АКРИЛАМИДНИ СЪПОЛИМЕРИ-ПОЛИМЕРНИ ХИДРОГЕЛОВЕ И ФЛОКУЛАНТИ

ACRYLAMIDE COPOLYMERS-POLYMER HYDROGELS AND FLOCCULANTS

Витан Б. Консулов
ШУ "Епископ Константин Преславски"

Гюлджан Х. Якуб
ШУ "Епископ Константин Преславски"

Анастасия А. Ляпова
ШУ "Епископ Константин Преславски"

Георги К. Костов
Университет "Проф. д-р Асен Златаров", Бургас

Abstract

The acrylamide copolymers were prepared by the copolymerization of the acrylamide (AA) with acrylic acid (AK) and maleic acid (MA) in ethanol or water at 60^0C. The copolymerization of AA-MA were studied by varying the mole fraction of comonomers in the initial feed in water. The polymer hydrogels were prepared by the copolymerization of AA-MA with cross-linking agent EGDMA or MBAA. Thermal properties and swelling capacity of acrylamide copolymers and hydrogels are studied.

Keywords: functional copolymers, acrylamide, acrylic acid, maleic acid, maleic anhydride, hydrogels.

ВЪВЕДЕНИЕ

Един от най-популярните синтетични флокуланти, които се използват за пречистване на води и флуиди в химичните и биотехнологичните производства са полиакриламидните [1,2]. Функционализа цията на полиакриламида (ПАА) се осъществява чрез съполимвризация на акриламид (АА) с мономери, съдържащи подходящи функционални групи, или чрез полимераналогични реакции на ПАА и полиакрилонитрил (ПАН) [1]. В различни области са намерили приложение редица модифицирани продукти на тройния съполимер ПАН "Булана" [1,3].

Полимерните хидрогелове са нови полимерни материали [4], които са с триразмерни макромолекули, поради частичното им сшиване при полиме ризацията. В течности не се разтварят, а набъбват като увеличават своя обем чувствително, или многократно. Следова телно те абсорбират молекулите на течните флуиди. Поради уникалните си свойства геловете (хидрогеловете) вече намират широко приложение в редица области: в храните и химичните процеси, фармацев тичните производства, биотехнологиите и медицината, земеделието и електрониката. Особено актуални са pH и термочувстви телните хидрогелове за Drug delivery systems (DDS) за контролирано транспорти ране и освобождаване на лекарството в определени органи [5,7,8]. Те се отнасят към т.н. "интелигентни полимери".

Особено ценни са полимерните хидрогелове на база съполимери на акриламид и N–винилпиролидон с алкено ви киселини, и техни естери, поради това, че са хидрофилни, биосъвместими и неток сични [5-11].

Целта на настоящата работа е синтез и изследване на функционални съполимери на акриламид с акрилова киселина и малеинова киселина, и полимерни хидрогелове на тяхна база.

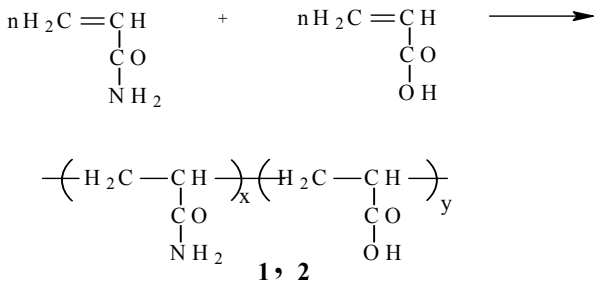
РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

От направения преглед на литературните данни бе показано, че полиакриламидът е флокулант с широк спектър на приложение - от пречистване на води до избистряне на пиво и други биопродукти. В практиката като флокулант се използва осапунен (хидролизиран) ПАН от производството. Този продукт намира приложение и в растителната защита, в зеленчукопроиз водство като микротор, и за структуриране на почвата. Макромолекулата на хидролизирания ПАН по принцип съдържа амидни и карбоксилни групи, както и други групи и структури. Следователно е изградена предимно от акриламидни звена и звена на акриловата киселина. Пълният състав и микроструктурата на хидроли зирания ПАН не е изучена. В тази връзка представлява интерес осъществяването на насочен синтез на съполимера на акрил амид (АА) с акрилова (АК) и с малеинова (МК) киселина.

1. Синтез на функционални съполимери на АА с моно- и дикарбоксилна алкенова киселина

За моделирането на съполимери (макромолекули), съдържащи странични амидни и карбоксилни функционални групи са подбрани две системи:
акриламид – акрилова киселина (АА-АК) и акриламид – малеинова киселина (АА-МК).

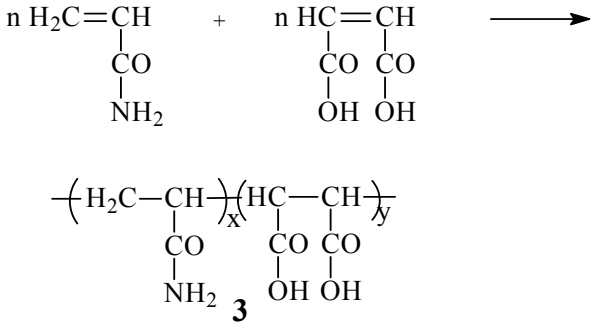
Съполимеризацията на АА–АК е проведена в разтвор на етанол при 60^0C с инициатор АИБН (0,38 и 0,75%) и протича по следната схема:



1, 2

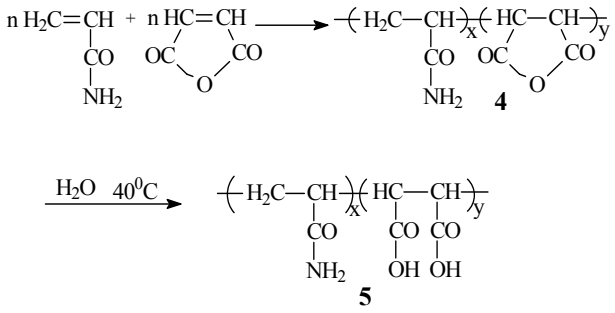
където n е 50 mol %; x е молната част на АА–звена m_1, y-молната част на АК–звена m_2.

Съполимеризацията на съмономерите АА–МК е проведена в разтвор на етанол, или вода при 60^0C и инициатор АИБН (0,75 mas %) и на амониев персулфат (АПС) по следната схема:



3

Поради ограничената разтворимост на акриламида и малеиновия анхидрид (МА) като общ добър разтворител е избран 1,4–диоксан (ДО). Съполимеризацията на системата мономери АА–МА е проведена в разтвор на ДО при 60^0C. При хидролизата на поли(акриламид–съ–малеинов анхидрид) **4** при 40^0C се получава поли(акриламид-съ-малеинова киселина) **5** по схемата:



4

5

При тези условия анхидридният пръстен лесно се отваря с образуването на две карбоксилни групи от МК–звена. Получе ният по този начин съполимер съдържа по-голямо количество МК–звена в сравнение с прекия синтез на съполимера **3**.

2. Спектрални характеристики и химична стуктура на акриламидни съполимери

За доказване структурата на поли (акриламид-съ-акрилова киселина) са снети FT-IR и ^{13}C ЯМR спектри, данните от които са представени в таблица 1. Основните ивици, чрез които се идентифицират двата типа мономерни звена в ИЧ-спектъра са: 1658,8 ($\upsilon_{C=O}$,амид I) и 3199 cm^{-1} (υ_{NH}) за

Таблица 1. *Данни от вибрационните спектри на поли(акриламид-съ-акрилова киселина)*

FT-IR		^{13}C NMR	
υ, cm^{-1}	група	ppm	C
2945	υ_{CH2+CH}	35	$-CH_2-$
2902		42	-CH-
1658,8	$\upsilon_{C=O}$ (Амид I)	185	C=O
3199	υ_{N-H}		
3419	$\upsilon_{N-H...}$ (H-връзка)		
2914	υ_{CH2}	32	$-CH_2-$
2852	υ_{C-H}	45	-CH-
1710,9	$\upsilon_{C=O}$ (COOH)	187,2	C=O
3346,5	-OH...		

амидните АА–звена и ивицата при 1710,9 cm^{-1} ($\upsilon_{C=O}$) за карбоксилсъдържащите АК–звена. Въглеродните атоми от C=O на амидните и карбоксилни функционални групи дават сигнали в ^{13}C ЯМР спектъра съответно при 185 и 187.2 ppm.

В ИЧ-спектъра на поли(акриламид-съмалеинова киселина) АА-звената се идентифицират по интензивната амидна ивица при 1660 cm^{-1} ($\upsilon_{C=O}$, амид I), а МК - звената-чрез по-слабата ивица при 1715cm^{-1} ($\upsilon_{C=O}$) за карбоксилните групи. Съотношението между интензитета на двете ивици показва, че макромолекулата на съполимера е изградена от по-голям брой акриламидни звена. Широката ивица с максимум 3423 cm^{-1} се дължи на трептенията на амидните $-NH_2$ и хидрок силни –ОН връзки.

Анхидридните звена в съполимер **4** поли (акриламид–съ–малеинов анхидрид) се доказват чрез характеристичните за анхидридите карбонилни групи ивици при 1840 и 1780 cm^{-1} ($\upsilon_{C=O}$). Широката ивица 1640-1680 cm^{-1} ($\upsilon_{C=O}$, амид I) се отнася за амидните групи в макромолекулата. Следователно съполимерът е изграден от АА–звена и от анхидридни звена. В ИЧ–спектъра на хидролизирания съполимер **5** анхидридните ивици не се наблюдават.

3. Термични свойства на акриламидни съполимери

Методите на термичен анализ дават възможност за определяне на термоста билността на полимерите, термодеструкцията им при високи температури, темпера турата на встъкляване (Tg), както и темпера турни те преходи на трите физични (деформационни) състояния [14]. TG–кривите на двата съполимера съответно за поли(АА–съ–АК) и поли(АА–съ–МК) показ ват различен характер на процесите на термодеструкция.Термодеструкцията се характеризира чрез температура на ини цииране (начало) на процеса (T_{in}), темпе ратура на разлагане на 50% от пробата (T_{50}), температурата на максимална скорост на термодеструкция (T_{max}), крайна темпе ратура (T_f) и остатък (R_f). За начало се прие ма температурата на загуба на маса 5% [13]. Експерименталните данни са отразени в таблица 2.

Таблица 2*.Термични свойства на акриламидни съполимери с акрилова киселина и с малеинова киселина поли(АА-съ-АК)-**1** и поли(АА-съ-МК)-**5***

№	T_{in},, ^{0}C	T_{50}, ^{0}C	T_{max}, ^{0}C	T_f, ^{0}C	R_f, wt %
1	138	415	390-443	700	0
5	130	405	374-449	724	2,0
			580-700	789	1,5

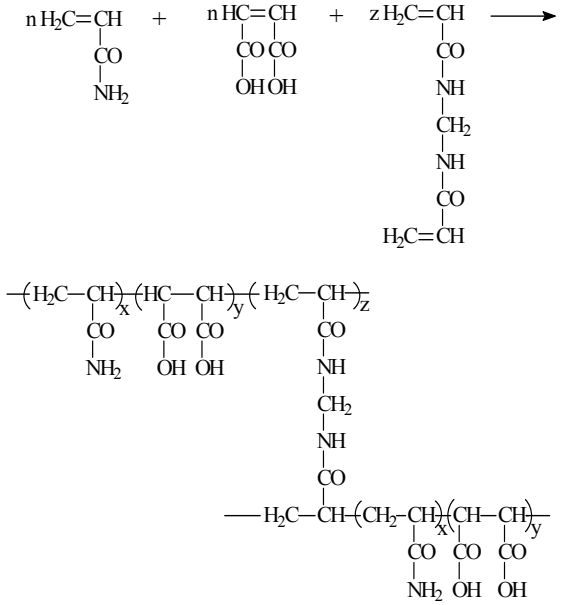
Начало на термодеструкцията на акрил амидните съполимери е при около 135 ^{0}C като загубват 50 % от масата си при около 405–415 ^{0}C. Поли(АА–съ–АК) деструктира напълно без остатък при 700^{0}C с максимална скорост в интервала 390-443^{0}C. Термодеструкцията на поли(АА–съ–МК) преминава през два максимума: 374-449 ^{0}C и 580-700^{0}C и завършва при 724^{0}C с остатък 2,0 %. От 724 до 789 ^{0}C остатъкът се запазва около 1,5 %, което вероятно е свързано с процес на структуриране на фрагментите.

4. Синтез и характеристики на полиакриламидни хидрогелове.

От анализа на литературата стана ясно за специалните свойства на термо- и pH чувствителни полимерни хидрогелове. Представляваше интерес да се изследва възможността за синтез на хидрогелове на база акриламидни съполимери. Използваме данните от съполимеризацията на АА с АК и МК във водни разтвори.

Поли(АА-съ-МК)-МБАА хидрогел

Получаването на гел-форма на съполимера бе осъществено чрез съполимеризация на АА–МК със сшиващ реагент метилен бисакриламид (МБАА) във вода при 60^0C:



където x=60 mol % y=36 mol % и z=4 mol %; n=50 mol % за АА и МК в мономерната смес.

Реакцията протича за около 30 min с образуване на желеподобен продукт. След раздробяване полимерния хидрогел се промива многократно на шотов филтър под вакуум с 5-кратни количества ацетон, за отстраняване на включените мономерни молекули. Чистият сшит акриламиден съполимер се суши във вакуумсушилня при 50^0C до постоянна маса. Добив 2,8 g (75 %) съполимер-сух хидрогел. За разлика от водоразтворимия съполимер поли(акрил амид–съ–малеинова киселина) сухия хидро гел не се разтваря във вода, а само набъбва като абсорбира водните молекули.

Степента на водопоглъщане и набъбване на хидрогела е определена по гравиметричния метод. Равновесният капа цитет на набъбване (Q) се определя по уравнението [10, 11]:

$$Q = 1 + \frac{\left(\frac{m_w}{m_0} - 1 \right) \rho_p}{\rho_s} \qquad (1)$$

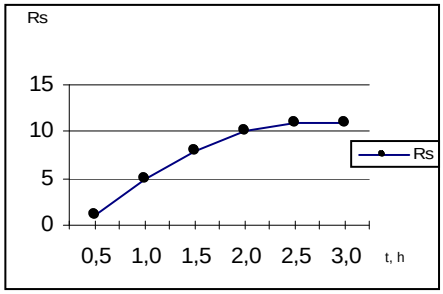
където m_w – масата на наоъоналия хидрогел при равновесната степен; m_0 – масата на сухия хидрогел; ρ_p – плътността на сухия хидрогел (1,3 g/cm^3); ρ_s – плътност на водата (1).

За определяне на скоростта на набъбване са проведени опити и са определени количеството абсорбирана вода в хидрогела за определено време (0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 h). За всяко дифенирано време се измерва масата на набъбналия хидрогел, след като е отдекантирана свободното количество вода чрез филтърна хартия.

Скоростта на набъбване (R_s) за определено време (t) се определя по следното уравнение [11]:

$$R_s = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad , \qquad (2)$$

където m_0 – масата на сухия хидрогел;
m_t – масата на набъбналия хидрогел за време t.



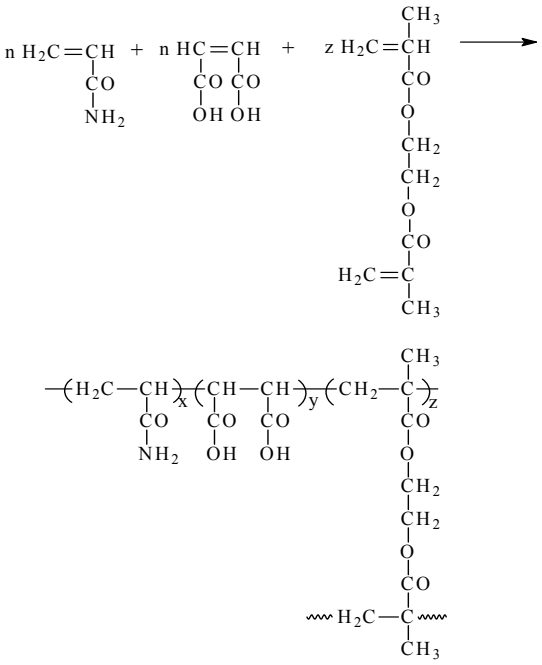
Фиг. 1. *Зависимост на R_s на набъбване на поли(акриламид-съ-малеинова киселина)-МБАА хидрогел за време t*

От графическата зависимост за скоростта на водопоглъщане и набъбване на хидрогела (фиг.1) се вижда, че правият участък на кривата е от 0,5 до 2 часа, като равновесната степен на набъбване се достига за около 3 часа. Равновесната степен на набъбване Q определяме по уравнение (1). По данните от експеримента получаваме Q=14.056 или 1405.6 %. Тези резултати показват, че параметрите на получения хидрогел са много добри.

Поли(АА-съ-МК)-ЕГДМА хидрогел

Структурата и свойствата на полимерните хидрогелове зависят и от вида на сшиващия реагент (crosslinker), който се внася в малко количество (1-5 %). За целта провеждаме съполимеризация на АА-МК с иниция

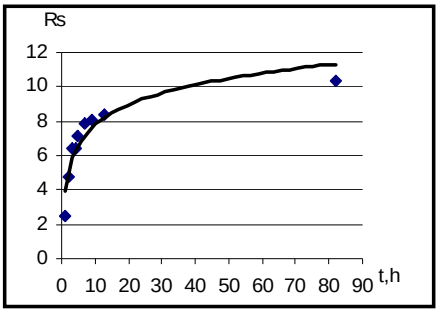
тор АПС (0,75mass%) във водни разтвори с етиленгликолдиметакрилат (ЕГДМА) при 60^0C:



където n е 50 mol % за АА и МК; x=62 mol % АА-звена; y=33 mol % МК-звена; z~4-5%.

Съполимеризацията протича с висока скорост за 20 min. След обработка на желеобразния продукт с метанол и ацетон съполимерът се суши под вакуум при 50 ^{0}C. Получава се сух поли(АА-съ-МК)-ЕГДМА хидрогел с добив 2,485 g (66,5 %, ρ_p=1,3).

Проведено е изследване на равновесната степен на водопоглъщане и набъбване на хидрогела. След обработка на експерименталните данни по уравнения (1,2) получаваме стойността Q=22,56 (2256 %). Експери менталните данни за скоростта на водопоглъщане и набъбване на хидрогела са представени на фиг. 4. Водопоглъщането и набъбването на хидрогела протича с висока скорост и равномерно в интервал 0,5–2,5 h. Стабилността на хидрогела в набъбнало състояние се запазва за около 80 часа.



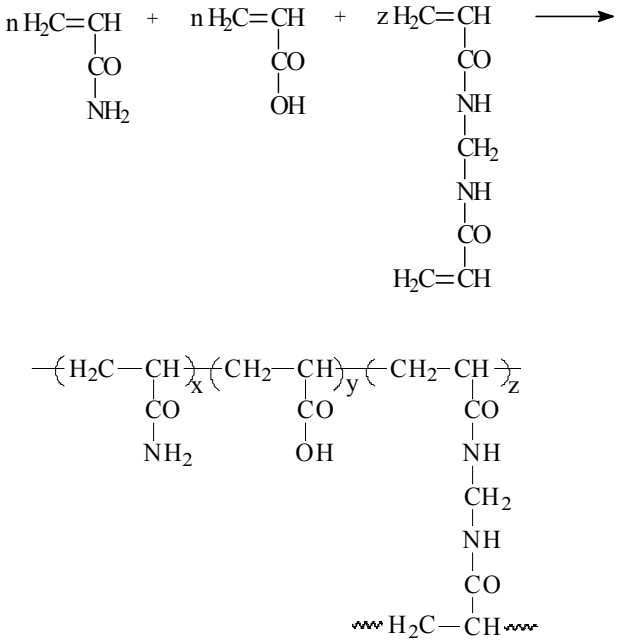
Фиг. 2. *Зависимост на скоростта на водопоглъщане и набъбване (R_s) на поли(АА-съ-МК)-ЕГДМА от време t*

Като сравним получените резултати за двата хидрогела установяваме, че по параметър равновесна степен на набъбване (Q) поли(АА-съ-МК)-ЕГДМА е с по-добра характеристика (Q=2256 %) в сравнение с поли (АА-съ-МК)-МБАА (Q=1406 %).

Поли(АА-съ-АК)-МБАА хидрогел

По литературни данни полимерните хидрогелове са предимно на (мет) акриловата киселини и техни естери с други мономери в т. ч. с акриламид [8]. За отбелязване е, че повечето от тях са получени чрез радиохимично иницииране. В тази връзка представлява интерес получаването на хидрогел на база акриламиден съполимер на акриловата киселина (АК) с радикалов инициатор.

Съполимеризацията на АА с АК е проведена в разтвор на бидестилат при 60^0C с инициатор АПС, като са използвани данните от биполимеризацията. Като сшиващ мономер е използван МБАА. Поли (АА-съ-АК)-МБАА хидрогел може да се представи със следната структура:



Получава се висок добив от сух поли (АА-съ-АК)-МБАА хидрогел–3,9 g (99 %). Този резултат вероятно се дължи на по-високата реактивоспособност на АК в сравнение с по-неактивната МК, при биполимеризацията с АА. Проведеното изследване на капацитета на водопоглъщане на хидрогела. Получените резултати показват, че скоростта на водопоглъщане и набъбване

на поли (АА-съ-АК)-МБАА хидрогела е по-ниска в сравнение с поли(АА-съ-МК)-МБАА хидрогела. Използвайки данните за набъбване на хидрогела за определено време и за равновесното състояние на водопоглъщане по уравнение (1) е опреде лена стойността за Q=900 %. Тези различия с поли (АА-съ-МК)-МБАА хидрогела (Q =1456 %) вероятно се дължат на по-малката молна част на АА-звена – 41mol % в сравнение с поли (АА-съ-МК)-МБАА хидрогела, в който АА-звена са 60 mol %

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По получените резултати в тази работа може да се осъществи насочен синтез на функционални акриламидни съполимери: полимерни хелати, флокуланти, хидрогелове с предварително зададени свойства.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Попов Хр., *Флокуланти, Техника*, София **(1986).**

[2] Tripathy T., Rangian De B., *J. Physical Sci.* **2006**, 10, 93-127.

[3] Консулов. В. *Високомол. съединения,* Унив. Изд. ”Св. Кл. Охридски”, С. **(1994)**.

[4] *Polymer Gels. Fundamentals and Applications.* (Ed. By Himadri B. B., Dubin P., Osada Y.), Am. Chem. Soc., Washington **(2003)**.

[5] You J.-O., Auguste D. T., *Biomaterials*, **2008**, 29(12), 1950-1957.

[6] Martinez-Ruvalcaba A., Becerra-Bracamontes F., Sanches-Diaz J. C., Gonzalez-Alvarez A.,*Polym. Bull*., **2009**, 62, 539-548.

[7] Pulat M. J. *Bioactive and Compatible Polymers*, **2008**, 23(4), 305-318.

[8] Ray D., Mohapatra D. K., Mohapatra R. K., Mohanta G. P., Sahoo P. K, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed,* 2008, 19 (11) 1487-502.

[9] Szewczuk A., Ziomek E., Mordarski M., Siewiski M., Weczorek J., *Biotechnol. Bioeng*., **1979**, 21(9), 1543-1552.

[10] Caykara T., *J. Macromol. Sci., A-Pure and Appl. Chem.,* **2004**, A41(8), 971-979.

[11] Turan E., Caykara T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 106, 200-2007

[12] Факиров Ст., *Методи на термичен анализ*, Унив. Изд. “Кл. Охридски”, С. **1989**.

[13] Konsulov V., Dyakova D., Lyapova A., Grozeva Z., *Bulgarian Chem. Commun.*, **2007**, 39(1), 72-77.