. Поэтому введение ионов Ce(IV) в состав иницирующей системы позволяет уменьшить концентрацию ПСА без ущерба для скорости процесса и соответственно снизить деструкцию хитозана.

Влияние содержания ПСА и МБ-Na в исходной реакционной смеси на кинетические параметры и молекулярные характеристики сополимеров изучали в диапазоне концентраций $(0.72-2.19) \cdot 10^{-4}$ М для каждого компонента соответственно. Увеличение концентраций ПСА и МБ-Na ожидаемо приводило к росту начальной скорости реакции V_0 . Найденные значения порядков реакции составили 0.47 по ПСА (рис. 6, а, прямая 1) и 0.55 по МБ-Na (см. рис. 6, а, прямая 2). Величины порядков реакции по ПСА и МБ-Na, близкие к 0.5, свидетельствуют о бимолекулярном обрыве кинетических цепей.

Влияние концентрации сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ на кинетические параметры и характеристики сополимеров изучали в диапазоне концентраций $(0.144-0.65) \cdot 10^{-6}$ М в реакционной массе (см. рис. 6, б). С увеличением концентрации $Ce(SO_4)_2$ в исходной мономерной смеси наблюдался рост начальной скорости во всём исследуемом диапазоне концентрации. Найденный порядок реакции составил 1.03 (близок к единице).

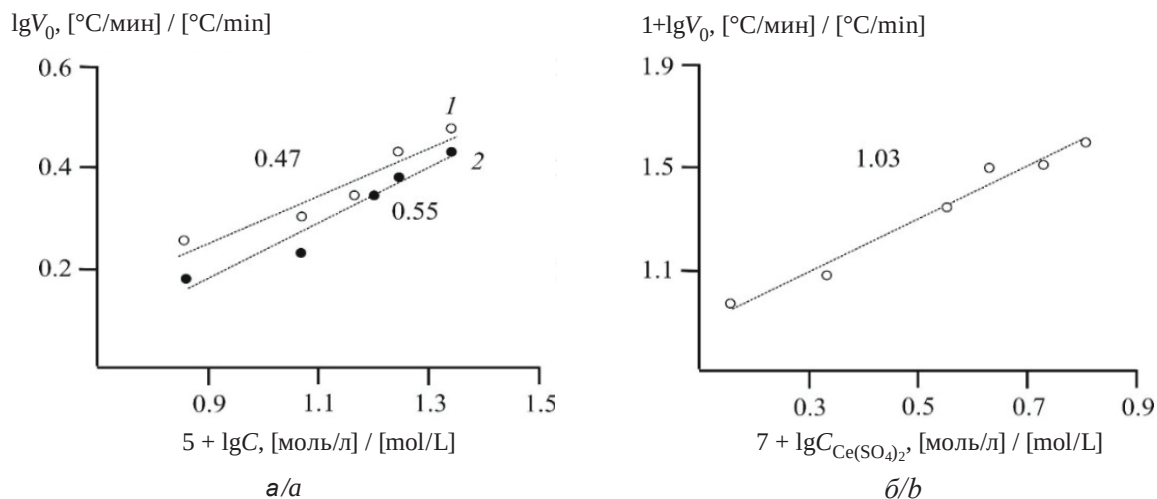


Рис. 6. Зависимость начальной скорости сополимеризации V_0 от концентрации ПСА (1), МБ-На (2) (а) и $\text{Ce(SO}_4)_2$ (б) при $[\text{AA}] + [\text{АМПС-На}] = 3.0 \text{ М}$; мольном отношении $[\text{AA}]:[\text{АМПС}] = 90:10$; $[\text{ХТЗ}] = 0.6 \text{ мас.}\%$; $T_0 = 25^\circ\text{C}$
 Fig. 6. The effect of initiator concentrations APS (1), SMB (2) (a) and $\text{Ce(SO}_4)_2$ (b) on the reaction rate at $[\text{AM}] + [\text{AMPS-Na}] = 3.0 \text{ mole/L}$; mole ratio $[\text{AM}]:[\text{AMPS-Na}] = 90:10$; $[\text{Chs}] = 0.6 \text{ mas.}\%$; $T_0 = 25^\circ\text{C}$

Варьирование концентраций ПСА и МБ-На в исследуемом диапазоне не оказало существенного влияния на усредненное предельное число вязкости полученных сополимеров. Однако усредненная скорость седиментации стандартной суспензии оксида меди уменьшалась с ростом концентрации ПСА (рис. 7, кривая 1), что косвенно подтверждает деградацию полимерных цепей под действием этого компонента иницирующей системы, в то время как усредненная скорость седиментации оставалась практически постоянной при изменении концентрации МБ-На в реакционной массе (см. рис. 7, кривая 2). Повышение концентрации $\text{Ce(SO}_4)_2$ приводит к ускорению седиментации (см. рис. 7, кривая 3).

Влияние начальной температуры реакционной массы на кинетику процесса изучали в интервале $10\text{--}25^\circ\text{C}$. Полученная линейная зависимость начальной скорости сополимеризации от температуры в координатах уравнения Аррениуса представлена на рис. 8. Расчётное значение усреднённой энергии активации сополимеризации АА, АМПС-На и ХТЗ в присутствии иницирующей системы $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{--Na}_2\text{S}_2\text{O}_5\text{--Ce(SO}_4)_2$ составило $E_{\text{cp.}} = 36 \text{ кДж/моль}$. Такое значение характерно для полимеризации, инициированной окислительно-восстановительными системами [5].

Существенного влияния начальной температуры реакционной среды на свойства полученных сополимеров обнаружено не было.

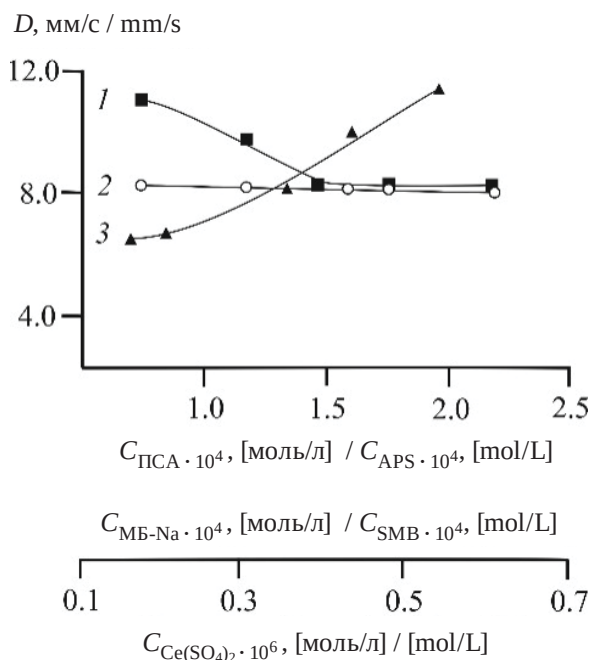


Рис. 7. Зависимость усредненной скорости седиментации стандартной суспензии оксида меди в присутствии сополимеров АА, АМПС-На, ХТЗ и АА, АМПС-На от концентрации ПСА (1), МБ-На (2) и $\text{Ce(SO}_4)_2$ (3) при $[\text{AA}]+[\text{АМПС-На}] = 3.0 \text{ М}$, мольном отношении $[\text{AA}]:[\text{АМПС}] = 90:10$; $[\text{ХТЗ}] = 0.6 \text{ мас.}\%$

Fig. 7. The effect of initiator concentrations APS (1), SMB (2) and $\text{Ce(SO}_4)_2$ (3) on the averaged sedimentation rate of suspension CuO in the presence of copolymers of AM, AMPS-Na, Chs and AM, AMPS-Na at $[\text{AM}]+[\text{AMPS-Na}] = 3.0 \text{ mole/L}$, mole ratio $[\text{AM}]:[\text{AMPS}] = 90:10$; $[\text{Chs}] = 0.6 \text{ mas.}\%$

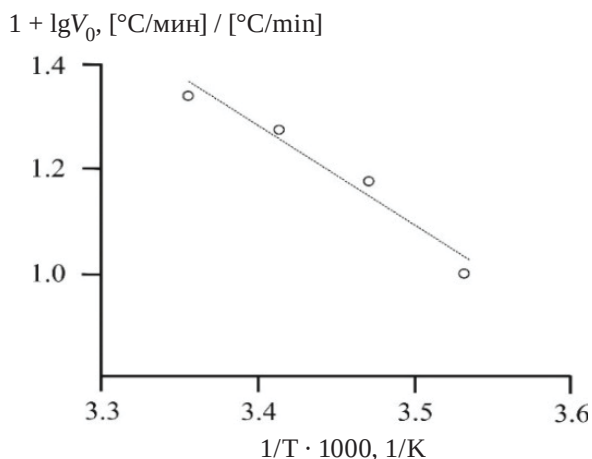


Рис. 8. Зависимость начальной скорости сополимеризации АА, АМПС-Na и ХТЗ от начальной температуры полимеризации при $[AA] + [AMPS-Na] = 3.0$ М, мольном отношении $[AA]:[AMPS-Na] = 90:10$, $[ХТЗ] = 0.6$ мас.%, $[ПСА] = 1.46 \cdot 10^{-4}$ М, $[МБ-Na] = 1.58 \cdot 10^{-4}$ М, $[Ce(SO_4)_2] = 0.36 \cdot 10^{-6}$ М

Fig. 8. The effect of reaction temperature on the reaction rate copolymerization of AM, AMPS-Na and Chs at $[AM] + [AMPS-Na] = 3.0$ mole/L, mole ratio $[AM]:[AMPS] = 90:10$; $[Chs] = 0.6$ mas.%, $[APS] = 1.46 \cdot 10^{-4}$ mole/L; $[SMB] = 1.58 \cdot 10^{-4}$ mole/L; $[Ce(SO_4)_2] = 0.36 \cdot 10^{-6}$ mole/L

Заключение

Таким образом, в настоящей работе показаны кинетические особенности радикальной сополимеризации акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с хитозаном в концентрированных водных растворах. Дана оценка влияния условий синтеза на вязкостные и флокулирующие свойства полученных сополимеров. Установлено, что наиболее высокими значениями усредненного предельного числа вязкости и усредненной скоростью седиментации стандартной суспензии оксида меди обладали сополимеры, синтезированные при высоких концентрациях хитозана, суммарной концентрации мономеров акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты, и сульфата церия (IV), как инициатора привитой сополимеризации. Общий выход составил 95%. Данные сополимеры могут быть использованы для добычи и разведки нефти, в качестве флокулянтов для очистки сточных вод гальвано- и металлургической промышленности.

Список литературы

1. Besra L., Sengupta D. K., Roy S. K., Ay P. Studies on flocculation and dewatering of kaolin suspensions by anionic polyacrylamide flocculant in the presence of

some surfactants // Intern. J. of Mineral Processing. 2002. Vol. 66. P. 1–28. [https://doi.org/10.1016/s0301-7516\(01\)00081-3](https://doi.org/10.1016/s0301-7516(01)00081-3)

2. Нечаев А. И., Лебедева И. И., Вальцифер В. А., Стрельников В. Н. Исследование влияния состава тройного сополимера акриламида, нитрила акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты на его устойчивость к термосолеевой агрессии // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89, № 8. С. 1047–1053. <https://doi.org/10.1134/S1070427216080139>
3. Куренков В. Ф., Утикеева А. Р. Влияние ионной силы на сополимеризацию акриламида с натриевой солью 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в водных растворах // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2000. Т. 42, № 4. С. 587–593.
4. Мочалова А. Е., Заборщикова Н. В., Князев А. А., Смирнова Л. А., Извозчикова В. А., Медведева В. В., Семчиков Ю. Д. Привитая полимеризация акриламида на хитозан: структура и свойства сополимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2006. Т. 48, № 9. С. 1588–1594. <https://doi.org/10.1134/S0965545X06090069>
5. Баранов И. А., Андриянова Н. А., Мочалова А. Е., Сибиркин А. А., Батенькин М. А., Смирнова Л. А. Привитая полимеризация акрилонитрила и метилакрилата на хитозан в присутствии комплексов кобальта III // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2012. Т. 54, № 3. С. 498–505. <https://doi.org/10.1134/s1560090412030013>
6. Abdel-Razik E. S. A., Badawy D. S., El Nahas E. A. Graft copolymerization of acrylamide onto corn starch using mohr's salt/hydrogen peroxide redox system in aqueous media under visible light // Intern. J. Modern Organic Chemistry. 2015. Vol. 4. P. 1–17.
7. Байбурдов Т. А., Шиповская А. Б. Синтез, химические и физико-химические свойства полимеров акриламида: учебное пособие. Саратов : Саратовский источник, 2019. 94 с.
8. Rosa F., Bordado J., Casquilho M. Hydrosoluble copolymers of acrylamide-(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid). Synthesis and characterization by spectroscopy and viscometry // J. of Applied Polymer Science. 2003. Vol. 87. P. 192–198. <https://doi.org/10.1002/app.11325>
9. Ullah K., Sohail M., Mannan A., Rashid H., Shah A., Murtaza G., Khan S. A. Facile synthesis of chitosan based-(amps-co-aa) semi-ipns as a potential drug carrier: Enzymatic degradation, cytotoxicity, and preliminary safety evaluation // Curr. Drug Deliv. 2019. Vol. 16. P. 242–253. <https://doi.org/10.2174/1567201815666181024152101>

References

1. Besra L., Sengupta D. K., Roy S. K., Ay P. Studies on flocculation and dewatering of kaolin suspensions by anionic polyacrylamide flocculant in the presence of



- of some surfactants. *Intern. J. of Mineral Processing*, 2002, vol. 66, pp. 1–28. [https://doi.org/10.1016/s0301-7516\(01\)00081-3](https://doi.org/10.1016/s0301-7516(01)00081-3)
2. Nechaev A. I., Lebedeva I. I., Val'tsifer V. A., Strel'nikov V. N. Influence of the composition of acrylamide-acrylonitrile-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid terpolymer on its resistance to high temperatures and salts. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, vol. 89, no. 8, pp. 1296–1301 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S1070427216080139>
 3. Kurenkov V. F., Utikeeva A. R. The effect of ionic strength on copolymerization of acrylamide with sodium salt of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid in aqueous solutions. *Polymer Science, Seriya A*, 2002, vol. 42, no. 4, pp. 372–377.
 4. Mochalova A. E., Zaborshchikova N. V., Knyazev A. A., Smirnova L. A., Izvozchikova V. A., Medvedeva V. V., Semchikov Yu. D. Graft polymerization of acrylamide on chitosan: copolymer structure and properties. *Polymer Science, Seriya A*, 2006, vol. 48, no. 9, pp. 918–923. <https://doi.org/10.1134/S0965545X06090069>
 5. Baranov I. A., Andriianova N. A., Mochalova A. E., Sibirkin A. A., Baten'kin M. A., Smirnova L. A. Grafted polymerization of acrylonitrile and methylacrylate on chitosan in the presence of complexes cobalt III. *Polymer Science, Series B*, 2012, vol. 54, no. 3, pp. 167–174. <https://doi.org/10.1134/s1560090412030013>
 6. Abdel-Razik E. S. A., Badawy D. S., El Nahas E. A. Graft copolymerization of acrylamide onto corn starch using mohr's salt/hydrogen peroxide redox system in aqueous media under visible light. *Intern. J. Modern Organic Chemistry*, 2015, vol. 4, pp. 1–17.
 7. Bayburdov T. A., Shipovskaya A. B. *Sintez, khimicheskie i fiziko-khimicheskie svoistva polimerov akrilamida* [Synthesis of chemical and physico-chemical properties of acrylamide polymers]. Saratov, Saratovskii istochnik Publ., 2019. 94 p. (in Russian).
 8. Rosa F., Bordado J., Casquilho M. Hydrosoluble copolymers of acrylamide-(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid). Synthesis and characterization by spectroscopy and viscometry. *J. of Applied Polymer Science*, 2003, vol. 87, pp. 192–198. <https://doi.org/10.1002/app.11325>
 9. Ullah K., Sohail M., Mannan A., Rashid H., Shah A., Murtaza G., Khan S. A. Facile synthesis of chitosan based-(amps-co-aa) semi-ipsns as a potential drug carrier: Enzymatic degradation, cytotoxicity, and preliminary safety evaluation. *Curr. Drug Deliv.*, 2019, vol. 16, pp. 242–253. <https://doi.org/10.2174/1567201815666181024152101>

Поступила в редакцию 17.10.22; одобрена после рецензирования 08.11.22; принята к публикации 16.11.22
 The article was submitted 17.10.22; approved after reviewing 08.11.22; accepted for publication 16.11.22