

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA POLI(AKRILNE KISELINE)*

Mitić Marijana¹, Vladimir Milojević², Ljubiša Nikolić¹, Vesna Nikolić¹

¹ Tehnološki fakultet, Leskovac, Univerzitet u Nišu, Srbija

² Henkel Srbija DOO Beograd, Srbija

U ovom radu prikazan je postupak sinteze poli(akrilne kiseline) pomoću četiri različita inicijatorska sistema: I) kalijum-persulfat, II) kalijum-persulfat/natrijum-pirosulfat/bakar-sulfat, III) gvožđe(II)-sulfat/vodonik-peroksid i IV) kalijum-persulfat/gvožđe(II)-sulfat. Karakterizacija dobijenih polimera izvršena je metodom HPLC i GPC, a kinetička analiza sinteze polimera pomoću FTIR. Rezultati analiza pokazuju da količine rezidualnih monomera zavise od tipa i količine inicijatora i najmanje su kod uzoraka I i IV serije inicijatora. Vrednosti srednjobrojčane molske mase \bar{M}_n sintetisane poli(akrilne kiseline) nalaze se u opsegu od $3,99 \cdot 10^3$ do $1,68 \cdot 10^5$ g/mol. Rezultati pokazuju da se sa povećanjem količine inicijatora u sistemu smanjuje vrednost \bar{M}_n za sve inicijatorske sisteme osim za sistem II kod koga skoro da nema uticaja. Kod svih inicijatorskih sistema dolazi do širenja raspodele molskih masa sa povećanjem količine inicijatora u reakcionoj smeši, osim kod sistema II.

Ključne reči: poli(akrilna kiselina), HPLC, GPC, FTIR.

UVOD

Poli(akrilna kiselina) (PAA) je polimerizacioni proizvod akrilne kiseline. Proizvodi se radikalnom polimerizacijom akrilne kiseline u vodenom rastvoru, ređe u suspenziji i masi. Kontrolom uslova polimerizacije menja se brzina reakcije, koja je najmanja pri pH 6-7, i svojstva proizvoda.

Poli(akrilna kiselina) ima mnogobrojnu primenu. Najčešća primena poli(akrilne kiseline) je u svojstvu flokulanta i emulgatora. PAA povećava viskoznost vodenog

* Rad saopšten na IX Simpozijumu "Savremene tehnologije i privredni razvoj", Leskovac, 21. i 22. oktobar 2011. godine

Adresa autora: Ljubiša Nikolić, Tehnološki fakultet, Bulevar oslobođenja 124,
16000 Leskovac, Srbija
E-mail: nljubisa@yahoo.com

rastvora pa se ona koristi kao regulator viskoznosti koristi u industriji papira, tekstilnoj industriji i pri dobijanju nafte i plina. Koristi se i kao sredstvo za dispergovanje pigmenta i pomoćno sredstvo za obradu površine vlakana i papira. Prostorno umreženi kopolimeri akrilne kiseline upotrebljavaju se kao jonski izmenjivači. Kao komonomer nalazi se u malim količinama u sastavu nekih elastomera i organskog stakla. Hidrogelovi PAA i poli(vinilsulfonske kiseline) imaju primenu kao biomaterijali u području biosenzora i aktivatora [1]. Takođe hidrogelovi poli(akrilne kiseline) se koriste pri dobijanju proizvoda lične higijene, membrana za hemodijalizu i ultrafiltraciju. Postoji mogućnost korišćenja hidrogelova PAA u dermatologiji kao adheziva, kao površinska zaštitna sredstva u stomatologiji, za sintezu materijala od kojih se izrađuju meka kontaktna sočiva [2 - 4]. U industriji deterdženata PAA se koristi kao dispergujući agens koji ima ulogu da spreči ponovno taloženje nečistoća na tkaninu u toku pranja.

EKSPERIMENTALNI DEO

Reagensi:

1. Bakar(II)-sulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99%, Zorka Šabac.
2. Vodonik-peroksid, H_2O_2 , 30%, Zorka Pharma Šabac.
3. Kalijum-persulfat, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 99%, Riedel-de Haën, Seelze, Germany.
4. Natrijum-pirosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 98%, Fluka AG Buchsg.
5. Gvožđe(II)-sulfat heptahidrat, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99,5%, Zdravlje Leskovac.
6. Akrilna kiselina, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, 98%, Fluka AG Buchsg.

Postupci sinteze:

Za sintezu poli(akrilne kiseline) korišćene su četiri vrste inicijatorskih sistema u različitim masenim udelima. Rekcioni smešu čine 3 cm^3 akrilne kiseline i 7 cm^3 vode i inicijatori čije su mase i sastav prikazani u tabeli 1. Temperatura sinteze prve serije je $80 \text{ }^\circ\text{C}$, a ostalih serija je $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 1. Mase i vrste inicijatora korišćenih u polimerizaciji uzoraka akrilne kiseline

Br.	Inicijatori, mg	1	2	3	4	5
I	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	9,9	22,2	41,7	61,1	83
II	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	7,6	14,7	21,1	28,8	35,8
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	8,2	11,7	16	20	25,3
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4	8,4	6,3	6,5	4,5
III	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	11,5	20,3	42,6	60,3	81,4
	H_2O_2 (3%)					
IV	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	12	21,5	41	60	80,3
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	16,9	20,2	41	61,5	81,8

Analitičke metode:

Infracrvena spektroskopija sa furijeovom transformacijom (FTIR). FTIR spektri reakcione smeše snimani su na FTIR spektrofotometru Bomem Hartmann & Braun

MB-series. Za određivanje kinetike polimerizacije pomoću FTIR metode korišćena je reakciona smeša od 2 cm³ akrilne kiseline, 1 cm³ vode i 10 mg inicijatora, K₂S₂O₈. Između dve prazne KBr pločice nanešen je tanak sloj homogene reakcione smeše i vršeno termostatiranje u toku snimanja na 70 i 80 °C ± 1 °C.

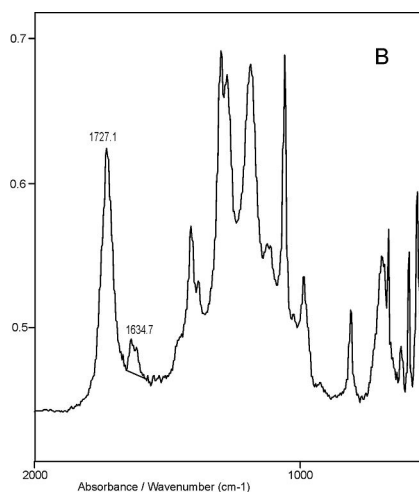
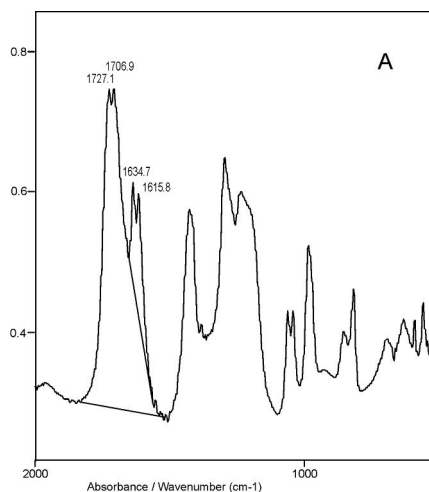
Tečna hromatografija pod visokim pritiskom (HPLC). Ovom metodom određene su zaostale količine monomera u polimeru. Za analizu je korišćen 0,1 g poli(akrilne kiseline) koji je ekstrahovan sa 5 cm³ hloroforma. Snimanja su vršena na uređaju Agilent 1100 Series. Detektor: DAD 1200 Series na 205 nm; kolona: ZORBAX Eclipse XDB-CN, 4,6 × 250 mm, 5 μm; eluent: acetonitril/redestilovana voda 70/30 v/v; temperatura: 25 °C, injektirana zapremina: 10 μl, protok eluenta: 1 cm³ / min.

Gel – permeabilna hromatografija (GPC). Za analizu je korišćeno 0,03 - 0,04 g gela poli(akrilne kiseline) koncentracije 30 % m/v koji je rastvoren u 5 cm³ vode. Kao standardni rastvori za kalibraciju korišćeni su uzorci vodenih rastvora poli(stirensulfonata) u obliku natrijumove soli veoma uskih raspodela molekulskih masa i to: M_n = 12523 g/mol, Q = 1,12 (Q - indeks polidisperznosti); M_n = 63158 g/mol (Q = 1,25); M_n = 640870 g/mol (Q = 1,3), Xerox corporation XRCC. Snimanja su vršena na uređaju HPLC - GPC Agilent 1100 Series. Detektor: RID 1200 Series; kolona: ZORBAX – BIMODAL - S, 250 × 6,2 mm, 5μm; eluent: voda; protok: 1 cm³/min; temperatura: 25°C, injektirana zapremina: 10 μl.

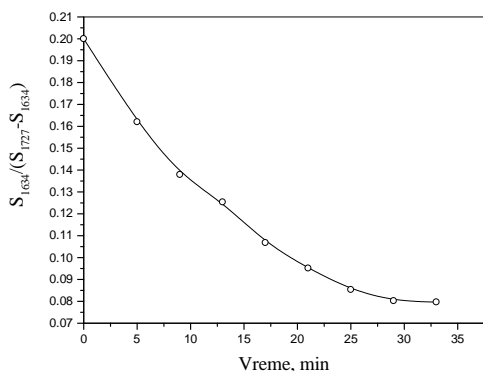
REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 prikazani su FTIR spektri reakcione smeše koja se sastoji od akrilne kiseline, vode i K₂S₂O₈. Obeleženi pik na slici 1A je zajednički za valencione vibracije C=O (1727,1 cm⁻¹) i za C=C (1634,7 cm⁻¹), dok je na FTIR spektru na slici 1B obeleženi pik samo od valencionih vibracija C=C (1634,7 cm⁻¹). Površine tih pikova su proporcionalne količini veza od čijih vibracija potiču. Površina pika koji potiče od C=O grupe (S₁₇₂₇) praktično se ne menja u toku reakcije ako se ne promeni koncentracija akrilne kiseline u sistemu za merenje, dok se površina pika koji potiče od C=C veza (S₁₆₃₄) smanjuje sa odvijanjem reakcije polimerizacije. Da bi se eliminisala mogućnost uticaja promene koncentracije akrilne kiseline između pločica od isparavanja određivana je vrednost normalizovane površine pikova kao [S₁₆₃₄/(S₁₇₂₇ - S₁₆₃₄)], koja je proporcionalna količini dvostrukih veza akrilne kiseline u reakcionoj smeši, u funkciji od vremena (slika 2). Ovi podaci su korišćeni za proračun brzine polimerizacije diferencijalnom metodom (slika 3) prema jednačini 1. Kinetički parametri iz FTIR podataka prikazani su u tabeli 2. Red reakcije polimerizacije u odnosu na koncentraciju monomera je blizak jedinici za obe temperature: n = 0,947 i n = 0,963, dok je koeficijent linearne korelacije R blizak jedinici.

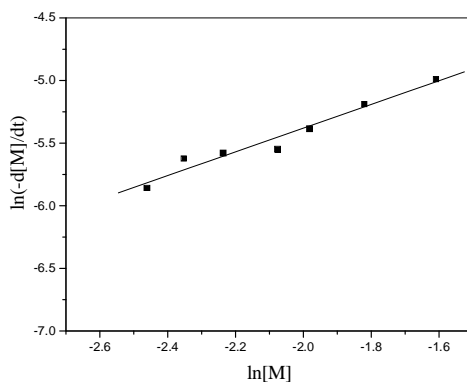
$$\ln\left(-\frac{d[M]}{dt}\right) = \ln k + n \cdot \ln[M] \quad (1)$$



Slika 1. Određivanje površine pika na FTIR spektru, A) početak i B) kraj poimerizacije



Slika 2. Zavisnost normalizovane površine pika na 1634 cm⁻¹ u zavisnosti od vremena trajanja reakcije polimerizacije (inicijator K₂S₂O₈, temperatura reakcije 70 °C)



Slika 3. Određivanje kinetičkih parametara za reakciju polimerizacije diferencijalnom metodom (inicijator K₂S₂O₈, temperatura reakcije 70 °C)

Tabela 2. Kinetički parametri dobijeni analizom FTIR spektara

Temperatura, °C	ln k	k, s ⁻¹	n	R
70	-3,4864	0,51·10 ⁻³	0,947	0,979
80	-2,2116	1,825·10 ⁻³	0,963	0,966

Koristeći vrednosti konstante brzine k na dve različite temperature prema Arrhenius-ovom izrazu izračunate su energija aktivacije i predeksponencijalni faktor za reakciju propagacije polimerizacije akrilne kiseline u vodenom rastvoru:

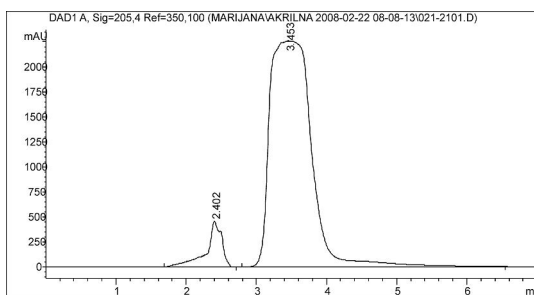
$$E_a = 128340 \text{ J/mol i } A = 1,79 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}.$$

HPLC je primenjena za detekciju i određivanje zaostalih količina monomera u uzorcima polimera. Retenciono vreme akrilne kiseline je 2,4 minuta. Za različite koncentracije uzoraka monomera (akrilne kiseline) u opsegu od 0,017 mg/cm³ do 0,854 mg/cm³ određivane su površine pikova. Postoji linearna zavisnost između površine pika i koncentracije monomera do koncentracije monomera 0,35 mg/dm³ kada je površina pika 12000 mAU·s a iznad ove koncentracije monomera zavisnost je nelinearna. Za linearni deo zavisnosti površine pika od koncentracije monomera važi relacija:

$$C = \frac{A + 7,374}{35211,8} \quad (2)$$

gde je: C [mg/cm³] - koncentracija akrilne kiseline i A [mAU·s] - površina pika na R_t = 2,4 min. Granica detekcije akrilne kiseline u rastvoru ovom metodom je 1μg/cm³.

Na slici 4 je prikazan HPLC hromatogram hloroformskog ekstrakta uzorka poli(akrilne kiseline). Na slici se zapaža da nema preklapanja pika koji potiče od akrilne kiseline sa pikom koji potiče od hloroforma (R_t = 3,453).



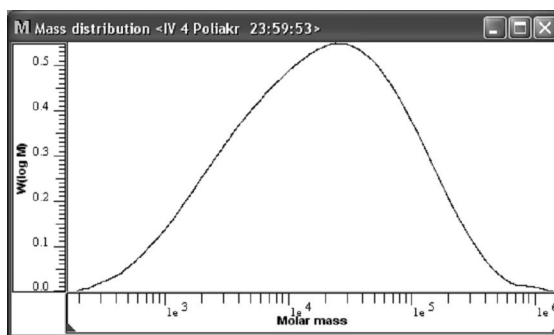
Slika 4. HPLC hromatogram hloroformskog ekstrakta uzorka poli(akrilne kiseline)

U tabeli 3 prikazane su zaostale količine nepolimerizovanog monomera akrilne kiseline u uzorcima poli(akrilne kiseline). Najmanje količine nepolimerizovanog monomera prisutne su u uzorcima prve i četvrte serije koji su sintetisani sa inicijatorom kalijum-persulfatom i sistemom inicijatora kalijum-persulfat i gvožđe(II)-sulfat heptahidrat i smanjuju se sa povećanjem količine inicijatorskih sistema. Takođe je i polimerizacija uzoraka II serije bila uspešna sa većim količinama inicijatora i najmanja količina nepolimerizovanog monomera je dobijena iz ove serije uzoraka i ona iznosi 0,294 mg/g. Najveće zaostale količine monomera prisutne su u uzorcima treće serije gde je za sintezu korišćen inicijatorski sistem gvožđe(II)-sulfat heptahidrat i 3%-tni vodonik-peroksid. Kod svih uzoraka se smanjuje količina nepolimerizovanog monomera sa povećanjem količine korišćenih inicijatora.

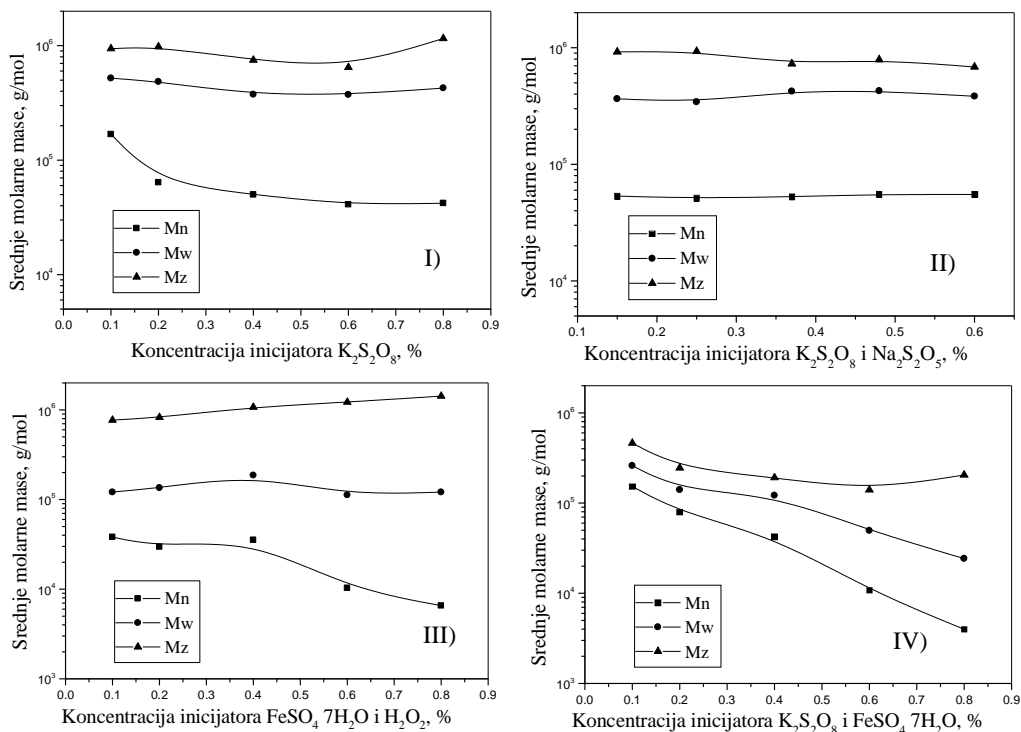
Tabela 3. Zaostale mase, m, nepolimerizovanog monomera akrilne kiseline u uzorcima poli(akrilne kiseline)

Uzorak	m, mg/g	Uzorak	m, mg/g	Uzorak	m, mg/g	Uzorak	m, mg/g
I ₁	8,974	II ₁	106,061	III ₁	562,249	IV ₁	4,034
I ₂	4,911	II ₂	105,556	III ₂	372,222	IV ₂	1,803
I ₃	3,278	II ₃	7,289	III ₃	356,590	IV ₃	1,304
I ₄	0,989	II ₄	0,551	III ₄	304,348	IV ₄	1,194
I ₅	0,350	II ₅	0,294	III ₅	228,261	IV ₅	0,670

Raspodela molskih masa poli(akrilne kiseline) i izračunavanja \overline{M}_n , \overline{M}_w i \overline{M}_z su urađena pomoću softvera Agilent ChemStation LC - GPC. Na slici 5 prikazana je raspodela molskih masa za uzorak IV 4, a na slikama 6 (I do IV) prikazane su promene \overline{M}_n , \overline{M}_w i \overline{M}_z sa povećanjem koncentracije inicijatora. Rezultati pokazuju da se sa povećanjem količine inicijatora u sistemu smanjuje vrednost \overline{M}_n za sve inicijatorske sisteme osim za sistem II ($K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_5$ i $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) kod koga skoro da nema uticaja. Kod ovog inicijatorskog sistema koncentracija inicijatora nema bitnog uticaja i na indeks polidisperznosti, dok kod svih ostalih dolazi do širenja raspodele molskih masa sa povećanjem količine inicijatora u reakcionoj smeši. Najuča raspodela molskih masa ($Q = 1,701$) je postignuta oksido-redukcionim sistemom iniciranja IV ($K_2S_2O_8$ i $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) i to najmanjom koncentracijom (oko 0,2 %). Pri tom je i vrednost za \overline{M}_n skoro najveća u sintetisanim uzorcima i iznosi $\overline{M}_n = 152700$ g/mol.

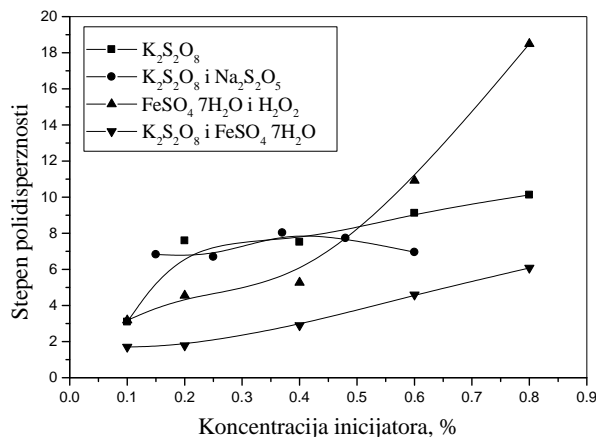


Slika 5. Raspodela molskih masa uzorka poli(akrilne kiseline) - diferencijalni prikaz (za uzorak IV 4)



Slika 6. Zavisnost srednjih molskih masa \overline{M}_n , \overline{M}_w i \overline{M}_z sintetisane poli(akrilne kiseline) od koncentracije primenjenog inicijatora $K_2S_2O_8$ (serija I), $K_2S_2O_8$ i $Na_2S_2O_5$ (serija II), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ i H_2O_2 (serija III) i $K_2S_2O_8$ i $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (serija IV)

Stepen polidisperznosti poli(akrilne kiseline) raste sa povećanjem koncentracije primenjenog inicijatora. Najbrži rast stepena polidisperznosti poliakrilne kiseline primećuje se kod uzoraka III serije gde je za iniciranje korišćen inicijatorski sistem koji se sastojao od gvožđe(II)-sulfata heptahidrata i 3 % vodonik-peroksida. Stepenn polidisperznosti se vrlo malo menja sa povećanjem koncentracije primenjenog inicijatora kod uzoraka II serije gde je za iniciranje korišćen inicijatorski sistem koji se sastojao od kalijum-persulfata, natrijum-pirosulfata i bakar(II)-sulfata.



Slika 7. Zavisnost stepena polidisperznosti sintetisane poli(akrilne kiseline) od koncentracije primenjenog inicijatora

ZAKLJUČAK

Razvijena je metoda za određivanje kinetike polimerizacije poli(akrilne kiseline) pomoću FTIR spektara praćenjem površine pika za C=C (1634 cm^{-1}). Normalizovana površina pikova u odnosu na C=O (1727 cm^{-1}) $[S_{1634}/(S_{1727} - S_{1634})]$ je korišćena za proračun brzine polimerizacije diferencijalnom metodom i dobijena je brojna vrednost reda reakcije polimerizacije u odnosu na koncentraciju monomera $n = 1$, a iz Arrhenius-ovog izraza izračunate su vrednosti za energiju aktivacije $E_a = 128340\text{ J/mol}$ i predeksponencijalni faktor $A = 1,79 \cdot 10^{16}\text{ s}^{-1}$.

Najmanje količine nepolimerizovanog monomera prisutne su u uzorcima prve i četvrte serije koji su sintetisani sa inicijatorom kalijum-persulfatom i sistemom inicijatora kalijum-persulfat i gvožđe(II)-sulfat heptahidrat i smanjuju se sa povećanjem količine inicijatorskih sistema. Takođe je i polimerizacija uzoraka II serije ($K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_5$ i $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) bila uspešna sa većim količinama inicijatora i najmanja količina nepolimerizovanog monomera je dobijena iz ove serije uzoraka i ona iznosi $0,294\text{ mg/g}$. Najveće zaostale količine monomera prisutne su u uzorcima treće serije koji su polimerizovali pomoću $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ i H_2O_2 .

Rezultati su pokazali da se sa povećanjem količine inicijatora u sistemu smanjuje vrednost \overline{M}_n za sve inicijatorske sisteme osim za sistem II ($K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_5$ i $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) kod koga skoro da nema uticaja. Kod svih inicijatorskih sistema dolazi do širenja raspodele molskih masa sa povećanjem količine inicijatora u reakcionoj smeši, osim kod sistema II ($K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_5$ i $CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

Zahvalnica

Rad je urađen u okviru projekta TR-33034 koji finansira Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije.

LITERATURA

- [1]. H. Kim, S. J. Park, S. I. Kim, N. G. Kim, S. J. Kim, *Synthetic metals*, 155 (2005) 674-676
- [2]. Y. Onuki, M. Nishikawa, M. Morishita, K. Takayama, *International Journal of Pharmaceutics* 349 (2008) 47-52
- [3]. Z. Lana, J. Wu, J. Lin, M. Huanga, S. Yin, T. Sato, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6673-6678
- [4]. D. Craig, S. Tamburic, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 44 (1997) 61-70

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(ACRYLIC ACID)

(Original scientific paper)

Mitić Marijana¹, Vladimir Milojević², Ljubiša Nikolić¹, Vesna Nikolić¹

¹ Faculty of Technology, Leskovac, University of Nis, Serbia

² Henkel Serbia, DOO Belgrade, Serbia

In this paper, poly(acrylic acid) was synthesized using four different initiator systems: I) potassium persulfate, II) potassium persulfate/sodium metabisulfite/copper sulfate, III) iron(II) sulfate/hydrogen peroxide and IV) potassium persulfate/iron(II) sulfate. The analysis of the obtained polymers was performed by HPLC and GPC, and the kinetic analysis of the polymers synthesis by using FTIR. The results show that the amount of residual monomer depends on the type and amount of initiator and the lowest are in the samples of the first and fourth series of the initiator. The values of synthesized poly(acrylic acid) are in the range from $3,99 \cdot 10^3$ to $1,68 \cdot 10^5$ g/mol. The results show that a higher value of the initiator concentration in the system reduces \bar{M}_n for all initiator systems except for system II in which there was almost no impact. In all initiator systems, there was a spread of molecular weight distribution with increasing amounts of initiator in the reaction mixture, except for system II.

Key words: poly(acrylic acid), HPLC, GPC, FTIR.

Primljen / Received: 16. maj 2011. godine

Prihvaćen / Accepted: 16. jun 2011. godine