

Srpsko hemijsko društvo



Serbian Chemical Society

Klub mladih hemičara Srbije



Serbian Young Chemists' Club

**51. savetovanje
Srpskog hemijskog društva
2. konferencija mladih hemičara Srbije**

KNJIGA RADOVA

**51st Meeting of
the Serbian Chemical Society
&
2nd Conference of the Young Chemists of Serbia**

Proceedings

Niš, 5-7. juni 2014.

Niš, June 5-7, 2014

Sinteza i karakterizacija kopolimernih hidrogelova na bazi metakrilne kiseline i 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonske kiseline

Aleksandra R. Nešić, Vesna V. Panić*, Sava J. Veličković**, Antonije E. Onjia

Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu, PO Box 522, RS – 11001 Beograd, Srbija

*Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, RS-11000, Beograd, Srbija

**Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd 11000, Srbija

Uvod

Hidrogelovi predstavljaju trodimenzionalno umrežene polimere koji imaju sposobnost da apsorbuju veliku zapreminu vode ili fizioloških tečnosti. Zahvaljujući prisustvu hidrofilnih grupa kao što su $-OH$, $-CONH$, $-CONH_2$, $-COOH$ ili $-SO_3H$ mogu da sadrže i do više hiljada puta veću masu vode u odnosu na masu suvog uzorka pri čemu njihova struktura ostaje nepromenjena. Hidrogelovi na bazi metakrilne kiseline spadaju u grupu pH-osetljivih hidrogelova. Ovi pH-osetljivi hidrogelovi bubre i do 700 puta u vodi, u odnosu na svoju početnu zapreminu. Hidrogelovi na bazi metakrilne kiseline su našli primenu u biomedicini, za otpuštanje aktivnih materija i selektivno vezivanje različitih jona i njihovo uklanjanje iz rastvora, za proizvodnju higijenskih proizvoda, u poljoprivredi itd¹. Hidrogelovi na bazi 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonske kiseline (AMPS) poseduju visok stepen hidrofilnosti u širokom opsegu pH zbog prisustva sulfonske grupe u svojoj strukturi, dok prisustvo dimetil grupe pruža termičku stabilnost. Visok stepen apsorpcije vode i sposobnost bubrenja omogućili su široku primenu hidrogelova na bazi AMPS-a². Ovi hidrogelovi su biokompatibilni, imaju uniformnu provodljivost, kohezionu snagu, postižu zadovoljavajuću adheziju na koži zbog čega se koriste u medicini kao komponente zavoja, za izradu elektrokardiografskih i defibrilacijskih elektroda. Kopolimeri AMPS-a i drugih hidrofilnih monomera, kao što su akrilna kiselina, itakonska kiselina ili N-vinil piroolidin, su ispitivani za primenu u preradi otpadnih voda^{3,4}. Cilj ovog rada je dobijanje novog hidrogela na bazi metakrilne kiseline i AMPS-a, koji posedovanjem 2 različite funkcionalne grupe u svojoj strukturi može povećati efikasnost prečišćavanja obojenih otpadnih voda naspram referentnih hidrogelova PMAA i PAMPS.

Ekperimentalni deo

U ovom radu su korišćeni sledeći reaktanti: metakrilna kiselina (MAA), 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonska kiselina (AMPS), umreživač: N,N'-metilenbisakrilamid (MBA), inicijator kalijum persulfat (KPS), aktivator dimetil-etanolamin (DMEA). Svi reaktanti su korišćeni bez prečišćavanja.

Sinteza hidrogelova

Sinteza hidrogelova je izvedena radikalnom polimerizacijom na 70 °C tokom 5h. Monomeri su rastvoreni u 10 mL destilovane vode. Molski udeo monomera MAA/AMPS je bio 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 i 0/100. U reakcionu smešu je dodavana 3 mol% umreživača metilen-bisakrilamida naspram ukupne količine monomera u sistemu, 3 mol% inicijatora kalijum persulfata naspram molske mase umreživača i kap dimetiletanolamina mikrometarskim spricem, koji ima ulogu aktivatora polimerizacije. Pripremljena reakciona smeša je odmah izlivena u staklene kalupe (ploče, 12 x 12 cm) razdvojene gumenim crevom, debljine 2 mm i stavljena u sušnicu na 70 °C. Po završetku reakcije, dobijeni gel je isečen u diskove prečnika 10 mm. Diskovi su potopljeni u destilovanu vodu da bi se odstranile neporeagovale supstance.

Karakterizacija hidrogelova

FTIR spektroskopija - FTIR spektri uzoraka, u obliku KBr pastila, su snimljeni na Bomen MB 100 FTIR spektrofotometru.

Ravnotežni stepen bubrenja - Da bi se odredio stepen bubrenja sintetisanih hidrogelova, suvi uzorci u obliku diska potopljeni su u destilovanu vodu. Proces bubrenja je praćen gravimetrijski merenjem mase nabubrela gela u određenim vremenskim intervalima do dostizanja ravnotežnog stepena bubrenja.

Prvo je izmerena masa suve mrežice i suvog uzorka, a zatim je uzorak potopljen u odgovarajući rastvor. Diskovi su vađeni iz rastvora i nakon odstranjivanja viška destilovane vode sa površine diska, merena je

masa nabubrelog gela (prvih 90 min na svakih 10 min, a nakon toga na svakih 15 min do uspostavljanja ravnoteže).

Masa nabubrelog gela je određena na sledeći način:

$$m_{ng} = m_{mng} - m_m$$

gde je: m_{ng} – masa nabubrelog gela, m_{mng} – masa mrežice sa nabubrelim gelom, m_m – masa mrežice.

Stepen bubrenja je računat na sledeći način:

$$SD, \% = m_{ng}/m_o \cdot 100$$

m_o – masa suvog uzorka.

Sorpcija i desorpcija Basic Red 46 i Basic Yellow 28 u pojedinačnom i binarnom sistemu

Adsorpcija boje iz vodenog rastvora praćena je na UV-Vis spektrofotometru. U programu su praćeni spektri apsorpcije (dijagrama zavisnosti vrednosti apsorbanace od talasne dužine propuštene svetlosti), očitavana je vrednost pika, odnosno vrednost apsorbanace, na talasnoj dužini od 438 nm koja odgovara žutoj boji Basic Yellow 28 (BY28) i 530 nm koja odgovara crvenoj boji Basic Red 46 (BR46).

Procenat uklonjene boje $Ad(\%)$ računat je po formuli:

$$Ad(\%) = \frac{C_{ads}}{C_0} \times 100\%$$

$$C_{ads} = C_0 - C_e$$

gde je C_{ads} promena koncentracije, tj. razlika između početne koncentracije C_0 i koncentracije u trenutku ravnoteže, C_e , izražena u g/dm^3 .

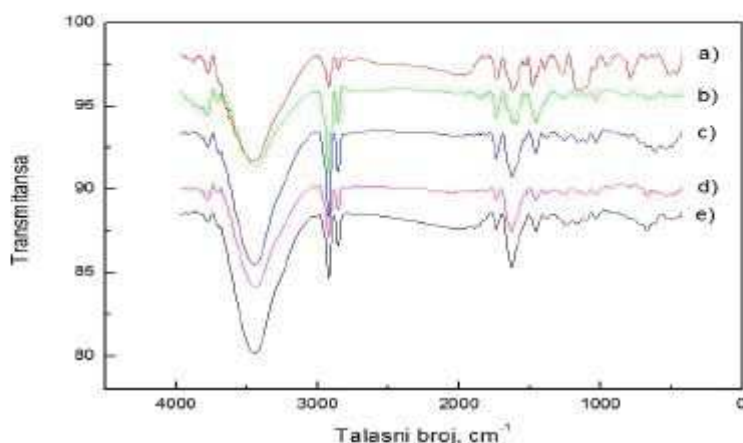
Desorpcija boje BY 28, BR 46 i miks boja BY 28+ BR 46 je ispitivana u 1M HCl. Obojeni hidrogelovi su potopljeni u rastvarač i nakon 24 h je izmerena koncentracija rastvora boje. Stepem desorpcije je određivan na osnovu sledeće jednačine:

$$D(\%) = \frac{C_{ed} \times 100}{(C_0 - C_e)}$$

pri čemu je D stepen desorpcije, C_{ed} koncentracija desorbovane boje nakon postizanja ravnotežnog stanja, C_0 početna koncentracija boje i C_e koncentracija desorbovane boje u ravnotežnom stanju.

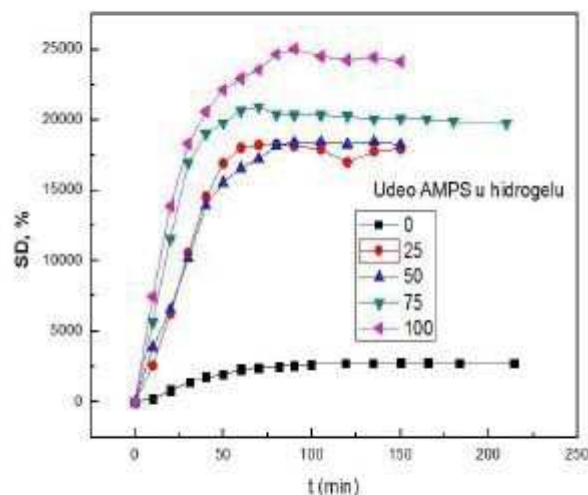
Rezultati i diskusija

Na slici 1. su prikazani FTIR spektri PMAA, PAMPS i P(MAA-co-AMPS) hidrogelova. Monomeri MAA i AMPS imaju različite funkcionalne grupe (karboksilna i sulfonska grupa), pa FTIR spektroskopija može poslužiti za utvrđivanje hemijskog sastava hidrogelova. FTIR spektar PMAA pokazuje široku traku na 3454 cm^{-1} koja potiče od vibracija istezanja hidroksilnih grupa. Traka oko 1735 cm^{-1} potiče od $-C=O$ vibracija istezanja karboksilnih grupa, dok traka oko 1261 cm^{-1} predstavlja vibracije istezanja $-C-O$ grupa. Trake oko 2925 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} predstavljaju vibracije istezanja $-CH-$ grupa iz polimernog lanca. Vibracije istezanja karboksilnih, hidroksilnih i $-CH-$ grupa se, takodje, mogu uočiti na spektru PAMPS-a. Trake u opsegu od $940-1050\text{ cm}^{-1}$ uočljive na spektru PAMPS-a odgovaraju asimetričnim i simetričnim vibracijama istezanja $S=O$ grupa⁵. Traka oko 1635 cm^{-1} je amidna traka koja potiče od $-CONH-$ vibracija istezanja. Na spektrima P(MAA-co-AMPS) hidrogelova intenzitet $-CH-$, $S=O$ i $C=O$ traka raste sa porastom udela AMPS-a u hidrogelu. Karakteristične trake MAA i AMPS-a su vidljive i na spektrima kopolimernih hidrogelova P(MAA-co-AMPS), što potvrđuje kopolimerizaciju između metakrilne kiseline i AMPS-a.



Slika 1. FTIR spektri hidrogelova: a) PMAA, b) P(MAA-co-AMPS) 75/25, c) P(MAA-co-AMPS) 50/50, d) P(MAA-co-AMPS) 25/75, e) PAMPS.

Na slici 2. su prikazane zavisnosti stepena bubrenja hidrogelova u vodi od vremena pri različitim odnosima monomera (AMPS) u hidrogelu.



Slika 2. Kinetika bubrenja PMAA, PAMPS i P(MAA-co-AMPS) hidrogelova

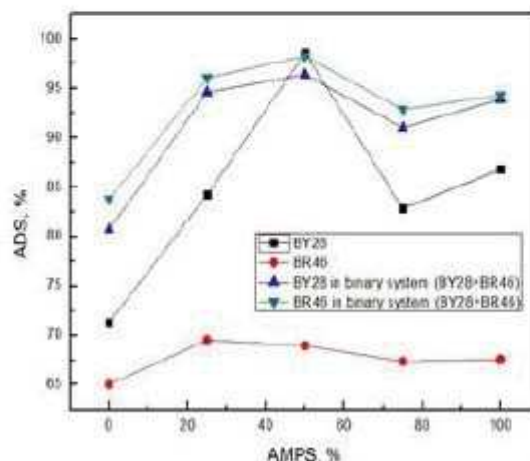
Na osnovu rezultata prikazanih na slici 2. može se uočiti porast stepena bubrenja sa porastom udela AMPS-a u hidrogelu na sobnoj temperaturi, kao što je i očekivano. Povećanje stepena bubrenja se može objasniti disocijacijom AMPS kao jake kiseline i elektrostatičkim odbijanjem što povećava hidrofilnost gelova i interakcije polimer-voda. Uspostavljanje vodoničnih veza između funkcionalnih grupa polimera i vode umesto između funkcionalnih grupa polimera ($-SO_3H$ i $-CONH_2$) je verovatnije sa porastom sadržaja AMPS. Porast hidrofilnosti dovodi do širenja polimerne mreže i veće pokretljivosti polimernih lanaca, samim tim i do povećanja stepena bubrenja⁶. U tabeli 1. su prikazane vrednosti kinetičkih parametara bubrenja pri različitim udelima AMPS u hidrogelu.

Tabela 1. Ispitivanje uticaja kinetičkih parametara na mehanizam transporta tečnosti u hidrogel.

Udeo AMPS u hidrogelu, %	k	n
0	0,00481	1,32
25	0,00926	1,23
50	0,02452	0,92
75	0,03498	0,90
100	0,128	0,62

Na osnovu vrednosti difuzionog eksponenta n može se odrediti mehanizam transporta tečnosti u hidrogel, odnosno da li je u procesu bubrenja dominantna difuzija po Fikovom zakonu ili relaksacija polimernih lanaca. Kada se vrednosti difuzionog eksponenta n kreću oko 1,0 to ukazuje da na bubrenje ispitivanih hidrogelova istovremeno utiče i difuzija i relaksacija polimernih lanaca, dok kod vrednosti difuzionog eksponenta n koje su manje od 0,5 utiče samo difuzija. Primećeno je za sve sintetisane hidrogelove da su vrednosti difuzionog eksponenta n veće od 0,5, što ukazuje da na bubrenje ispitivanih hidrogelova istovremeno utiče i difuzija i relaksacija polimernih lanaca.

Na slici 3. je prikazan uticaj sastava hidrogela na sorpciju BY 28 i BR 46 boja u pojedinačnom i binarnom sistemu na sobnoj temperature.



Slika 3. Uticaj sastava hidrogelova na stepen adsorpcije boja BY 28, BR 46 i BY28 i BR 46 u binarnom sistemu. Početna koncentracija boja je 0.01 g/dm^3 , pH 6.

Stepen sorpcije boja je znatno viši u binarnom sistemu nego pojedinačnom, što ukazuje da dolazi do sinergističkog efekta. Optimalan odnos monomera u kopolimeru pri kom je najviši stepen sorpcije boja je MAA/AMPS 50/50. Dobijeni rezultati ukazuju da uvođenjem dodatnih anjonskih grupa u sistem, dolazi do poboljšanja početnog hidrogela (PMAA, odnosno PAMPS) i povećanog stepena sorpcije boje.

U pojedinačnom sistemu je veći afinitet ka sorpciji BY 28, dok je u binarnom sistemu sorpcija boje BR 46 neznatno veća od sorpcije boje BY 28 na sintetisanim hidrogelovima. Ovaj rezultat ukazuje da se u binarnom i pojedinačnom sistemu odigravaju različiti mehanizmi sorpcije boja. Maksimalni stepen sorpcije BY 28 i BR 46 boje je u binarnom sistemu na hidrogelu P(MAA-co-AMPS) 50/50 i iznosi 96,4% i 98,3%, pojedinačno.

U tabeli 2. prikazan je uticaj udela AMPS u hidrogelovima na stepen desorpcije boja BY 28 i BR 46 u pojedinačnom i u binarnom sistemu.

Tabela 2. Ispitivanje desorpcije boja BY 28 i BR 46 u pojedinačnom i binarnom sistemu pri različitim udelima AMPS u hidrogelu.

Udeo AMPS u hidrogelu, %	D, %			
	BY28	BR46	BY 28, binarni sistem	BR 46, binarni sistem
0	49,8	24,8	40,8	19,3
25	84,5	51,4	59,7	64,4
50	89,0	87,4	84,4	73,7
75	89,3	100	100	100
100	95,8	100	100	100