

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Vesna V. Panić

**SINTEZA I SVOJSTVA HIDROGELOVA  
NA BAZI METAKRILNE KISELINE  
MODIFIKOVANIH ZEOLITIMA**

doktorska disertacija

Beograd, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Vesna V. Panić

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF  
METHACRYLIC ACID BASED  
HYDROGELS MODIFIED WITH  
ZEOLITES**

Doctoral Disertation

Belgrade 2012.

Mentor:

---

Docent, dr Sava Veličković, BU TMF

Članovi komisije:

---

Red. prof., dr Katarina Jeremić, BU TMF

---

Docent, dr Melina Kalagasidis Krušić , BU TMF

---

Viši naučni saradnik, dr Aleksandar Grujić , BU IHTM

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

*Zahvaljujem se docentu dr Savi Veličkoviću na podršci, korisnim savetima i sugestijama u svim fazama izrade ove disertacije i celokupnom doprinosu mom radu.*

*Neizmerno hvala i prof. dr Katarini Jeremić, docentu Melini Kalagasidis-Krušić i dr Aeksandru Grujiću za ogromno i nesebično zalaganje tokom izrade ove doktorske disertacije koje je omogućilo da disertacija poprimi konačan oblik.*

*Zahvalnost dugujem i kolegama i diplomcima koji su mi pomagali tokom izrade.*

*Najveću zahvalnost dugujem onima koji sve vreme stoje uz mene – mojim prijateljima, roditeljima i porodici.*

*Posebnu zahvalnost dugujem mom suprugu Milošu i sinu Luki čiji osmesi ulepšavaju svaki moj dan.*

# ***Sinteza i svojstva hidrogelova na bazi metakrilne kiseline modifikovanih zeolitima***

## **REZIME**

U prvom delu ovog rada sintetisani su hidrogelovi na bazi delimično i potpuno neutralisane metakrilne kiseline, radikalnom polimerizacijom i umrežavanjem na 80 °C, konvencionalno i pod dejstvom mikrotalasnog polja. Primenom ova dva načina sinteze i variranjem eksperimentalnih parametara, sintetisani su makroporozni materijali sa veoma različitim karakteristikama, morfologijom, osnovnim strukturnim parametrima, mehaničkim svojstvima i ponašanjem pri bubrenju, što je pokazano njihovim karakterisanjem primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), dinamičko-mehaničke analize (DMA) i praćenjem kinetike bubrenja.

Nakon analize i optimizacije dobijenih rezultata, konvencionalnom radikalnom polimerizacijom su sintetisani kompozitni hidrogelovi na bazi PMAA matrice sa stepenom neutralizacije monomera od 80% i neorganskih punila, tipa zeolita A i ZSM-5 u koncentracijama 10-30 mas%. Karakterisanje dobijenih kompozita izvršeno je FTIR, DMA i termogravimetrijskom analizom (TGA), SEM mikroskopijom i praćenjem ponašanja pri bubrenju i dehidraciji pod uticajem različitih eksperimentalnih uslova: pH medijuma, temperature, dejstva ultrazvučnog i mikrotalasnog polja. Utvrđeno je da je zeolit ravnomerno raspoređen u PMAA matrici, kao i da su ostvarene interakcije fizičke, najverovatnije vodonične veze. Utvrđeno je i da su sintetisani kompoziti boljih mehaničkih svojstava, bržeg odziva i veće termičke stabilnosti, pH-osetljivi, dok su u ispitivanom temperaturnom opsegu potpuno neosetljivi na promenu temperature ukoliko nisu izloženi dejstvu utrazvučnog ili mikrotalasnog polja.

Ispitana je mogućnost uklanjanja katjonske boje basic yellow 28 (BY28) sorpcijom iz vodenih rastvora na sintetisanim hidrogelovima, kao i uticaj stepena neutralizacije monomera, prisustva, vrste i koncentracije zeolita u kompozitnim hidrogelovima na uspešnost uklanjanja navedene boje, pod različitim eksperimentalnim uslovima, kao i kinetika sorpcije i adsorpcione izoterme. Pokazano je da su sintetisani materijali pogodni za uklanjanje BY28 i da su uspešnost i tok procesa sorpcije uslovljeni vrstom sorbenta i primenjenim uslovima.

**Ključne reči:** metakrilna kiselina, zeoliti, kompoziti, bubrenje hidrogelova, ultrazvučno polje, mikrotalasno polje, sorpcija

**Naučna oblast:** Hemija i hemijska tehnologija

**Uža naučna oblast:** Hemijska tehnologija

**UDK broj:**

## ***Synthesis and properties of methacrylic acid based hydrogels modified with zeolites***

### **ABSTRACT**

In the first part of this work hydrogels based on partially and completely neutralized methacrylic acid were synthesized by free-radical polymerization and crosslinking at 80 °C, conventionally and in microwave field. By using these two methods of synthesis and by varying the experimental parameters, macroporous materials with very different characteristics, morphology, the basic structural parameters, mechanical properties and swelling behavior, were synthesized as demonstrated by characterizing them using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Dynamic-mechanical analysis (DMA) and by monitoring the kinetics of swelling.

After analysis and optimization of the obtained results composite hydrogels based on PMAA matrix with the neutralization degree of monomer of 80% and inorganic fillers, of zeolite A and ZSM-5 type at concentrations of 10-30 wt% were synthesized conventionally. The characterization of the obtained composites was performed by FTIR, thermogravimetric (TGA) and DMA analysis, SEM microscopy and by monitoring the swelling behavior and dehydration at different solution pH, temperature and under effects of ultrasonic and microwave fields. It is found that the zeolite particles are distributed uniformly in the PMAA matrix and that the established interactions are physical, probably hydrogen bonds. It is also found that the composites with better mechanical properties and higher thermal stability, sensitive to change of solution pH, while completely insensitive to temperature changes in the investigated temperature range unless they are exposed to ultrasound or microwave field, were synthesized.

The possibility of removing of the cationic dye basic yellow 28 (BY28) from wastewater by sorption onto synthesized hydrogels, and the effect of the monomer neutralization degree, presence, type and concentration of zeolite in the hydrogels, on the efficiency of the removal of BY28 under different experimental conditions, were investigated, as well as sorption kinetics and isotherms. It is shown that the synthesized materials are suitable for the removal of BY28 and that the efficiency and progress of sorption process is affected by the type of the sorbent and the conditions applied.

**Keywords:** methacrylic acid, zeolites, composites, swelling of the hydrogels, ultrasonic field, microwave field, sorption

**Scientific field:** Chemistry and Chemical Technology

**Field of Academic Expertise:** Chemical Technology

**UDK Number:**

# SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

## I Skraćenice

AIBN	Azobisisobutironitril
BET	Brunauer, Emmett i Teller-ova teorija
BY28	Katjonska tekstilna boja Basic Yellow 28
DMA	Dinamičko-mehanička analiza
DR	Dubinín-Raduškevič-eva adsorpciona izoterma
DSC	Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
DTA	Diferencijalna termička analiza
DTG	Diferencijalna termogravimetrijska analiza
EGDM	Etilenglikoldimetakrilat
FTIR	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom
HA	Hidroksiapatit
IPN	Interpenetrirajuća polimerna mreža
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Kalijum persulfat
KBr	Kalijum bromid
MAA	Metakrilna kiselina
MBA	N,N'-metilenbisakrilamid
MMA	Metilmetakrilat
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Natrijum karbonat
NaHCO <sub>3</sub>	Natrijum hidrogen karbonat
NaOH	Natrijum hidroksid
PAA	Poli(akrilna kiselina)
PAAm	Poli(akrilamid)
PANI	Poli(anilin)
PDMS	Poli(dimetilsiloksan)
PEO	Poli(etilen-oksidi)
PFu	Poli(furan)

PHEMA	Poli(2-hidroksietil-metakrilat)
PLA	Poli(mlečna kiselina)
PMAA	Poli(metakrilna kiselina)
PMMA	Poli(metilmetakrilat)
DMAEMA	N,N-dimetil-aminoetilmetakrilat
PVA	Poli(vinilalkohol)
PVE	Poli(vinil-etar)
PVF	Poli(vinilidenfluorid)
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija
semi-IPN	Semi-Interpenetrirajuća polimerna mreža
SGF	Simulirana želudačna tečnost
SIF	Simulirani uslovi u tankom crevu
TGA	Termogravimetrijska analiza
Tris	Tris(hidroksimetil)aminometan (HOCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>
TVA	Termička analiza isparljivihkomponenti
UV	Ultraljubičasta spektroskopija
UV-Vis	Ultraljubičasta/vidljiva spektroskopija
VA-044	2,2'-azobis-[2-(2-imidazolin-2-il)propan]dihidrohlorid
ZSM-5	Zeolit Socony Mobil– 5
α- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α- aluminijum oksid

## II Simboli

$a$	Eksperimentalno određena vrednost eksponenta u jednačini $G'_{red} = G'_p v_{2,s}^a$
B	Temkinova konstanta povezana sa toplotom adsorpcije $(B = -\frac{RT}{\Delta H})$
$C_0$	Početna koncentracija sorbata u rastvoru
$C_e$	Ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru
-CH <sub>3</sub>	Metil grupa
$C_{in}$	Koncentracija inicijatora
$C_{MAA}$	Koncentracija metakrilne kiseline



$C_{MBA}$	Koncentracija N,N'-metilenbisakrilamida
$C_n$	Flory-jev karakteristični udeo
$-COO^-$	Karboksilatni anjon
$-COOH$	Karboksilna grupa
$C_s$	Masa uklonjene boje po $dm^{-3}$ rastvora u ravnoteži ( $mg\ dm^{-3}$ )
def.	Deformacija na smicanje (%)
$E_a$	Energija aktivacije ( $kJ\ mol^{-1}$ )
$E_{a,\alpha}$	Energija aktivacije za dati stepen konverzije $\alpha$ ( $kJ\ mol^{-1}$ )
F1	Model reakcije prvog reda
$f(\alpha)$	Diferencijalni oblik kinetičkog modela
$g(\alpha)$	Integralni oblik kinetičkog modela
G	Udeo gel faze (%)
$G'$	Modul sačuvane energije (Pa)
$G''$	Modul izgubljene energije (Pa)
$G'_p$	Modul sačuvane energije u oblasti platoa (Pa)
$G'_{red}$	Redukovani modul sačuvane energije (Pa)
$G'_{red,teor}$	Teorijski redukovani modul sačuvane energije za $a=-1/3$ (Pa)
I	Intenziteta piksela kanala zelene boje
$I_{sr}$	Srednja vrednost intenziteta piksela kanala zelene boje
$K_0$	Temkinova konstanta
$K_d$	Koeficijent raspodele
$K_F$	Freundlich-ova konstanta ( $(mg\ g^{-1})(dm^3\ mg^{-1})^{1/n}$ )
$k_f$	Konstanta brzine pseudo prvog reda ( $min^{-1}$ )
$k_{id}$	Konstanta brzine unutarčestične difuzije ( $mg\ g^{-1}\ min^{-0.5}$ )
$K_L$	Langmuir-ov koeficijent sorpcije ( $dm^3\ g^{-1}$ )
$k_s$	Konstanta brzine reakcije pseudo-drugog reda ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )
$l$	Dužina C-C veze ( $1.54 \times 10^{-10}$ nm)
$m_\infty$	Masa medijuma apsorbovana u ravnotežno nabubrelom stanju
$M_c$	Srednja molarna masa između dve susedne tačke umreženja ( $g\ mol^{-1}$ )

$M_{c,s}$	Stehiometrijska srednja molarna masa između dve susedne tačke umreženja ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$M_{c,teor}$	Srednja molarna masa između dve susedne tačke umreženja ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$m_{eq}$	Masa hidrogela nabubrelog do ravnoteže ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$M_{MAA}$	Molarna masa metakrilne kiseline ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$M_{MAA-Na}$	Molarna masa natrijum metakrilata ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$M_o$	Molarna masa osnovne jedinice polimernog lanca ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$M_r$	Molarna masa osnovne jedinice polimernog lanca ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$\alpha = kt^n$	Stepen konverzije, normalizovani stepen bubrenja
$n$	Eksponent u Peppas-ovoj jednačini koji opisuje mehanizam transporta penetranta i zavisi od oblika uzorka
$k$	Karakteristična konstanta hidrogela koja predstavlja konstantu brzine Peppas-ovog modela kinetike bubrenja ( $\text{min}^{-n}$ )
$n$	Freundlich-ov eksponent
$N_A$	Avogadrov broj ( $6.022 \times 10^{23}$ )
ND	Stepen neutralizacije monomera (%)
-OH	Hidroksilna grupa
<i>p.a.</i>	Pro analysi
$pK_a$	Konstanta disocijacije kiseline
$pK_b$	Konstanta disocijacije baze
$q$	Gustina umreženja ( $\text{mol cm}^{-3}$ )
$q_e$	Ravnotežni sorpcioni kapacitet; masa vezanog sorbata po jedinici mase sorbenta ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_{e, exp}$	Eksperimentalni ravnotežni sorpcioni kapacitet ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_m$	Maksimalni sorpcioni kapacitet ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_t$	Sorpcioni kapacitet u vremenu $t$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$R$	Univerzalna gasna konstanta ( $8.34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
R2	Reakcija kontrolisana promenama na granici faza (površinsko skupljanje)
$R^2$	Koeficijent korelacije
R3	Reakcija kontrolisana promenama na granici faza

	(zapreminsko skupljanje)
$R_L$	Bezdimenzioni separacioni faktor
$SD = \frac{m_t - m_0}{m_0}$	Stepen bubrenja (g medijuma po g kserogela)
$m_t$	Masa nabubrelog hidrogela u vremenu t (g)
$m_0$	Masa suvog uzorka (kserogela) (g)
$SD_{eq}$	Ravnotežni stepen bubrenja
$SD_{in}$	Maksimalna vrednost stepena bubrenja u linearnom delu zavisnosti SD vs. t
t	Vreme
$t_{0.9}$	Vreme koje odgovara stepenu konverzije $\alpha=0.90$
$T_{10}$	Temperatura na kojoj je gubitak mase 10 mas% ( $^{\circ}C$ )
$T_{40}$	Temperatura na kojoj je gubitak mase 40 mas% ( $^{\circ}C$ )
$\tan\delta$	Tangens gubitaka
$T_g$	Temperatura ostakljivanja( $^{\circ}C$ )
$t_{in}$	Vreme koje odgovara dostizanju maksimalne vrednosti stepena bubrenja u linearnom delu zavisnosti SD vs. t
$T_{max}$	Temperatura kojoj odgovara maksimalna brzina degradacije ( $^{\circ}C$ )
$t_N$	Normalizovano vreme
U	Procenat uklonjene boje (%)
$V_e$	Broj elastično efektivnih lanaca totalno indukovanih u savršenu mrežu po jedinici zapremine( $cm^{-3}$ )
$V_{H_2O}$	Molarna zapremina vode ( $m^3 mol$ )
$v_{in}$	Početna brzina bubrenja ( $min^{-1}$ )
X	Molski odnos umreživača i monomera
$\alpha$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stepen dehidracije</li> <li>• Jelovič-eva početna brzina sorpcije (<math>mg g^{-1} min^{-1}</math>)</li> </ul>
$\beta$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dubinin-Raduškevič-ev parametar povezan sa srednjom vrednošću slobodne energije adsorpcije adsorbata iz beskonačne udaljenosti u rastvoru do površine adsorbenta (<math>E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}</math>)</li> <li>• Jelovič-ev parametar</li> </ul>

$\Delta G$	Promena slobodne Gibsove energije ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\Delta H$	Promena entalpije ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\Delta m$	Gubitak mase (%)
$\Delta S$	Promena entropije ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$\Delta\alpha$	Oblast primenljivosti Peppas-ovog kinetičkog modela
$\varepsilon$	Polani-jev potencijal
$\eta^*$	Viskoznost ( $\text{Pa s}$ )
$\lambda_{\text{max}}$	Talasna dužina koja odgovara maksimalnoj apsorpciji boje (nm)
$v_{2,s}$	Zapreminski udeo polimera u ravnotežno nabubreloom stanju
$\xi$	Veličina pora
$\rho_c$	Stepen umreženja
$\rho_{\text{Xg}}$	Gustina kserogela ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\sigma$	Suma kvadrata devijacije
$u$	Specifična zapremina kserogela ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
$\chi$	Flory-Huggins-ov parametar interakcija između rastvarača i polimera
$\omega$	Frekvencija, ugaona brzina ( $\text{Hz, rad s}^{-1}$ )

# SPISAK SLIKA I TABELA

## Spisak Slika

<i>Slika 1.1. Spoljašnji stimulansi koji utiču na bubrenje hidrogelova osetljivih na spoljnje stimulanse</i> .....	9
<i>Slika 1.2. Bubrenje pH osetljivih hidrogelova: a) anjonskih i b) katjonskih</i> .....	11
<i>Slika 1.3. Struktura poli(metakrilne kiseline)</i> .....	12
<i>Slika 1.4. Master krive teorijskih krivih konverzije</i> .....	20
<i>Slika 2.1. Sekundarne strukturne jedinice u kristalnoj rešetki zeolita</i> .....	30
<i>Slika 2.2. Struktura zeolita A</i> .....	34
<i>Slika 2.3. Struktura pentasila zeolita: a) gradivna jedinica pentasila, b) gradivne jedinice povezane u lanac, c) sloj kristalne rešetke i d) šematski prikaz pora zeolita ZSM-5</i> .....	35
<i>Slika 4.1. Strukturna formula metakrilne kiseline</i> .....	55
<i>Slika 4.2. Strukturna formula MBA</i> .....	55
<i>Slika 4.3. Strukturna formula VA-044</i> .....	56
<i>Slika 4.4. a) Kalup za termičku sintezu i b) Mikrotalasni reaktor: CEM Discovery</i> .....	59
<i>Slika 4.5. Optički mikroskop sa kamerom, LEICA DC 150</i> .....	60
<i>Slika 4.6. Strukturna formula boje BY28</i> .....	64
<i>Slika 4.7. Kalibraciona kriva za određivanje koncentracije boje BY28 u rastvoru na osnovu vrednosti apsorbance rastvora</i> .....	65
<i>Slika 5.1. FTIR spektri PMAA hidrogelova sa: a) 0 %ND, b) 40 %ND, c) 80 %ND i d) 40 mas% MAA</i> .....	70
<i>Slika 5.2. Krive bubrenja PMMA hidrogelova sintetisanih pri različitim stepenima neutralizacije MAA: (■) 0 % ND, (●) 20 % ND, (▲) 40 % ND, (▼) 60 % ND, (◆) 80 % ND i (◀) 100 % ND; mali dijagram: linearni deo prikazanih krivih bubrenja</i> .....	73
<i>Slika 5.3. Dijagram <math>\ln\alpha</math> vs. <math>\ln t</math> za bubrenje PMAA hidrogelova sintetisanih pri različitim stepenima neutralizacije MAA: (■) 0 % ND, (▲) 40% ND i (◆) 80 % ND</i> .....	73
<i>Slika 5.4. Krive bubrenja PMAA hidrogelova sa različitim sadržajem umreživača, predstavljenim preko X: (■) 0.0030, (●) 0.0040, (▲) 0.0050, (▼) 0.0060; mali dijagram: linearni deo prikazanih krivih bubrenja</i> .....	78

<b>Slika 5.5.</b> Dijagrami zavisnosti $\ln \alpha$ vs. $\ln t$ za PMAA hidrogelove sintetisane različitim sadržajem umreživača, predstavljenim preko X: (■) 0.0030, (●) 0.0040, (▲) 0.0050, (▼) 0.0060 .....	78
<b>Slika 5.6.</b> Krive bubrenja PMMA hidrogelova sintetisanih sa različitom koncentracijom MAA: (■) 20 mas%, (●) 30 mas% i (▲) 40 mas% MAA; mali dijagram: linearni deo prikazanih krivih bubrenja .....	81
<b>Slika 5.7.</b> Dijagrami zavisnosti $\ln \alpha$ vs. $\ln t$ za proces bubrenja PMAA hidrogelova sintetisanih sa različitom koncentracijom MAA: (■) 20 mas%, (●) 30 mas% i (▲) 40 mas% MAA .....	81
<b>Slika 5.8.</b> Krive bubrenja za PMAA hidrogelove sintetisane sa različitim koncentracijama inicijatora: (■) 0.060 mol%, (●) 0.080 mol%, (▲) 0.10 mol%; mali dijagram: linearni deo prikazanih krivih bubrenja .....	85
<b>Slika 5.9.</b> Dijagrami zavisnosti $\ln \alpha$ vs. $\ln t$ za PMMA hidrogelove sa različitim koncentracijama inicijatora: (■) 0.060 mol%, (●) 0.080 mol% i (▲) 0.10 mol% .....	85
<b>Slika 5.10.</b> SEM mikrografi PMAA hidrogelova sa a) 0 %ND i b) 80 %ND nabubrelih do ravnoteže u destilovanoj vodi na 25 °C .....	88
<b>Slika 5.11.</b> Opički mikrografi površine PMAA hidrogelova različitog sastava: a) PMAA/0/20/4.0/0.060, b) PMAA/40/20/4.0/0.060, c) PMAA/40/20/6.0/0.060 i d) PMAA/40/40/4.0/0.060, nabubrelih u vodi na 25 °C ('bar'1 mm) .....	89
<b>Slika 5.12.</b> Moduli (■) sačuvane ( $G'$ ) i (●) izgubljene energije ( $G''$ ) i (▲) viskoznost ( $\eta^*$ ) u funkciji deformacije na smicanje za hidrogel sa 40 %ND ( $\omega=6.28 \text{ rad s}^{-1}$ , $t=20 \text{ °C}$ ) .....	90
<b>Slika 5.13.</b> Zavisnosti modula a) $G'$ i b) $G''$ , c) $\tan \delta$ i d) $\eta^*$ od ugaone brzine pri različitim deformacijama: (■) 5 %, (●) 10 %, (▲) 15 % i (▼) 20 % za PMAA hidrogel sa 40 %ND .....	91
<b>Slika 5.14.</b> Moduli a) sačuvane i b) izgubljene energije i c) $\tan \delta$ u funkciji ugaone brzine za hidrogelove sa različitim stepenom neutralizacije MAA: (■) 0 % ND, (●) 20 % ND, (▲) 40 % ND, (▼) 60 % ND, (◆) 80 % ND .....	92
<b>Slika 5.15.</b> Moduli a) sačuvane i b) izgubljene energije i c) $\tan \delta$ u funkciji ugaone brzine za hidrogelove sintetisane sa različitim molskim udelom umreživača: (■) 0.0030, (●) 0.0040, (▲) 0.0050 i (▼) 0.0060 .....	96
<b>Slika 5.16.</b> Moduli a) sačuvane i b) izgubljene energije i c) $\tan \delta$ u funkciji ugaone brzine za hidrogelove sa različitim koncentracijama monomera: (■) 20 mas%, (●) 30 mas% i (▲) 40 mas% .....	98

<b>Slika 5.17.</b> Moduli a) sačuvane i b) izgubljene energije i c) $\tan\delta$ u funkciji ugaone brzine za hidrogelove sa različitim koncentracijama inicijatora: (■) 0.040 mol%, (●) 0.060 mol%, (▲) 0.080 mol% i (▼) 0.10 mol% .....	100
<b>Slika 6.1.</b> FTIR spektri a) PMAA/0 hidrogela, b) zeolita A i c) zeolita ZSM-5 .....	107
<b>Slika 6.2.</b> FTIR spektri a) PMAA/15A, b) PMAA/30A, c) PMAA/15Z i d) PMAA/30Z kompozita. Isprekidane linije označavaju trake koje odgovaraju PMAA/0 hidrogelu i zeolitima A i ZSM-5 .....	108
<b>Slika 6.3.</b> TGA (levo) i DSC (desno) krive za kompozitne PMAA hidrogelove punjene zeolitom a) A i b) ZSM-5, u koncentracijama od (---) 0 mas%, (---) 15 mas% i (---) 30 mas% (brzina grejanja 10 °Cmin <sup>-1</sup> ) .....	109
<b>Slika 6.4.</b> Šema termičke razgradnje PMAA po McNeill-u i primer aromatizacije .....	113
<b>Slika 6.5.</b> SEM mikrografi kompozitnih hidrogelova: a) PMAA/0, b) PMAA/15A, c) PMAA/30A, d) PMAA/15Z i e)PMAA/30Z, sa uvećanjem 150x (levo) i 1000x (desno) .....	114
<b>Slika 6.6.</b> Krive bubrenja kompozitnih hidrogelova: a) PMAA/zeolit A i b) PMAA/zeolit ZSM-5, sa različitim koncentracijama punila:(■) 0 mas%, (■) 10 mas%, (●) 15 mas%, (▲) 20 mas% i (▼) 30 mas%; mali dijagrami: linearni delovi prikazanih krivih bubrenja .....	117
<b>Slika 6.7.</b> Uticaj koncentracije zeolita (■) A i (●)ZSM-5 na ravnotežni stepen bubrenja u destilovanoj vodi na 25 °C .....	119
<b>Slika 6.8.</b> Dijagram $\ln\alpha$ vs. $\ln t$ za bubrenje a) PMAA/zeolit A i b) PMAA/zeolit ZSM-5 kompozita .....	119
<b>Slika 6.9.</b> Zavisnosti a) $\alpha$ vs. $t$ i b) $\alpha$ vs. $t_N$ za bubrenje (■) PMAA/0, (●) PMAA/15A, (▲) PMAA/30A, (▼) PMAA/15Zi (◆)PMAA/30Z hidrogelova u destilovanoj vodi na 25 °C .....	120
<b>Slika 6.10.</b> Zavisnosti $g(\alpha)$ vs. $t$ za predložene modele za opis kinetike bubrenja u destilovanoj vodi kompozita PMAA/30Z .....	121
<b>Slika 6.11.</b> Uticaj pH medijuma na ravnotežni stepen bubrenja kompozita: (■) PMAA/0, (●) PMAA/15A, (▲) PMAA/30A, (▼) PMAA/15Zi (◆)PMAA/30Z .....	123
<b>Slika 6.12.</b> Uticaj koncentracije a) zeolita A i b) zeolita ZSM-5 na ravnotežni stepen bubrenja kompozita PMAA/zeolit u puferima pH vrednosti: (■) 4, (●) 5, (▲) 6.4 i (▼) 7.4 .....	124
<b>Slika 6.13.</b> a) Izotermne krive bubrenja kompozita: (■) PMAA/0, (●) PMAA/15A, (▲) PMAA/30A, (▼) PMAA/15Z i (◆)PMAA/30Zu puferu pH vrednosti 6.4 (T=25°C) i b)	

<i>Izotermne krive bubrenja kompozita PMAA/zeolit u puferima pH vrednosti: (■) 4, (●) 5, (▲) 6.4 i (▼) 7.4</i> .....	125
<b>Slika 6.14.</b> <i>Zavisnost <math>\ln\alpha</math> vs. <math>\ln t</math> za kompozit PMAA/15A na ispitivanim pH: 4, 5, 6.4 i 7.4</i> .....	126
<b>Slika 6.15.</b> <i>Šematski prikaz bubrenja hidrogela u puferu</i> .....	128
<b>Slika 6.16.</b> <i>Zavisnosti a) <math>\alpha</math> vs. <math>t</math> i b) <math>\alpha</math> vs. <math>t_N</math> za kompozit PMAA/15A u puferima različitih pH vrednosti: (■) 4, (●) 5, (▲) 6.4 i (▼) 7.4</i> .....	129
<b>Slika 6.17.</b> <i>Zavisnosti <math>g(\alpha)</math> vs. <math>t</math> za kompozit PMAA/15A u acetatnom puferu pH vrednosti 4</i> .....	130
<b>Slika 6.18.</b> <i>Krive bubrenja a) PMAA/0 hidrogela i b) PMAA/10A kompozita, na različitim temperaturama: (■) 25 °C, (●) 35 °C i (▲) 40 °C</i> .....	133
<b>Slika 6.19.</b> <i>Krive bubrenja kompozita PMAA/10A u ultrazvučnom polju frekvencije a) 40 kHz, b) 60 kHz i c) 100 kHz i na temperaturama od (■) 25 °C, (●) 35 °C i (▲) 40 °C</i> ...	134
<b>Slika 6.20.</b> <i>Krive bubrenja a) PMAA/0 hidrogela i b) PMAA/10A kompozita u mikrotalasnom polju promenljive jačine (max 30 W) na navedenim temperaturama</i> .....	136
<b>Slika 6.21.</b> <i>a) Eksperimentalne i b) normirane krive dehidracije kompozita: (■) PMAA/0, (●) PMAA/15A, (▲) PMAA/30A, (▼) PMAA/15Z i (◆) PMAA/30Z</i> .....	139
<b>Slika 6.22.</b> <i>Zavisnost <math>g</math> u bitkama (levo), odnosno stepena dehidracije (desno), od vremena za hidrogelove: a) PMAA/0, b) PMAA/10A i c) PMAA/10Z na temperaturi od (---) 30 °C, (---) 45 °C i (---) 60 °C</i> .....	141
<b>Slika 6.23.</b> <i>Normalizovane krive konverzije procesa dehidracije za hidrogelove PMAA/0, PMAA/10A i PMAA/10Z na temperaturama od 30 °C, 45 °C i 60 °C</i> .....	142
<b>Slika 6.24.</b> <i><math>R_2 = 1 - (1 - \alpha)^{0.5}</math> vs. <math>t</math> za hidrogelove: a) PMAA/0, b) PMAA/10A i c) PMAA/10Z na temperaturi od (■) 30 °C, (●) 45 °C i (▲) 60 °C</i> .....	143
<b>Slika 6.25.</b> <i>Promena brzine dehidracije a) PMAA/0, b) PMAA/10A i c) PMAA/10Z hidrogelova sa stepenom dehidracije <math>\alpha</math>, na temperaturama: (■) 30 °C, (●) 45 °C i (▲) 60 °C</i> .....	144
<b>Slika 6.26.</b> <i>Zavisnost <math>\ln(d\alpha/dt)</math> vs. <math>\ln t</math> za različite stepene dehidracije, za hidrogel PMAA/0</i> .....	144
<b>Slika 6.27.</b> <i>Zavisnost <math>E_a</math> od stepena dehidracije <math>\alpha</math> za hidrogelove: (■) PMAA/0, (●) PMAA/10A i (▲) PMAA/10Z</i> .....	144
<b>Slika 6.28.</b> <i>Moduli a) sačuvane i b) izgubljene energije i c) <math>\tan\delta</math> u funkciji ugaone brzine za referentni hidrogel (■) PMAA/0 i kompozite (●) PMAA/15A i (▲) PMAA/30A</i> .....	146



<b>Slika 6.29.</b> Moduli a) sačuvane i b) izgubljene energije i c) $\tan\delta$ u funkciji ugaone brzine za referentni hidrogel (■) PMAA/O i kompozite (●) PMAA/15Z i (▲) PMAA/30Z .....	147
<b>Slika 6.30.a)</b> $G'$ i $G'_{red,teor}$ i b) $G'_{red}$ u funkciji koncentracije zeolita A (■) i ZSM-5 (●) .....	149
<b>Slika 7.1.</b> Uticaj mase sorbenta na uklanjanje BY28 iz vodenih rastvora na ■) PMAA/0N i ●) PMAA/80N hidrogelovima, u vidu procenta uklonjene boje U (linije) i ravnotežnog sorpcionog kapaciteta $q_e$ (isprekidane linije) ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ , $pH=6.8$ , $t=48 \text{ h}$ , $T=20 \text{ °C}$ ) .....	154
<b>Slika 7.2.</b> Kinetičke krive sorpcije BY28 na a) PMAA/0N i b) PMAA/80N hidrogelovima, pri početnim koncentracijama boje od: ■) $0.01 \text{ g dm}^{-3}$ , ●) $0.02 \text{ g dm}^{-3}$ i ▲) $0.05 \text{ g dm}^{-3}$ ( $m_s=0.04 \text{ g}$ , $pH=6.8$ , $t=48 \text{ h}$ , $T=20 \text{ °C}$ ) .....	155
<b>Slika 7.3.</b> Kinetičke krive sorpcije BY28 na a) PMAA/0N i b) PMAA/80N hidrogelovima, u rastvorima pH vrednosti: ■) 4, ●) 6.8 i ▲) 9 ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ , $m_s=0.04 \text{ g}$ , $t=48 \text{ h}$ , $T=20 \text{ °C}$ ) .....	155
<b>Slika 7.4.</b> a) Eksperimentalne i b) normalizovane krive konverzije za sorpciju BY28 na ■) PMAA/0N i ●) PMAA/80N hidrogelovima ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ , $m_s=0.04 \text{ g}$ , $pH=6.8$ , $T=20 \text{ °C}$ ) .....	159
<b>Slika 7.5.</b> a) Eksperimentalne adsorpcione izoterme, b) Langmuir-ov, c) Freundlich-ov i d) Dubinin–Raduškevič-ev izotermni model za sorpciju BY28 na ■) PMAA/0N i ●) PMAA/80N hidrogelovima ( $C_0=0.01-0.1 \text{ g dm}^{-3}$ , $m_s=0.04 \text{ g}$ , $t=48 \text{ h}$ , $pH=6.8$ , $T=20 \text{ °C}$ ) .....	161
<b>Slika 7.6.</b> Optički mikrofotografije liofilizovanih a) PMAA/0N i b) PMAA/80N hidrogelova pre (levo) i posle (desno) sorpcije BY28 iz vodenog rastvora ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ , $m_s=0.04 \text{ g}$ , $t=48 \text{ h}$ , $pH=6.8$ , $T=20 \text{ °C}$ ) .....	163
<b>Slika 7.7.</b> Uticaj mase sorbenta, (■) PMAA/0, (●) PMAA/15A, (▲) PMAA/30A, (▼) PMAA/15Zi (◆) PMAA/30Z hidrogela, na a) procenat uklonjene boje i b) maksimalan sorpcioni kapacitet ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ , $m=0.02-0.1 \text{ g}$ , $pH=6.8$ , $t=48 \text{ h}$ , $T=20 \text{ °C}$ ) .....	167
<b>Slika 7.8.</b> Kinetičke krive sorpcije BY28 iz vodenih rastvora na (■) PMAA/0, (●) PMAA/15A, (▲) PMAA/30A, (▼) PMAA/15Zi (◆) PMAA/30Z hidrogelovima ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ , $m_s=0.04 \text{ g}$ , $pH=6.8$ , $T=20 \text{ °C}$ ); mali dijagram: linearni deo prikazanih krivih .....	168
<b>Slika 7.9.</b> Superpozicija eksperimentalnih podataka i modela R3 .....	171
<b>Slika 7.10.</b> Superpozicija eksperimentalnih sorpcionih podataka (tačke) za (■) PMAA/0, (●) PMAA/15A, (▲) PMAA/30A, (▼) PMAA/15Zi (◆) PMAA/30Z hidrogelove i teorijski izračunatih sorpcionih izoterma (isprekidane linije iste boje), Langmuir-ove za referentni hidrogel i kompozite PMAA/zeolit ZSM-5 i Freundlich-ove za kompozite PMAA/zeolit A ( $C_0=0.01-0.1 \text{ g dm}^{-3}$ , $m_s=0.04 \text{ g}$ , $t=48 \text{ h}$ , $pH=6.8$ , $T=20 \text{ °C}$ ) .....	172

<b>Slika 7.11.</b> Optički mikrografi liofilizovanih a) PMAA/0, b) PMAA/15A, c) PMAA/30A, d) PMAA/15Z i e) PMAA/30Z hidrogelova pre (levo) i posle (desno) sorpcije BY28 iz vodenog rastvora ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ , $m_s=0.04 \text{ g}$ , $t=0-48 \text{ h}$ , $\text{pH}=6.8$ , $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) .....	175
<b>Slika 7.12.</b> a) PMAA/0N, b) PMAA/80N i c) PMAA/15Z hidrogelovi nabubreni do ravnoteže u destilovanoj vodi na $25^\circ\text{C}$ (krajnje levo) i posle sorpcije BY28 iz vodenih rastvora početne koncentracije $0.01 \text{ g dm}^{-3}$ , $0.02 \text{ g dm}^{-3}$ i $0.05 \text{ g dm}^{-3}$ (s leva na desno) ( $m_s=0.04 \text{ g}$ , $t=0-48 \text{ h}$ , $\text{pH}=6.8$ , $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) .....	176
<b>Slika 7.13.</b> Slika 7.12.a) PMAA/0N hidrogelova u zelenom spektru .....	177
<b>Slika 7.14.</b> Intenzitet kanala zelene boje hidrogelova a) PMAA/0N, b) PMAA/80N i c) PMAA/15Z u zavisnosti od položaja tačke u prečniku uzoraka u obliku diska i početne koncentracije boje u rastvoru (---) $0 \text{ g dm}^{-3}$ , (- - -) $0.01 \text{ g dm}^{-3}$ , (- - -) $0.02 \text{ g dm}^{-3}$ i (- - -) $0.05 \text{ g dm}^{-3}$ i d) zavisnost ravnotežnog sorpcionog kapaciteta od srednje vrednosti intenziteta kanala zelene boje za ispitivane hidrogelove (■) PMAA/0N, (●) PMAA/80N, (▲) PMAA/15Z .....	178

## Spisak Tabela

<b>Tabela 1.1.</b> Podela hidrogelova na osnovu poroznosti i njen uticaj na bubrenje .....	15
<b>Tabela 1.2.</b> Najčešći kinetički modeli reakcija u čvrstom stanju .....	21
<b>Tabela 2.1.</b> Klasifikacija sintetičkih zeolita na osnovu Si/Al odnosa u njihovoj rešetki	31
<b>Tabela 2.2.</b> Neki od hibridnih materijala zeolita i polimera .....	39
<b>Tabela 3.1.</b> Najčešća klasifikacija boja na osnovu načina upotrebe .....	42
<b>Tabela 3.2.</b> Literaturni podaci o do sada ispitivanim adsorbentima za uklanjanje boje BY28 iz vodenih rastvora i njihovi maksimalni adsorpcioni kapaciteti .....	44
<b>Tabela 3.3.</b> Adsorpcioni modeli .....	45
<b>Tabela 4.1.</b> Fizičko-hemijske karakteristike korišćenih zeolita .....	57
<b>Tabela 5.1.</b> Osnovni strukturni parametri i udeo gel faze PMAA hidrogelova sintetisanih pri različitim stepenima neutralizacije MAA .....	72
<b>Tabela 5.2.</b> Ravnotežni stepen bubrenja, kinetički parametri ( $n$ i $k$ ) i „oblast primenljivosti“ za PMAA hidrogelove sa različitim stepenom neutralizacije .....	74
<b>Tabele 5.3.</b> Strukturni parametri PMAA hidrogelova sa različitom koncentracijom umreživača .....	77

<b>Tabela 5.4.</b> Ravnotežni stepen bubrenja, kinetički parametri i „oblast primenljivosti” za seriju PMAA hidrogelova sa različitom koncentracijom umreživača .....	78
<b>Tabela 5.5.</b> Osnovni strukturni parametri PMAA hidrogelova sintetisanih sa različitom koncentracijom monomera .....	80
<b>Tabela 5.6.</b> Ravnotežni stepen bubrenja, parametri $n$ i $k$ i $\Delta\alpha$ za PMAA hidrogelove sa različitom koncentracijom MAA .....	82
<b>Tabela 5.7.</b> Strukturni parametri PMAA hidrogelova sintetisanih sa različitom koncentracijom inicijatora .....	84
<b>Tabela 5.8.</b> Ravnotežni stepen bubrenja, parametri $n$ i $k$ i oblast primenljivosti za seriju PMAA hidrogelova sintetisanih sa različitom koncentracijom inicijatora .....	86
<b>Tabela 5.9.</b> Uticaj stepena neutralizacije monomera na dinamičko-mehaničke karakteristike PMAA hidrogelova u ravnotežno nabubrelom stanju i vrednosti $M_c$ ....	94
<b>Tabela 5.10.</b> Uticaj koncentracije umreživača na dinamičko-mehaničke karakteristike PMAA hidrogelova nabubrelih do ravnoteže i vrednosti $M_c$ .....	96
<b>Tabela 5.11.</b> Uticaj koncentracije monomera na dinamičko-mehaničke karakteristike PMAA hidrogelova u ravnotežno nabubrelom stanju i vrednosti $M_c$ .....	98
<b>Tabela 5.12.</b> Uticaj koncentracije inicijatora na dinamičko-mehaničke karakteristike PMAA hidrogelova u ravnotežno nabubrelom stanju i vrednosti $M_c$ .....	100
<b>Tabela 5.13.</b> Osnovni strukturni parametri i ravnotežni stepen bubrenja PMAA hidrogelova sintetisanih pri različitim stepenima neutralizacije MAA u mikrotalasnom polju .....	102
<b>Tabela 5.14.</b> Osnovni strukturni parametri i ravnotežni stepen bubrenja PMAA hidrogelova sintetisanih sa različitom koncentracijom umreživača u mikrotalasnom polju .....	103
<b>Tabela 5.15.</b> Osnovni strukturni parametri PMAA hidrogelova sa različitom koncentracijom monomera sintetisanih u mikrotalasnom polju .....	104
<b>Tabela 5.16.</b> Strukturni parametri i $SD_{eq}$ PMAA hidrogelova sa različitom koncentracijom inicijatora sintetisanih u mikrotalasnom polju .....	105
<b>Tabela 6.1.</b> Termogravimetrijski podaci za degradaciju PMAA/zeolit kompozita i referentnog PMAA/O hidrogela .....	110
<b>Tabela 6.2.</b> Temperature na kojima je došlo do gubitka 10 mas% ( $T_{10}$ ), odnosno 40 mas% ( $T_{40}$ ), kao i ostaci na 600 °C i 800 °C, pri TG analizi PMAA/zeolit kompozita ....	112
<b>Tabela 6.3.</b> Osnovni strukturni parametri i udeo gel faze kompozita PMAA/zeolit ....	115

<b>Tabela 6.4.</b> Vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja kompozita PMAA/zeolit, parametri $n$ i $k$ i $\Delta\alpha$ .....	119
<b>Tabela 6.5.</b> Odgovarajući parametri korelacije ( $R^2$ ), oblast primenljivosti ( $\Delta\alpha$ ) i kinetički parametar, $k$ , za modele kinetike bubrenja predložene metodom normalizovanog vremena .....	121
<b>Tabela 6.6.</b> Vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja, koeficijenta korelacije ( $R^2$ ), oblasti primenljivosti ( $\Delta\alpha$ ) i kinetičkih parametara ( $n$ i $k$ ) za ispitivane hidrogelove .....	127
<b>Tabela 6.7.</b> Ispitivani modeli bubrenja kompozita PMAA/zeolit u puferima i odgovarajući parametri korelacije ( $R^2$ ), oblast primenljivosti ( $\Delta\alpha$ ) i kinetički parametar ( $k, \text{min}^{-1}$ ) .....	131
<b>Tabela 6.8.</b> Uticaj temperature na vrednost ravnotežnog stepena bubrenja, kinetičkih parametara ( $n$ i $k$ ) i oblast primenljivosti Peppas-ovog modela ( $\Delta\alpha$ ) za PMAA/0 hidrogel i kompozit PMAA/10A ; energija aktivacije bubrenja .....	134
<b>Tabela 6.9.</b> Ravnotežni stepen bubrenja kompozita PMAA/10A u ultrazvučnom polju, odgovarajući kinetički parametri $n$ i $k$ , i $\Delta\alpha$ .....	135
<b>Tabela 6.10.</b> Kinetički parametri bubrenja u mikrotalasnom polju određeni metodom početne brzine .....	137
<b>Tabela 6.11.</b> Ravnotežni stepen bubrenja kompozita PMAA/10A u mikrotalasnom polju, odgovarajući kinetički parametri $n$ i $k$ , i $\Delta\alpha$ .....	137
<b>Tabela 6.12.</b> Ispitivani modeli dehidracije za sve uzorke, odgovarajući parametri korelacije ( $R^2$ ), oblast primenljivosti ( $\Delta\alpha$ ) i kinetički parametar ( $k$ ) .....	140
<b>Tabela 6.13.</b> Koeficijenti korelacije ( $R^2$ ) i konstante brzine dehidracije ( $k$ ) za hidrogelove PMAA/10A, PMAA/10Z i PMAA/0 određeni primenom modela R2 ( $\Delta\alpha=0.90$ u svim slučajevima), energija aktivacije dehidracije .....	143
<b>Tabela 6.14.</b> Uticaj koncentracije zeolita A i ZSM-5 na $G'$ , $G'_{red, teor}$ , $G'_{red}$ , $M_c$ i $M_{c, teor}$ sintetisanih kompozita.....	148
<b>Tabela 7.1.</b> Uticaj početne koncentracije boje, pH rastvora i temperature na sorpciju boje BY28 na PMAA hidrogelovima .....	151
<b>Tabela 7.2.</b> Uticaj vrste i pH medijuma na ravnotežni stepen bubrenja PMAA hidrogelova korišćenih za uklanjanje BY28 .....	151
<b>Tabela 7.3.</b> Termodinamički parametri sorpcije BY28 na PMAA hidrogelovima ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ , pH= 6.8, $m_s=0.04 \text{ g}$ , $t=48 \text{ h}$ ) .....	153

<b>Tabela 7.4.</b> Maksimalni sorpcioni kapacitet $q_{e,exp}$ i parametri kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda u zavisnosti od početne koncentracije boje i pH rastvora .....	156
<b>Tabela 7.5.</b> Parametri Jelovič-evog, Bangham-ovog i unutarčestičnog difuzionog kinetičkog modela u zavisnosti od početne koncentracije boje i pH rastvora .....	158
<b>Table 7.6.</b> Konstanta brzine modela ( $k$ ), $R^2$ , $\sigma$ i oblast primenljivosti R1, R2, R3 i F1 modela; eksperimentalni uslovi: $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ , $m_s=0.04 \text{ g}$ , $t= 0-48 \text{ h}$ , $pH=6.8$ , $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	159
<b>Tabela 7.7.</b> Langmuir-ovi, Freundlich-ovi i Dubinin–Raduškevič-evi karakteristični parametri i koeficijenti korelacije za sorpciju BY28 na PMAA hidrogelovima ( $C_0=0.01-0.1 \text{ g dm}^{-3}$ , $m_s=0.04 \text{ g}$ , $t= 48 \text{ h}$ , $pH=6.8$ , $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) .....	161
<b>Tabela 7.8.</b> Uticaj početne koncentracije boje BY28 u rastvoru, pH rastvora i temperature na sorpciju BY28 na PMAA/zeolit kompozitima i referentnom hidrogelu ( $m_s=0.04 \text{ g}$ , $t= 48 \text{ h}$ ) .....	164
<b>Tabela 7.9.</b> Uticaj vrste i pH medijuma na ravnotežni stepen bubrenja kompozita PMAA/zeolit i referentnog hidrogela .....	165
<b>Tabela 7.10.</b> Kinetički parametri modela pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Jelovič-evog modela za sorpciju BY28 na PMAA/0 hidrogelu i kompozitima i odgovarajući koeficijenti korelacije ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ , $m_s=0.04 \text{ g}$ , $pH=7$ , $T=20^\circ\text{C}$ ) .....	169
<b>Tabela 7.11.</b> Kinetički parametri i odgovarajući korelacioni koeficijenti modela unutarčestične difuzije, Bangham-ovog modela i modela kontrolisanih promena na granici faza za sorpciju BY28 na PMAA/zeolit kompozitima ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ , $m_s=0.04 \text{ g}$ , $pH=6.8$ , $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) .....	170
<b>Tabela 7.12.</b> Parametri ispitivanih izotermnih adsorpcionih modela za sorpciju BY28 iz vodenih rastvora na PMAA/zeolit kompozitnim hidrogelovima ( $C_0=0.01-0.1 \text{ g dm}^{-3}$ , $m_s=0.04 \text{ g}$ , $t= 48 \text{ h}$ , $pH=6.8$ , $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) .....	173
<b>Tabela 7.13.</b> Parametri $a$ i $b$ i koeficijenti korelacije pravolinijskih zavisnosti $q_e$ od $I$ .....	178

## SADRŽAJ

<b>UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>Teorijski deo .....</b>	<b>3</b>
<b>1. Hidrogelovi: pojam, svojstva, primena .....</b>	<b>4</b>
1.1. Sinteza hidrogelova .....	5
1.2. Klasifikacija hidrogelova .....	8
1.2.1. pH osetljivi hidrogelovi .....	10
1.3. Poli(metakrilna kiselina), hidrogelovi i kompoziti na bazi MAA .....	11
1.4. Bubrenje hidrogelova .....	13
1.4.1. Stepen bubrenja .....	16
1.4.2. Kinetika bubrenja hidrogelova .....	17
1.4.2.1. Metoda normalizovanog vremena .....	19
1.4.3. Energija aktivacije bubrenja i njena zavisnost od stepena konverzije .....	22
1.4.4. Uticaj mikrotalasnog i ultrazvučnog polja na bubrenje hidrogelova .....	23
1.5. Mehanička svojstva hidrogelova .....	24
1.6. Parametri mreže .....	26
<b>2. Zeoliti: pojam, svojstva, primena .....</b>	<b>29</b>
2.1. Zeolit A .....	32
2.2. Zeolit ZSM-5 .....	34
2.3. Kompoziti polimer/zeolit .....	36
<b>3. Sorpcija .....</b>	<b>40</b>
3.3. Sorpcija boja iz otpadnih voda .....	40
3.1. Adsorpcione izoterme .....	45
3.1.1. Langmuir-ova adsorpciona izoterma .....	45
3.1.2. Freundlich-ova adsorpciona izoterma .....	47
3.1.3. Dubinin-Raduškevič-eva adsorpciona izoterma .....	47
3.1.4. Temkin-ova adsorpciona izoterma .....	48
3.2. Kinetika sorpcije .....	49

3.2.1. Lagergren-ov model pseudo prvog reda .....	49
3.2.2. Ho-ov model pseudo drugog reda .....	49
3.2.3. Jelovič-eva jednačina .....	50
3.2.4. Unutarčestična difuzija .....	50
3.2.5. Bangham-ov model .....	51
3.2.6. Metoda normalizovanog vremena .....	51
<b>Ekperimentalni deo .....</b>	<b>53</b>
4.1. Dobijanje hidrogelova metakrilne kiseline i kompozita metakrilne kiseline i zeolita .....	54
4.1.1. Reaktanti .....	54
4.1.1.1. Metakrilna kiselina .....	54
4.1.1.2. N,N'-metilenbisakrilamid .....	55
4.1.1.3. 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propan]dihidrohlorid .....	56
4.1.1.4. Natrijum hidroksid .....	56
4.1.1.5. Punila .....	57
4.1.2. Sinteza hidrogelova metakrilne kiseline i kompozita metakrilne kiseline i zeolita .....	57
4.2. Karakterisanje hidrogelova i kompozita .....	59
4.2.1. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) .....	59
4.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija .....	60
4.2.3. Optička mikroskopija .....	60
4.2.4. Određivanje gustine kserogelova .....	61
4.2.5. Određivanje udela gel faze .....	61
4.2.6. Bubrenje hidrogelova .....	61
4.2.7. Dehidratacija hidrogelova .....	62
4.2.8. Termogravimetrijska analiza .....	63
4.2.9. Dinamičko-mehanička analiza hidrogelova .....	63
4.3. Sorpcija .....	64
4.3.1. Uticaj eksperimentalnih parametara na sorpciju boje BY28 iz vodenih rastvora na hidrogelovima metakrilne kiseline i kompozitima PMAA/zeolit .....	64
4.3.2. Određivanje sorpcionih izoterma .....	66

4.3.3. Kinetika sorpcije .....	66
4.3.4. Ispitivanje procesa sorpcije analizom slike obojenih hidrogelova.....	66
<b>Rezultati i diskusija .....</b>	<b>68</b>
<b>5. Hidrogelovi na bazi metakrilne kiseline .....</b>	<b>69</b>
5.1. Hidrogelovi na bazi metakrilne kiseline sintetisani konvencionalno .....	69
5.1.1. FTIR analiza PMAA hidrogelova .....	69
5.1.2. Uticaj reakcionih parametara sinteze PMAA hidrogelova na njihove osnovne strukturne i kinetičke parametre.....	71
5.1.2.1. Uticaj stepena neutralizacije monomera .....	71
5.1.2.2. Uticaj koncentracije umreživača .....	76
5.1.2.3. Uticaj koncentracije monomera .....	80
5.1.2.4. Uticaj koncentracije inicijatora.....	84
5.1.3. Analiza morfologije PMAA hidrogelova .....	87
5.1.4. Uticaj reakcionih parametara sinteze na reološka svojstva PMAA hidrogelova.....	89
5.1.4.1. Uticaj stepena neutralizacije .....	91
5.1.4.2. Uticaj koncentracije umreživača .....	95
5.1.4.3. Uticaj koncentracije monomera .....	97
5.1.4.4. Uticaj koncentracije inicijatora.....	99
5.2. Hidrogelovi na bazi poli(metakrilne kiseline) sintetisani u mikrotalasnom polju .....	101
5.2.1. Uticaj stepena neutralizacije MAA .....	101
5.2.2. Uticaj koncentracije umreživača .....	103
5.2.3. Uticaj koncentracije monomera .....	104
5.2.4. Uticaj koncentracije inicijatora.....	104
<b>6. Kompozitni hidrogelovi na bazi PMAA i zeolita .....</b>	<b>106</b>
6.1. FTIR analiza kompozita PMAA/zeolit.....	106
6.2. TG analiza kompozita PMAA/zeolit .....	108
6.3. SEM analiza kompozita PMAA/zeolit.....	114
6.4. Strukturni parametri kompozita PMAA/zeolit .....	115
6.5. Bubrenje kompozita PMAA/zeolit .....	116



6.5.1. Kinetika bubrenja u destilovanoj vodi.....	116
6.5.1.1. Peppas-ov model kinetike bubrenja.....	117
6.5.1.2. Metoda normalizovanog vremena.....	120
6.5.2. Kinetika bubrenja u puferima.....	122
6.5.2.1. Peppas-ov model kinetike bubrenja.....	125
6.5.2.2. Metoda normalizovanog vremena.....	128
6.5.3. Uticaj temperature na bubrenje PMAA/zeolit kompozita.....	132
6.5.4. Uticaj ultrazvučnog polja na bubranje PMAA/zeolit kompozita.....	134
6.5.5. Uticaj mikrotalasnog polja na bubrenje PMAA/zeolit kompozita.....	136
6.6. Dehidracija kompozita PMAA/zeolit.....	138
6.6.1. Kinetika dehidracije pri promeni vrste i pH medijuma.....	138
6.6.2. Kinetika izotermne dehidracije.....	140
6.7. Dinamičko-mehanička analiza kompozita PMAA/zeolit.....	145
<b>7. Sorpcija BY28 iz vodenih rastvora na PMAA hidrogelovima i kompozitima PMAA/zeolit.....</b>	<b>150</b>
7.1. Sorpcija BY28 na PMAA hidrogelovima.....	150
7.1.1. Uticaj eksperimentalnih uslova.....	150
7.1.2. Kinetika sorpcije.....	155
7.1.3. Adsorpcione izoterme.....	160
7.1.4. Karakterisanje PMAA hidrogelova posle sorpcije boje BY28.....	162
7.2. Sorpcija BY28 na PMAA/zeolit kompozitima.....	163
7.2.1. Uticaj eksperimentalnih uslova.....	164
7.2.3. Kinetika sorpcije.....	167
7.2.3.1. Mehanizam sorpcije.....	171
7.2.4. Adsorpcione izoterme.....	172
7.2.5. Karakterisanje PMAA/zeolit kompozita posle sorpcije boje BY28.....	173
7.3. Ispitivanje procesa sorpcije analizom slike obojenih hidrogelova.....	175
<b>Zaključak.....</b>	<b>179</b>
<b>8. Zaključak.....</b>	<b>180</b>
<b>Literatura.....</b>	<b>182</b>

<b>Biografija autora.....</b>	<b>196</b>
<b>Izjava o autorstvu.....</b>	<b>197</b>
<b>Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije.....</b>	<b>198</b>
<b>Izjava o korišćenju.....</b>	<b>199</b>

## UVOD

Pojava hidrogelova krajem 60 godina XX veka, praćena sve češćom primenom kontaktnih soćiva u oftalmologiji, predstavljala je samo početak doba "pametnih" materijala. Danas su znaćaj i oblasti primene ovih trodimenzionih polimernih mreža, sposobnih da upijaju velike kolićine vode, vodenih rastvora ili bioloških fluida, bez rastvaranja ili gubitka strukturnog integriteta, ogromni. Hidrogelovi osetljivi na spoljne stimulanse imaju sposobnost da promenom jednog ili više svojstava, najčešće zapremine, odgovore na veoma male promene u spoljašnjoj sredini, što je pored meke i elastićne konzistencije, poroznosti i velikog sadržaja vode, zaslužno za to što se hidrogelovi danas koriste u poljoprivredi za kontrolisano otpuštanje pesticida, kozmetici, inženjerstvu tkiva i regenerativnoj medicini kao matrice za reparaciju i regeneraciju tkiva i organa, dijagnostici, imobilizaciji i separaciji biomolekula i ćelija i posebno u sistemima za kontrolisano otpuštanje farmaceutski aktivnih supstanci.

I pored velikih mogućnosti, postoje i ogranićavajućii faktori primene hidrogelova i to su pre svega slaba mehanićka svojstva i nedovoljno brz odziv na spoljašnji stimulan, pa je prevazilaženje ovih nedostataka smernica za buduća istraživivanja ovih materijala. Težnja da se stvore novi materijali, optimalnih i predvidljivih svojstava, podstakla je veliko interesovanje za razvoj hibridnih materijala u kojima kombinacijom organskih polimera i neorganskih komponenti mogu da se dobiju znaćajno izmenjena mehanićka, fizićka i hemijska svojstva, bitno uslovljena kako izborom komponenti tako i naćinom sinteze.

Prvi deo ovog rada imao je za cilj sintezu i karakterisanje hidrogelova na bazi delimićno i potpuno neutralisane poli(metakrilne kiseline)(PMAA) i ispitivanje mogućnosti uspostavljanja zavisnosti izmeću reakcionih parametara sinteze PMAA hidrogelova (naćin sinteze: konvencionalno ili u mikrotalasnom polju, stepen neutralizacije monomera i koncentracije monomera, inicijatora i umreživaa), primarnih parametara strukture kserogela (gustina kserogela, srednja molarna masa izmeću susednih taćaka umreženja, gustina umreženja, velićina pora) i ravnotežnog stepena bubrenja i kinetićkih parametara bubrenja, sa ciljem da se omogući dobijanje PMAA hidrogelova sa unapred zadatim svojstvima.

Drugi deo ovog rada bazira se na sintezi kompozita na bazi poli(metakrilne kiseline) i zeolita i karakterisanju dobijenih materijala s ciljem da se utvrdi uticaj vrste i koncentracije zeolita na njihovu strukturu, mehanićka i termićka svojstva i ponašanje pri bubrenju i dehidraciji pod uticajem razlićitih eksperimentalnih parametara (pH rastvora, temperatura, dejstvo ultrazvućnog i mikrotalasnog polja). Modifikovanje hidrogelova hidrofobnim zeolitom ZSM-5, kao i hidrofilićnim zeolitom A omogućava

bolju kontrolu njihovih svojstava i povećava njihovu mehaničku stabilnost, što otvara veliki broj mogućnosti za potencijalne primene sintetisanih materijala.

Jedan od velikih izazova današnjice je i rešavanje pitanja otpadnih voda pri čemu su efikasnost i cena tretmana zagađenih voda sve značajniji i sve je veće interesovanje za pronalaženjem adekvatnih, ekonomičnijih zamena za skupe sorbente, sa visokim sorpcionim kapacitetom, velikom brzinom sorpcije i dovoljno dobrim mehaničkim svojstvima. Kao jedna od alternativa za uklanjanje boja i jona metala u poslednje vreme se javljaju hidrogelovi i njihovi kompoziti.

Na osnovu izvršenih analiza i činjenice da hidrogelovi na bazi PMAA i njihovi kompoziti sa zeolitom poseduju veliki broj funkcionalnih grupa i mogućnost bubrenja u vodenim rastvorima pri čemu ekspanzija mreže omogućava pristup aktivnim centrima u unutrašnjosti ovih materijal, utvrđeno je da bi jedna od mogućih oblasti primene ispitivanih materijala, mogla da bude sorpcija polutanata iz otpadnih voda. U poslednjem delu ovog rada ispitana je potencijalna primena sintetisanih hidrogelova za uklanjanje katjonske boje basic yellow 28 (BY28) iz vodenih rastvora pri različitim eksperimentalnim uslovima. Korišćenjem različitih kinetičkih modela i izoterma opisani su dati procesi sorpcije i istovremeno dobijene značajne informacije o interakcijama u samim materijalima kao i sa bojom BY28.

Na osnovu dosadašnjih saznanja hidrogelovi na bazi delimično i potpuno neutralisane metakrilne kiseline i kompoziti PMAA/zeolit, ispitani u ovom radu, nisu bili predmet ranijih istraživanja, kao ni uklanjanje boje BY28 sorpcijom na polimernim hidrogelovima.

# **Teorijski deo**

**Poglavlje I: Hidrogelovi: pojam, svojstva, primena**

**Poglavlje II: Zeoliti: pojam, svojstva, primena**

**Poglavlje III: Sorpcija**

# Poglavlje I

## 1. Hidrogelovi: pojam, svojstva, primena

Hidrogelovi su polimerni materijali, trodimenzionalne, slabo umrežene strukture. Sposobni su da apsorbuju i zadrže velike količine vode ili drugih fluida, a da se pri tom ne rastvaraju zahvaljujući prisustvu 1) *kovalentnih veza*, nastalih reakcijom umrežavanja u prisustvu višefunkcionalnog umreživača, 2) *fizičkih umreženja*, nastalih preplitanjem polimernih lanaca, 3) *asocijativnih veza*, među kojima su najčešće vodonične veze i jake van der Waalsove interakcije, ili 4) *kristalilita*, koji spajaju dva ili više makromolekulskih lanaca [1, 2, 3, 4]. Količina vode koju ovi materijali mogu da upiju često je višestruko veća od mase suvog uzorka (kserogela), pa se u slučaju da voda čini više od 95 % ukupne mase, sve više koristi i naziv superapsorbenti [5].

Istraživanje hidrogelova počinje 1960. godine radom Wichterle-a i Lim-a, koji prvi put pominju i predlažu upotrebu hidrogela na bazi poli(2-hidroksietilmetakrilata)(PHEMA) u kontaktnim sočivima [6]. Od tada, hidrogelovi izazivaju veliko interesovanje zahvaljujući jedinstvenim fizičkim svojstvima koja ih, u odnosu na druge sintetičke biomaterijale, čine najslabijim živim tkivima [7]. Njihova veoma porozna struktura, koja se lako podešava kontrolisanjem gustine umreženja i afiniteta hidrogela prema medijumu u kom bubri, omogućava difuziju proizvoda metabolizma i drugih molekula različitih veličina. To omogućava i efikasno uklanjanje molekula zaostalog monomera, inicijatora, rastvarača i sličnih neželjenih supstanci pre upotrebe hidrogelova, što je posebno važno ako se koriste u živim sistemima, gde bi curenje bilo kakvih aditiva moglo biti odgovorno za odbacivanje implanata i upalne reakcije [8].

Hidrogelovi pokazuju minimalnu težnju da adsorbuju proteine iz telesnih fluida usled malog površinskog napona između graničnih površina [9]. Takođe su u velikoj meri biokompatibilni čemu doprinosi veliki sadržaj vode i meka i elastična konzistencija, koja iritaciju okolnog tkiva svodi na minimum, a ponekad i muko- ili bioadhezivni i prilagodljivi obliku površine za koju se primenjuju, što dodatno omogućava njihovu upotrebu *in vivo* [8, 10]. Biodegradabilnost hidrogelova je poželjna u nekim slučajevima i može se postići uvođenjem različitih prirodnih polimera ili degradabilnih grupa kao što su estri, ortoestri, anhidridi, amidi, urea itd. u osnovni lanac. Kao rezultat navedenih svojstava i mogućnosti da se proizvode u različitim oblicima (ploče, mikro- i nanočestice, pene, filmovi, premazi itd.) hidrogelovi se koriste u eksperimentalnoj medicini, kliničkoj praksi i farmaciji u mnogim oblastima: inženjerstvu tkiva i

regenerativnoj medicini, dijagnostici, imobilizaciji i separaciji biomolekula i ćelija i posebno u sistemima za kontrolisano otpuštanje lekova [11].

Na polju inženjerstva tkiva hidrogelovi se koriste kao agensi za popunjavanje i zamenu mnogih tkiva i organa, kao biološki lepkovi i kao trodimenzione matrice za organizovanje rasta ćelija i formiranje tkiva [12]. Takođe, hidrogelovi koji mogu da transformišu elektrohemijski stimulans u mehanički rad mogu da funkcionišu kao mišićna tkiva kod ljudi, ali i mišićima slični motori kod naprednih robota. Zahvaljujući velikoj fleksibilnosti, trajnosti, antialergijskim svojstvima i mogućnosti propuštanja metabolita i vodene pare, hidrogelovi se uveliko koriste i kao materijali za prekrivanje i lečenje rana i sprečavanje bakterijskih infekcija.

Pored navedenog, superabsorbujući hidrogelovi se sve više koriste i u poljoprivredi, prehrambenoj industriji, građevini, telekomunikacijama, hromatografiji, hortikulturi, za održavanje higijene i dr. [13].

Značaj hidrogelova u modernoj poljoprivredi je višestruk. Različite studije su pokazale da biljke apsorbuju svega 30%-60% azota iz đubriva, dok se ostatak ispušta u okolinu izazivajući kako ekološka zagađenja, tako i značajne ekonomske gubitke. Hidrogelovi sposobni za kontrolisano otpuštanje mogu da reše ovaj problem, postepenim otpuštanjem đubriva, a na sličan način mogu da smanje i prekomernu upotrebu pesticida. Pored kontrolisanog otpuštanja, primenom hidrogelova u poljoprivredi se smanjuje potrošnje vode [14], redukuje smrtnost biljaka usled dehidracije i poboljšava njihov rast, stabilizuju đubriva u zemljištu, sprečava curenje aktivnih komponenti u podzemne vode i dr. [15].

I pored velikih mogućnosti, primena hidrogelova često je ograničena njihovim slabim mehaničkim svojstvima i nedovoljno brzim odzivom na spoljašnji stimulans, a u nekim slučajevima i nedostatkom biodegradabilnosti, toksičnim monomerima, umreživačima i proizvodima razgradnje. Prevazilaženje ovih nedostataka u vidu sinteze mikro- i nanočestica, promene reakcionih parametara, variranja sastava kopolimera, uvođenja kalemljenih kopolimera, formiranja superporoznih struktura, sinteze interpenetrirajućih (IPN) i semi-interpenetrirajućih (semi-IPN) mreža i kompozita na bazi polimerne matrice i neorganskih punila, smernica je za buduća istraživanja [16, 17, 18, 19, 20].

## **1.1. Sinteza hidrogelova**

U ovom radu su sintetisani hidrogelovi na bazi metakrilne kiseline korišćenjem dva načina radikalne polimerizacije i umrežavanja, konvencionalnog i pod dejstvom mikrotalasnog polja.

Radikalna polimerizacija ima veoma široku upotrebu kako u industrijskim, tako i u naučno-istraživačkim okvirima, pre svega zbog velikog broja potencijalnih monomera koji mogu da polimerizuju na ovaj način i relativno jednostavnih tehnika polimerizacije. Pored toga, radikalne polimerizacije mogu, i najčešće se i izvode u vodi, čime se izbegava upotreba otrovnih organskih rastvarača. Primećeno je i da je ovaj tip polimerizacije najtolerantniji na prisustvo tragova nečistoća, pa monomeri često mogu da se koriste bez uklanjanja stabilizatora, a rastvarači bez rigoroznog prečišćavanja. Novi inicijatori, kao na primer 2,2'-azobis-[2-(2-imidazolin-2-il)propan]dihidrohlorid (VA-044), korišćen u ovom radu, omogućavaju polimerizaciju i umrežavanje u prisustvu kiseonika jer su vrlo postojani i reakcija ne mora da se izvodi u atmosferi azota.

Iako se već trideset godina mikrotalasno polje koristi u mnogim oblastima hemijske sinteze, a od polimerizacija je ispitivano kod dobro poznatih monomera kao što su stiren [21], metilmetakrilat [22] i akrilna kiselina [23], mikrotalasne sinteze hidrogelova su tek poslednjih godina postale zanimljiva alternativa konvencionalnim, zbog niza prednosti koje su uočene, a od kojih je prva značajno ubrzanje procesa [24]. Pored toga, direktno zagrevanje molekula mikrotalasnim zračenjem izaziva veoma brzo i homogeno zagrevanje, koje za rezultat ima smanjenje broja sporednih reakcija, čistije proizvode i više prinose [25]. Zagrevanje u mikrotalasnom polju se zasniva na jonskoj kondukciji i dielektričnom zagrevanju, pri čemu molekuli koji imaju stalni dipolni moment pokušavaju da se orijentišu pod dejstvom elektromagnetnog polja, koje osciljući  $4.9 \times 10^9$  puta u sekundi, naglo menja svoj pravac izazivajući rotacije, frikcije i sudare molekula, usled čega dolazi do razvijanja toplote [26]. Brzina i efikasnost mikrotalasnog zagrevanja stoga zavise od dielektričnih svojstava i vremena relaksacije reakcione smeše, pa se upotrebom rastvarača koji dobro apsorbuje mikrotalasno zračenje može postići veoma brzo zagrevanje.

Netermički mikrotalasni efekti, koji su posledica specifične apsorpcije polarnih komponenti reakcione smeše koja ih čini reaktivnijim u mikrotalasnom polju nego pri termičkom zagrevanju, omogućavaju odigravanje reakcija koje nisu izvodljive kada se koristi termičko zagrevanje, kao i drugačiju selektivnost kod onih reakcija koje mogu da se odigraju na oba načina. Takođe je primećeno da ovaj tip polimerizacije može da se izvodi sa koncentracijama inicijatora i dvostruko manjim od minimalnih potrebnih za polimerizacije koje se izvode bez dejstva mikrotalasnog polja [24]. Pri mikrotalasnom zračenju dolazi i do povećanja radikalnog fluksa koji je posledica brze orijentacije radikala nastalih dekompozicijom inicijatora, a koja smanjuje broj direktnih terminacija rekombinacijom [27, 28, 29].



Korišćenjem savremenih, monomodalnih, mikrotalasnih reaktora koji poseduju mogućnost kontrole temperature prevaziđeno je pregrevanje, osnovni nedostatak komercijalnih mikrotalasnih pećnica.

Skraćenje vremena potrebnog za sintezu sa nekoliko sati na svega nekoliko minuta, svakako je izuzetno značajan doprinos polimerizacije i umrežavanja u mikrotalasnom polju. Ipak, postavlja se pitanje da li su karakteristike dobijenih proizvoda iste kao pri klasičnoj slobodnoradikalnoj polimerizaciji ili je pak reč o proizvodima sa novim svojstvima.

Polimerizacija metilmetakrilata (MMA) u mikrotalasnom polju korišćena pri dobijanju dentala na bazi poli(metilmetakrilata) (PMMA) pokazala je da se vreme polimerizacije skraćuje u odnosu na polimerizaciju bez dejstva mikrotalasnog polja. Međutim, dobijeni proizvod ima manju molarnu masu od standardno polimerizovanog analoga, kao i slabija mehanička svojstva. Primećeno je da se proizvod dobija delimično kao porozan, a delimično kao kompaktna, pri čemu deo koji je kompaktna pokazuje svojstva slična standardno dobijenom PMMA [30]. Ispitivanje stepena konverzije MMA pri termičkoj i polimerizaciji u mikrotalasnom polju, pokazalo je da se u opsegu temperature od 70 °C do 90 °C dostiže granična konverzija MMA od 90%, pri termičkoj polimerizaciji, dok se pri istim uslovima u mikrotalasnom polju konverzija kreće od 78% do 88%, uz smanjenje snage sa 500 W na 200 W [31]. I drugi izvori pominju da se mikrotalasnom polimerizacijom metilmetakrilata i itakonata dobijaju manje molarne mase [24, 31].

Poređenjem konvencionalne i mikrotalasne, izotermne sinteze hidrogelova poli(akrilne kiseline)(PAA), ustanovljeno je da se kinetike ova dva procesa, kao i dobijeni proizvodi, značajno razlikuju. Proces formiranja PAA hidrogelova u mikrotalasnom polju se može opisati reakcijom prvog reda, sa 32-43 puta većom konstantom brzine i značajno manjom energijom aktivacije u odnosu na reakciju koja se odvija pri istim uslovima, ali bez dejstva mikrotalasnog polja i čija se kinetika bolje opisuje reakcijom drugog reda. Dobijeni rezultati pokazuju da hidrogelovi sintetisani u mikrotalasnom polju imaju veću gustinu umreženja i gustinu kserogela, i manju molarnu masu između dve tačke umreženja, veličinu pora i ravnotežni stepen bubrenja [32].

Dobijanje hidrogelova na bazi čiste, kao i delimično ili potpuno neutralisane metakrilne kiseline u mikrotalasnom polju, što je jedna od tema ovog rada, nije do sada publikovano.

## 1.2. Klasifikacija hidrogelova

Klasifikacija hidrogelova može da se izvede na osnovu mnogih kriterijuma, od kojih je najopštiji na osnovu porekla, a po kom se hidrogelovi dele na prirodne i sintetske. Prirodni hidrogelovi nastaju umrežavanjem prirodnih polimera (pektin, kolagen, hitozan, skrob itd.) i njihove osnovne prednosti u odnosu na sintetske hidrogelove su biokompatibilnost, biodegradabilnost i odsustvo toksičnih sporednih proizvoda, dok su im loša mehanička svojstva i mogućnost sadržaja patogena glavni nedostaci. Sintetski hidrogelovi nastaju reakcijama polimerizacije, a veliki broj mogućih kombinacija monomera i načina izvođenja reakcija polimerizacije daju mogućnost sinteze velikog broja različitih hidrogelova sa željenim svojstvima.

Kako se u prethodno datoj definiciji hidrogelovi predstavljaju kao mreže, jasno je da je pored polimerizacije neophodno izvršiti simultano ili naknadno umrežavanje sistema kako bi se izbeglo rastvaranje makromolekulskih lanaca ili njihovih segmenata u vodi. Razvijen je veliki broj metoda umrežavanja, koje, generalno, mogu da se podele u dve grupe:

- 1) *hemijske metode*, kada se između polimernih lanaca uspostavljaju kovalentne veze, i
- 2) *fizičke metode*, kod kojih umreženja nastaju usled fizičkih interakcija između polimernih lanaca.

Hemijski umreženi hidrogelovi mogu da se dobiju radikalnom polimerizacijom jednog ili više vinilnih monomera u prisustvu višefunkcionalnog umreživača, ali i vodorastvornih oligomera i polimera, sa grupama sklonim daljoj polimerizaciji. Za sintezu permanentno umreženih hidrogelova koriste se i UV-indukovane polimerizacije i umrežavanja vinilnih grupa [33], kao i zračenja velike energije, pre svega  $\gamma$ -zračenje i snop brzih elektrona. U poslednje vreme govori se i o umrežavanju pomoću enzima [34].

Fizički umreženi hidrogelovi izazivaju veliko interesovanje pre svega u oblastima gde je posebno važno da se izbegne prisustvo tragova molekula umreživača. Razvijene su različite tehnike za dobijanje ovakvih hidrogelova koje podrazumevaju uspostavljanje jonskih interakcija (npr. umrežavanje alginata u prisustvu  $\text{Ca}^{2+}$  jona ili dekstrana u prisustvu  $\text{K}^+$  jona), formiranje stereokompleksa, kristalizaciju, uspostavljanje vodoničnih veza (kompleksi poli(metakrilne kiseline) i poli(etilenglikola) [35]) i antigen-antitelo interakcija [36].

Prema broju monomera koji učestvuju u sintezi, hidrogelovi se dele na homopolimere, kopolimere i multipolimere [37]. Hidrogelovi se mogu klasifikovati na neutralne i

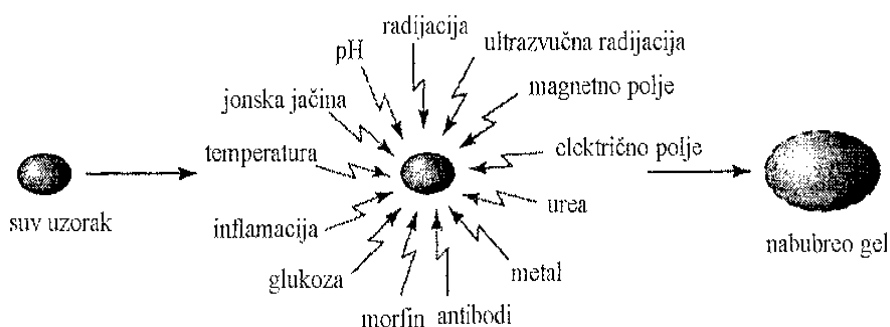
jonske u zavisnosti od prirode bočnih grupa, kao i na neporozne (1-10 nm), mikroporozne (10-100 nm), makroporozne (0.1-1  $\mu\text{m}$ ) i superporozne (>1  $\mu\text{m}$ ), u zavisnosti od veličine pora [2, 38].

Na osnovu ponašanja hidrogelova pod uticajem promena u spoljašnjoj sredini hidrogelovi se dele na konvencionalne (ne reaguju na spoljne stimulanse) i hidrogelove osetljive na spoljne uticaje, kod kojih dolazi do promena nekih svojstava kao odgovor na promenu u spoljašnjoj sredini.

Poslednjih godina sve više pažnje se fokusira upravo na hidrogelove osetljive na spoljne stimulanse ili takozvane „inteligentne“ hidrogelove čija svojstva mogu da se kontrolišu ne samo promenom molekulske strukture, već i podešavanjem spoljašnjih uslova.

Karakteristično svojstvo koje ih ustvari čini inteligentnim, je njihova sposobnost da odgovore na veoma male promene u spoljašnjoj sredini. Jedinstvenost ovih materijala leži ne samo u brzim makroskopskim promenama njihove strukture, već i u činjenici da su ove promene reverzibilne. Odgovori na spoljne stimulanse se manifestuju kao promene jednog ili više svojstava, najčešće zapremine, oblika ali i površinskih karakteristika, strukture mreže, mehaničkih svojstava, propustljivosti, prelaskom iz sol u gel stanje, degradiranjem i sl. [39]. Spoljašnji stimulanse koji izazivaju ove promene su različiti i prikazani su na Slici 1.1.

U zavisnosti od toga na koji faktor iz okoline reaguju hidrogelovi se klasifikuju na pH-, temperaturno-, elektro-osetljive hidrogelove, hidrogelove osetljive na svetlost, glukozu, pritisak, magnetno polje itd. Posebno interesovanje postoji za pH- i temperaturno-osetljive hidrogelove, jer su pH medijuma i temperatura dva faktora koji se najčešće menjaju u fiziološkim, biološkim i hemijskim sistemima [1, 40].



**Slika 1.1.** Spoljašnji stimulanse koji utiču na bubrenje hidrogelova osetljivih na spoljne stimulanse [9, 37].

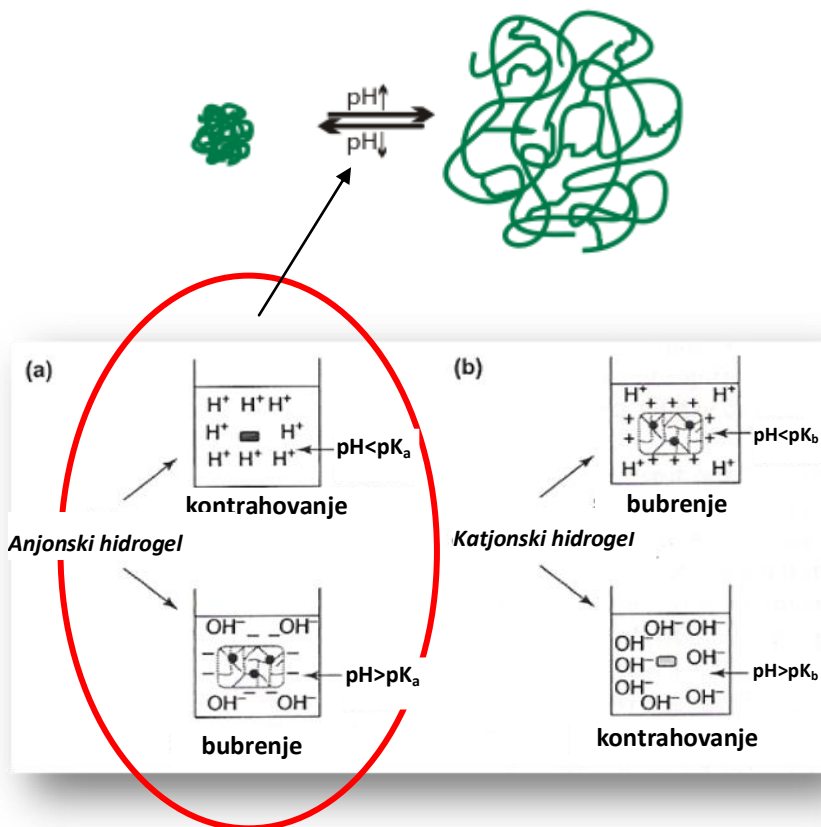
Zahvaljujući navedenim specifičnim svojstvima hidrogelovi osetljivi na spoljne stimulanse se danas koriste u raznim oblastima: za izradu mekih kontaktnih sočiva, katetera, za prevlake za opekotine, kao nosači za rast ćelija i tkiva, za izradu veštačkih hrskavica, glasnih žica i drugih organa, za separacione membrane, za dečije pelene za jednokratnu upotrebu, za otpuštanje agrohemičija, za uklanjanje boja i jona teških metala, itd. [8, 41, 42].

### 1.2.1. pH osetljivi hidrogelovi

pH osetljivi hidrogelovi poseduju bočne grupe sposobne da primaju ili otpuštaju protone kao odgovor na promenu pH vrednosti okoline, ali i jonske jačine medijuma. Pri tome, veoma male promene pH i/ili jonske jačine medijuma mogu da izazovu značajne promene veličine pora u polimernim mrežama, odnosno značajne promene stepena bubrenja.

U zavisnosti od prirode bočne grupe pH osetljivi hidrogelovi mogu biti *anjonski*, kod kojih su bočne grupe najčešće karboksilne ili sulfonske, *katjonski*, koji uglavnom poseduju bočne amino grupe ili *amfifilni*, kada sadrže i anjonske i katjonske bočne grupe. U ovu grupu spadaju i polielektroliti koji sadrže jonizujuće grupe u osnovnom ili bočnim lancima, a koje neki autori posmatraju i kao ternarne smeše vode, polimerne mreže i pokretnih jona [39].

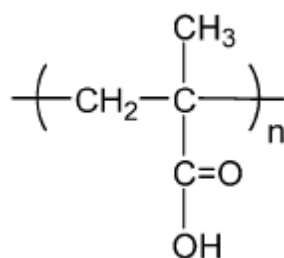
U vodenom rastvoru, određene pH vrednosti i jonske jačine, bočne grupe jonizuju i nastaje fiksno naelektrisanje na polimernoj mreži. Kao rezultat, nastale odbojne elektrostatičke sile između polimernih lanaca utiču na povećanje rastojanja između delova lanaca povećavajući apsorpciju vode, a samim tim i stepen bubrenja. Anjonski hidrogelovi bubre u rastvorima u kojima je  $pH > pK_a$  vrednosti za datu polimernu mrežu, dok se pri nižim vrednostima pH kontrahuju. Obrnuto je u slučaju bubrenja katjonskih hidrogelova: oni bubre pri pH vrednostima ispod  $pK_b$ , a pri pH vrednostima iznad  $pK_b$  se kontrahuju. Opisano ponašanje anjonskih i katjonskih hidrogelova prikazano je na Slici 1.2. Hidrogelovi koji poseduju i anjonske i katjonske bočne grupe bubre na vrlo visokim i vrlo niskim pH, kada dolazi do jonizacije grupa koje ulaze u njihov sastav [40, 43, 44, 45].



**Slika 1.2.** Bubrenje pH osetljivih hidrogelova: a) anjonskih i b) katjonskih [9].

### 1.3. Poli(metakrilna kiselina), hidrogelovi i kompoziti na bazi MAA

Polimetakrilna kiselina (PMAA) (Slika 1.3.) je polimer čije je ponašanje u vodenim rastvorima posledica mogućnosti jonizacije bočnih -COOH grupa, formiranja vodoničnih veza i ostvarivanja hidrofobnih interakcija usled posedovanja -CH<sub>3</sub> grupa. Kako je metakrilna kiselina asimetričan monomer vinilnog tipa, moguće je da se tokom propagacije MAA molekuli postavljaju i izotaktično i sindiotaktično. Čisto sindiotaktični lanci PMAA nisu rastvorni u vodi usled stvaranja veoma povezanih aglomerata i jedini način za njeno rastvaranje je neutralizacija karboksilnih grupa. Ataktična PMAA je, s druge strane, rastvorna u vodi, ali pri dostizanju nekih koncentracija dolazi do formiranja potpuno transparentnog, veoma krutog gela. Ovo se dešava pri niskim pH, kada je većina karboksilnih grupa nejonizovana i umreženja se ostvaruju putem vodoničnih i hidrofobnih interakcija između sindiotaktičnih segmenata. Hlađenjem nastalog gela dolazi do gel-sol prelaza i ponovnog rastvaranja [46].



**Slika 1.3.** Struktura poli(metakrilne kiseline).

Poli(metakrilna kiselina) se često koristi u različitim materijalima radi poboljšanja hidrofilitnosti, sorpcionih, mukoadhezivnih i drugih svojstava. Hsu i saradnici su kalemljenjem poli(metakrilne kiseline) na ljusku pirinča, i naknadnim neutralisanjem natrijum-hidroksidom, sintetisali materijal pogodan za sorpciju veoma otrovnog herbicida, 1,1-dimetil-4,4-bipiridinium-dihlorida [47]. Biomedicinski polimerni materijal na bazi poli(2-hidroksi-etilmetakrilata-*ko*-N-vinilpirolidona) površinski je modifikovan kalemljenjem poli(metakrilne kiseline). Na ovaj način je očuvana biokompatibilnost i postignuto površinsko negativno naelektrisanje sintetisanih mikrosfera koje je omogućilo upotrebu ovog kompozita u prečišćavanju krvi, uklanjanjem baznih lipoproteina niske gustine [48]. Sinteza abraziva na bazi  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jezgra presvučenog poli(metakrilnom kiselinom) izvedena aktiviranjem površine  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i kalemljenjem PMAA lanaca, dala je materijal koji nije sklon aglomerizaciji i ima bolju disperznu stabilnost i performanse prilikom primene u procesu hemijsko-mehaničkog poliranja u odnosu na čist  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abraziv [49].

Sistemi za kontrolisano otuštanje lekova su još jedna oblast u kojoj su se kompoziti i hidrogelovi PMAA pokazali korisnim zahvaljujući pH osetljivosti i odličnoj mukoadhezivnosti [50, 51, 52]. García i saradnici su sintetisali hidrogelove poli(metakrilne kiseline) i izveli *in vitro* ispitivanje kontrolisanog otpuštanja metoklopramid hidrohlorida. Sinteze su izvedene radikalnom polimerizacijom i umrežavanjem na povišenoj temperaturi u prisustvu N,N'-metilenbisakrilamida (MBA) kao umreživača i kalijum persulfata ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) kao inicijatora. Rezultati su pokazali da povećanje pH vrednosti medijuma sa 1.2 koliko odgovara simuliranim želudačnim tečnostima (SGF) na 8.5 koliko iznosi pH simuliranih uslova u tankom crevu (SIF), izaziva značajno povećanje brzine otpuštanja metoklopramid hidrohlorida, usled povećanja stepena jonizacije  $-\text{COOH}$  grupa i stepena bubrenja [53]. Taloženjem poli(metakrilne kiseline) i skroba u kiseloj sredini, dobijeni su kompoziti koji su pokazali potpunu stabilnost u želudačnim tečnostima i zaštitni efekat prema amoksicilin-u i pepsidazama inkorporiranim u njihovu strukturu. Tek na  $\text{pH} > 5$  došlo je do hidrolitičke razgradnje i oslobađanja aktivnih supstanci, što znači da bi ovi materijali mogli da budu

potencijalni nosači za lekove koji treba da prođu kroz želudac i da se doziraju u tankom crevu [54]. PMAA se pokazala i kao obećavajući materijal u inkapsulaciji proteina i njihovoj oralnoj primeni zahvaljujući dobroj apsorpciji i sposobnosti da inhibira proteolitičke enzime [55].

I na polju zaštite životne sredine iskorišćena su interesantna svojstva poli(metakrilne kiseline) i to u procesima fizičko-hemijskog tretmana otpadnih voda, gde se, zbog izraženih mogućnosti za stvaranje kompleksa sa metalnim jonima, koristi kao flokulant i disperzno sredstvo.

Poli(metakrilna kiselina) se izučava već nekoliko decenija kao jedan od najpopularnijih pH osetljivih polimera. Ipak, sinteza i svojstva hidrogelova na bazi delimično i potpuno neutralisane metakrilne kiseline, odnosno, kopolimernih poli(metakrilna kiselina-*ko*-natrijum-metakrilat) i poli(natrijum-metakrilat) hidrogelova, kao i njihovih kompozita sa zeolitima, nisu ranije publikovani.

#### **1.4. Bubrenje hidrogelova**

Jedno od najvažnijih i najviše ispitivanih svojstava hidrogelova je sposobnost da u kontaktu sa kompatibilnim rastvaračem, npr. vodom, bubre. Kada se kserogel potopi u rastvarač dolazi do interakcija između makromolekulskih lanaca i molekula rastvarača koje su dovoljno jake da izduže lance između čvorova mreže, ali ne i da raskinu veze kojima su umreženi makromolekulski lanci. Bubrenje neutralnih polimernih mreža može da se objasni kao posledica suprotstavljanja osmotskog pritiska, koji predstavlja pogonsku silu bubrenja i izaziva istezanje polimernih lanaca i širenje mreže, i elastičnog pritiska, koji teži da zadrži konformaciju sa najnižim sadržajem energije i stoga sprečava istezanje lanaca. Razlika ovih pritisaka uslovljava da se gel skuplja i širi, dok se njihovim izjednačavanjem uspostavlja ravnotežno stanje. U slučaju jonskih hidrogelova u obzir mora da se uzme uticaj mešanja jona sa rastvaračem, kao i disocijacija bočnih grupa [56].

Još od sredine prošlog veka i Flory-jeve teorije bubrenja [57], pa do danas, razvijen je veliki broj teorija i modela kojima se sa većom ili manjom uspešnošću opisuje ovaj proces.

Jedne teorije se zasnovaju na zajedničkom kretanju mreže i rastvarača tokom procesa bubrenja, odnosno difuzionom kretanju „adsorpcionog kompleksa” nastalog kao rezultat interakcije između rastvarača i polimerne mreže [58].

Druge teorije predložu model baziran na pretpostavci da se tokom procesa bubrenja odvija fazna transformacija hidrogela iz staklastog u gumoliko stanje, a na osnovu promene deformacije mreže pri smicanju tokom vremena, pod uticajem konstantnog napona koji je posledica interakcije molekula rastvarača i polimerne mreže [58].

Za opis bubrenja polielektrolita najviše se koriste takozvani višefazni model i model transporta [59].

Bez obzira na izbor teorijskog pristupa bubrenju, iz navedenog je jasno da je voda vrlo važna komponenta u sistemu hidrogela, tako da je stanje vode u hidrogelovima bilo predmet istraživanja mnogih radova. Iako prirodu vode unutar polimerne mreže nije lako odrediti, došlo se do zaključka da se voda u hidrogelovima nalazi u više stanja [60, 61, 62]. Molekuli vode prvo hidratišu najpolarnije hidrofilne grupe sa kojima mogu da obrazuju vodonične veze. Voda apsorbovana na ovaj način naziva se „primarno vezana voda“. Kada primi ovu vodu gel počinje da se širi apsorbujući „sekundarno vezanu vodu“. Posle interakcija bliskog dejstva, tj. interakcija između grupa duž osnovnog lanca i molekula vode, gel apsorbuje dodatnu količinu vode koja ispunjava mrežu sve do dostizanja ravnotežnog stepena bubrenja, i naziva se „slobodna voda“. Ona se dalje deli na „srednju“, „vezanu“ i „pravu slobodnu vodu“, pri čemu se „srednja slobodna voda“ nalazi između druge dve.

Kod hidrogelova poli(metakrilne kiseline) sintetisanih sa 20 mas% MAA, 0.5 mas% MBA i 1 mas% inicijatora  $K_2S_2O_8$  i nabubrelih do ravnoteže, DSC merenja su pokazala da je udeo slobodne vode 51%, a vezane 34.2% [53].

Hidrogelovi nemaju homogenu strukturu, već u njima postoje manje umrežena područja koja upijaju veliku količinu vode i u kojima su dispergovana gusto umrežena područja, klasteri ili grozdovi, koji upijaju male količine vode [63].

Prema nekim autorima, poroznost kao i tip strukture pora imaju najveći uticaj na mehanizam bubrenja hidrogelova, dominantno stanje vode u njima, brzinu bubrenja i kao rezultat svega toga na njihovu primenu. U Tabeli 1.1. je prikazano kako struktura pora utiče na ponašanje hidrogelova pri bubrenju.



**Tabela 1.1.** Podela hidrogelova na osnovu poroznosti i njen uticaj na bubrenje [64]

Tip hidrogela	Veličina pora	Dominantno stanje vode	Dominantan mehanizam bubrenja	Brzina bubrenja	Upotreba
neporozni	1-10 nm	Vezana	Difuzija kroz slobodnu zapreminu	Veoma spora, zavisna od veličine uzorka	Razne, od kontaktnih sočiva do veštačkih mišića
mikroporozni	10-100 nm	Uglavnom vezana	Kombinacija molekulske difuzije i konvekcije u porama ispunjenim vodom	Spora, zavisna od veličine uzorka	Uglavnom u biomedicini i kontrolisanom otpuštanju
makroporozni	0,1-1 $\mu$ m	Uglavnom vezana	Difuzija u porama ispunjenim vodom	Brza, zavisna od veličine uzorka	Kao superapsorbenti u npr. pelenama
superporozni	>1 $\mu$ m	Uglavnom slobodna	Kapilarne sile	Veoma brza, nezavisna od veličine uzorka	U sistemima za kontrolisano otpuštanje lekova, inženjerstvu tkiva itd.

Ipak, kako je i sama poroznost hidrogelova posledica više faktora, može se zaključiti da ponašanje hidrogelova pri bubrenju zavisi od velikog broja parametara:

- (1) svojstava polimerne mreže (stepen umreženja, naelektrisanje, koncentracija i  $pK_a$  jonizujućih grupa, stepen jonizacije, hidrofilnost ili hidrofobnost [65], sastav hidrogela [66]),
- (2) osobina medijuma u kom se bubrenje odvija (pH i jonska jačina [53], kontraioni i njihova valenca [67], vrsta pufera [68]) i
- (3) temperature polimerizacije i bubrenja [16, 69].

Stepen umreženja polimerne mreže koji je određen koncentracijom umreživača u reakcionoj smeši, krucijalni je parametar sinteze koji određuje srednju molarnu masu između dve susedne tačke umreženja, a samim tim i mnoga druga svojstva hidrogela, među kojima posebno stepen bubrenja i mehanička svojstva [70]. Tendencija opadanja ravnotežnog stepena bubrenja sa povećanjem koncentracije umreživača je zabeležena za mnoge sisteme hidrogelova [18, 71, 72]. García i saradnici su ispitivali parametre mreže i bubrenja hidrogelova na bazi metakrilne kiseline i potvrdili da što je veća

upotrebljena koncentracija umreživača to je manja pokretljivost polimernih lanaca, a stoga i stepen bubrenja [53].

Kao što je već rečeno, anjonski hidrogelovi mnogo više bubre u rastvorima sa pH vrednostima višim od pKa [73, 74, 75] što su između ostalih pokazali i Bajpai i Singh proučavajući hidrogelove poli(metakrilamid-ko-metakrilna kiselina). Oni su uočili da hidrogelovi malo menjaju zapreminu pri promeni pH pufera od 1.0 do 6.0 i pri konstantnoj jonskoj jačini rastvora, ali i da pri  $pH \approx 6.6$  ravnotežni stepen bubrenja značajno raste, a zatim ostaje konstantan sa daljim povećanjem pH [76].

Kako u biološkim sistemima, tako i u mnogim fizičkim i hemijskim procesima, izmena jona ima vrlo važnu ulogu, potrebno je istaći da je utvrđeno da promena valence mobilnih jona može da predstavlja okidač za velike promene u stepenu bubrenja jonskih hidrogelova. Ovo može da se objasni smanjenjem osmotskog pritiska, do kog dolazi zbog smanjenja razlike u koncentraciji jona između hidrogela i rastvora, kao posledice povećanja valence kontraiona [77]. S tim u vezi je pokazano i da pri istoj vrednosti pH i jonske jačine rastvora, hidrogelovi manje bubre u puferima sa viševalentnim jonima u odnosu na puferne kod kojih su joni monovalentni [9].

#### 1.4.1. Stepen bubrenja

Da bi se odredile osnovne karakteristike procesa bubrenja, pre svega kinetika, energija aktivacije i ravnotežni stepen bubrenja, potrebno je da se prati promena mase ili zapremine tokom kontakta hidrogela sa rastvaračem.

Izotermni stepen bubrenja ( $SD$ ), definisan kao razlika između mase nabubrelog hidrogela u vremenu  $t$  ( $m_t$ ) i mase suvog uzorka (kserogela) ( $m_0$ ), podeljena masom kserogela ( $m_0$ ), je određen na konstantnoj temperaturi i izračunava se pomoću jednačine (1):

$$SD = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (1)$$

Ravnotežni stepen bubrenja ( $SD_{eq}$ ) je stepen bubrenja hidrogela u stanju ravnoteže, tj. kada uzorak hidrogela dostigne konstantnu masu ( $m_{eq}$ ):

$$SD_{eq} = \frac{m_{eq} - m_0}{m_0} \quad (2)$$

U literaturi se često koristi i normalizovani stepen bubrenja,  $\alpha$ , odnosno stepen konverzije za proces bubrenja:

$$\alpha = \frac{SD}{SD_{eq}} \quad (3)$$

#### 1.4.2. Kinetika bubrenja hidrogelova

Kada se govori o kinetici bubrenja hidrogelova, retko se misli na homogenu kinetiku sa ciljem da se odrede konstante brzine i mehanizam reakcije, već uglavnom na heterogenu kinetiku koja podrazumeva traženje modela koji statistički najbolje opisuje eksperimentalne podatke. Ukoliko je moguće, izbor modela je poželjno podržati i nekim dodatnim metodama kao što su mikroskopija, spektroskopija i dr.

Za opis kinetike bubrenja hidrogelova predložen je veliki broj matematičkih modela.

Ritger i Peppas su pretpostavljajući da bubrenje hidrogelova uključuje kretanje većih segmenata, sa krajnjim rezultatom u vidu povećanja rastojanja između makromolekulskih lanaca, dali polu-empirijsku jednačinu koja opisuje promenu mase hidrogela sa vremenom u toku procesa bubrenja: [78]

$$\frac{m_t}{m_\infty} = kt^n \quad (4)$$

Odatle je brzina bubrenja:

$$\frac{d(m_t/m_\infty)}{dt} = knt^{n-1} \quad (5)$$

gde su  $m_t$  i  $m_\infty$  masa vode apsorbovana u trenutku  $t$ , odnosno pri dostizanju ravnoteže,  $n$  karakterističan eksponent koji opisuje mehanizam transporta penetranta i zavisi od oblika uzorka, koeficijent  $k$  karakteristična konstanta hidrogela koja predstavlja konstanu brzine ovog modela i  $t$  vreme bubrenja.

Za planarnu geometriju, kada je  $n \leq 0.5$ , dominantan tip transporta fluida u gel je Fick-ova difuzija i brzina bubrenja je proporcionalna  $t^{0.5}$ . Tada je proces bubrenja difuziono kontrolisan jer je difuzija fluida u gel sporija od relaksacije polimernih lanaca. Ako je  $0.5 < n < 1$  onda je dominantan tip transporta fluida ne-Fick-ova (anomalna) difuzija i brzina bubrenja je proporcionalna  $t^{n-1}$ . Ne-Fick-ova difuzija se dešava kada su slične brzina difuzije fluida u hidrogel i brzina relaksacije polimernih lanaca. Kada je relaksacija polimernih lanaca proces koji određuje ukupnu brzinu bubrenja, tada je  $n=1$  i brzina bubrenja ne zavisi od vremena (reakcija nultog reda). U slučaju da je  $n > 1$  reč je o super tipu II difuzije kada je brzina bubrenja  $\sim t^{n-1}$  i proces takođe relaksaciono kontrolisan [79].

Kako bubrenje može da se posmatra kao kontinualni prelazak iz nesolvatsanog (suvog) staklastog ili delimično gumolikog stanja u relaksirano gumoliko stanje, može se primetiti da mehanizam transporta fluida zavisi i od blizine temperature na kojoj se izvodi bubrenje i temperature prelaska u staklasto stanje ( $T_g$ ). Bajpai i saradnici su primetili da se Fick-ov tip transporta dešava kada je  $T_g$  polimera značajno ispod temperature na kojoj se odvija bubrenje, jer su polimerni lanci tada dosta pokretni i difuzija vode je sporiji proces. Ukoliko se eksperimenti izvode na temperaturama ispod  $T_g$  polimera, polimerni lanci nisu dovoljno pokretni da dozvole brz ulazak molekula vode, i dominantna je ne-Fick-ova, slučaj II ili super slučaj II difuzija, zavisno od relativnih odnosa brzina difuzije fluida i relaksacije polimernih lanaca [80].

Primenjivost jednačine (4) je potvrđena u mnogim slučajevima, ali do  $\alpha=0.6$ , pa su radi dobijanja boljih rezultata pri većim stepenima konverzije, Berns i Hopfenberg predložili model zasnovan na pretpostavci da je kinetika bubrenja ograničena relaksacijom polimernih lanaca i predstavili ga sledećom jednačinom [81]:

$$\frac{d(m_t/m_\infty)}{dt} = k_1(m_\infty - m_t) \quad (6)$$

u kojoj je  $k_1$  konstanta brzine relaksacije, a ostali simboli imaju ranije dato značenje. Integraljenjem jednačine (6) dobija se:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - A \exp(-k_2 t) \quad (7)$$

gde je  $A$  konstanta, koju je kao i  $k_2$  moguće odrediti iz nagiba i odsečka pravolinijske zavisnosti  $\ln(1-m_t/m_\infty)$  vs.  $t$ .

Za opis ne-Fick-ovog tipa transporta vode u hidrogel, Peppas i saradnici su dali jednačinu koja uzima u obzir doprinos relaksaciono kontrolisanog procesa,  $k_1 t$ , i difuziono kontrolisanog procesa,  $k_2 t^{0.5}$  [82]:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = k_1 t + k_2 t^{0.5} \quad (8)$$

U literaturi se često za opis kinetike bubrenja hidrogelova koristi i Scott-ova jednačina, predstavljena u diferencijalnom obliku:

$$\frac{dm_t}{dt} = k_s (m_\infty - m_t)^2 \quad (9)$$

ili posle integracije:

$$\frac{t}{m_t} = A + Bt \quad (10)$$

gde su A i B recipročne vrednosti početne brzine bubrenja i ravnotežnog stepena bubrenja redom, tj.  $A = \frac{1}{\left(\frac{dm_t}{dt}\right)_0} = \frac{1}{k_S m_\infty^2}$  i  $B = \frac{1}{m_\infty}$ .

Razvijeni su i složeniji modeli koji se zasnivaju na kombinaciji elektro-hemijskih i elektro-mehaničkih jednačina, koje opisuju jonski transport u hidrogelu i disocijaciju funkcionalnih grupa, odnosno deformaciju polimerne mreže i protok fluida u njoj. Grimshaw je upotrebio ovakav pristup za opis kinetike bubrenja polielektrolitnih membrana, dok su De i saradnici modifikovali njegov model uključivši i uticaj pH pufera na kinetiku bubrenja hidrogelova [83, 84].

Adnađević i saradnici su razvili novi metod za utvrđivanje kinetičkog modela procesa bubrenja hidrogelova, koji je do tada pod nazivom „model redukovano vremena” korišćen za analiziranje kinetičkih modela reakcija čvrstog stanja [85]. Oni su ispitujući kinetiku bubrenja hidrogelova poli(akrilne kiseline) utvrdili da tradicionalne jednačine koje se koriste za opis Fikove difuzije, kao i jednačine prvog i drugog reda daju zadovoljavajuće slaganje sa eksperimentalnim podacima samo u ograničenim delovima procesa bubrenja. Primenom metode normalizovanog vremena došli su do zaključka da je bubrenje PAA hidrogelova u destilovanoj vodi i u opsegu temperatura od 25°C do 45°C kontrolisano promenama na granici faza tj. površinskim skupljanjem (model R2 u Tabeli 1.2.) [58].

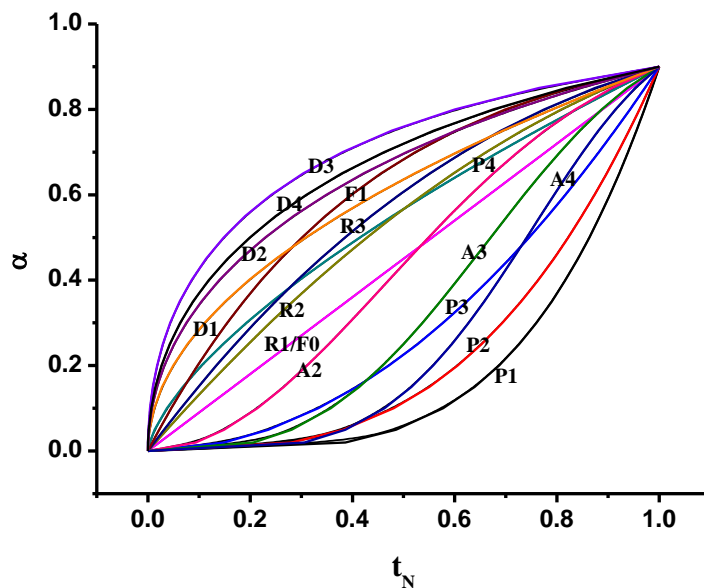
#### **1.4.2.1. Metoda normalizovanog vremena**

Metoda normalizovanog ili redukovano vremena se zasniva na transformaciji eksperimentalno određene krive konverzije, kojom se predstavlja zavisnost stepena konverzije procesa (ovde bubrenja),  $\alpha$ , od vremena,  $\alpha=f(t)_T$ , u eksperimentalnu normalizovnu krivu konverzije  $\alpha=f(t_N)_T$ , u kojoj je  $t_N$  normalizovano (redukovano) vreme, dato kao:

$$t_N = \frac{t}{t_{0,9}} \quad (11)$$

gde je  $t_{0,9}$  vreme koje odgovara stepenu konverzije od 0.9 [86]. Korišćenjem normalizovanih krivih konverzije moguće je izvesti grafičko i analitičko poređenje eksperimentalnih i teorijskih krivih konverzije, a zatim analiziranjem koeficijenata

korelacije izabrati model koji najbolje opisuje eksperimentalne podatke: ubrzavajuću, usporavajuću, linearni ili sigmoidni [87] (Slika 1.4).



**Slika 1.4.** Master krive teorijskih krivih konverzije [88].

U Tabeli 1.2. su prikazani najčešće korišćeni kinetički modeli za procese u čvrstom stanju, koji na osnovu reakcionog mehanizma mogu da se podele u pet grupa: stepeni zakon (P), fazno kontrolisane reakcije (R), red reakcije (F), reakcije opisane Avramijevom jednačinom (A) i difuziono kontrolisane reakcije (D).

**Tabela 1.2.** Najčešći kinetički modeli reakcija u čvrstom stanju [87].

Oznaka	Model reakcije	Diferencijalni oblik $f(\alpha) = \frac{1}{k} \frac{d\alpha}{dt}$	Integralni oblik $g(\alpha) = kt$
R1/F0	0 reda (Polany-Winger-ova jednačina)	1	$\alpha$
R2	Reakcija kontrolisana promenama na granici faza (površinsko skupljanje)	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
R3	Reakcija kontrolisana promenama na granici faza (zapreminsko skupljanje)	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
F1	I reda (Mampel-ova jednačina)	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
F2	II reda	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
F3	III reda	$(1 - \alpha)^3$	$0.5[(1 - \alpha)^{-2} - 1]$
D1	Jednodimenziona difuzija	$0.5\alpha$	$\alpha^2$
D2	Dvodimenziona difuzija	$-\frac{1}{\ln(1 - \alpha)}$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
D3	Trodimenziona difuzija (Jander-ova jednačina)	$\frac{3}{2}(1 - \alpha)^{2/3} [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
D4	Trodimenziona difuzija (Ginstling-Brounshtein-ova jednačina)	$\frac{3}{2}[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]$	$(1 - \frac{2}{3}\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}$
P2	Stepeni zakon	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
P3	Stepeni zakon	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
P4	Stepeni zakon	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
A2	Avrami-Erofeev-a jednačina	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
A3	Avrami-Erofeev-a jednačina	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
A4	Avrami-Erofeev-a jednačina	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$

### 1.4.3. Energija aktivacije bubrenja i njena zavisnost od stepena konverzije

Brzina procesa, generalno, može da se predstavi kao funkcija temperature (T) i stepena konverzije ( $\alpha$ ):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (12)$$

gde je  $f(\alpha)$  diferencijalni oblik reakcionog modela, a  $k(T)$  konstanta brzine procesa, data Arenijusovom jednačinom:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (13)$$

u kojoj je A pre-eksponencijalni faktor, E energija aktivacije i R univerzalna gasna konstanta.

Mnogi autori smatraju da je jednako važno utvrditi reakcioni model i Arenijusove parametre procesa (A i E), zajedno nazvane kinetičkim tripletom, što se može postići pri izotermnim ili neizotermnim uslovima, korišćenjem izokonverzije ili metode normalizovanog vremena [88]. Kako su u ovom radu kinetički eksperimenti rađeni na konstantnim temperaturama, predstavice se samo izotermni pristup.

Metodom normalizovanog vremena moguće je za pretpostavljeni reakcioni model odrediti vrednosti konstante brzine na nekoliko temperatura. To se postiže korišćenjem integralnog oblika kinetičkog modela  $g(\alpha)=kt$ , odakle se k izračunava kao nagib zavisnosti  $g(\alpha)$  vs. t. Zatim se na uobičajen način, primenom logaritamskog oblika Arenijusove jednačine izračunavaju energija aktivacije i pre-eksponencijalni faktor:

$$\ln(k(T)) = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (14)$$

Prednosti izokonverzionih metoda u odnosu na metodu normalizovanog vremena su u tome što dozvoljavaju da se energija aktivacije odredi kao funkcija stepena konverzije i/ili temperature i što nije neophodno praviti pretpostavku o modelu procesa.

Fridmanova izokonverzionna metoda se bazira na pretpostavci da je brzina reakcije pri datom stepenu konverzije funkcija samo temperature. Ova pretpostavka omogućava određivanje energije aktivacije i pre-eksponencijalnog faktora, za svaki stepen konverzije u čitavom opsegu procesa bubrenja, korišćenjem sledeće jednačine:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \ln(A_\alpha f(\alpha)) - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (15)$$



u kojoj su  $E_\alpha$  i  $A_\alpha$  energija aktivacije, odnosno pre-eksponencijalni faktor za dati stepen konverzije  $\alpha$ , a  $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha$  brzina procesa bubrenja, takođe za dati stepen konverzije  $\alpha$ . Ukoliko je dijagram zavisnosti  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha$  od  $\frac{1}{T}$  prava linija, onda  $E_\alpha$  može da se odredi iz nagiba, a poznavanje modela omogućava izračunavanje i  $A_\alpha$  [89].

#### 1.4.4. Uticaj mikrotalasnog i ultrazvučnog polja na bubrenje hidrogelova

Mnoge od predloženih primena hidrogelova osetljivih na spoljne stimulanse uključuju kontrolisano otpuštanje različitih supstanci i to određenom brzinom i na specifičnom mestu. Ovi hidrogelovi mogu da se podele u dve grupe:

1. *samoregulišuci hidrogelovi*, čije je ponašanje regulisano povratnom informacijom iz sistema u kom se primenjuju, bez spoljašnje intervencije;
2. *hidrogelovi kontrolisani spolja*, čije je ponašanje kontrolisano spoljašnjim aktivatorom [90].

pH osetljivi hidrogelovi spadaju u prvu grupu i pokazali su se kao vrlo pogodni za korišćenje u sistemima za kontrolisano i ciljano otpuštanje lekova u ljudskom organizmu, posebno u gastrointestinalnom traktu gde se pH vrednost menja od 1-3 u želucu do  $\geq 7$  u crevima [2, 9, 40, 42]. Primena hidrogelova koji se oslanjaju na spoljašnji stimulanis nije uvek jednostavna usled nemogućnosti da se taj stimulanis primeni lokalno, na željenom mestu. Takav je slučaj sa temperaturno osetljivim hidrogelovima u slučaju njihove primene *in vivo*.

Koncept korišćenja hidrogelova osetljivih na ultrazvučno polje u sistemima za kontrolisano i ciljano otpuštanje farmaceutski aktivnih supstanci novijeg je datuma i predstavlja još uvek neistraženo područje. Primena ultrazvučnog polja, kao posebno pogodnog stimulanisa, interesantna je zbog činjenice da je metoda neinvazivna i da se odavno uspešno koristi u drugim oblastima medicinskog tretmana i dijagnostike [91].

Do sada se svega nekoliko autora bavilo uticajem ultrazvučnog polja na hidrogelove i to pre svega sa aspekta mogućnosti oslobađanja aktivnih supstanci smeštenih u njihovoj strukturi. Pri tome nije utvrđen nikakav šablon u makroskopskim karakteristikama hidrogelova koji bi ukazao na njihovu osetljivost na ultrazvučno polje. Kod nekih biodegradabilnih polimernih materijala uočeno je da se sa povećanjem intenziteta ultrazvučnog polja povećava brzina otpuštanja leka zbog ubrzane degradacije polimera [92]. Osetljivost na ovaj stimulanis pokazali su i nebiodegradabilni hidrogelovi na bazi poli(hidroksietilmetakrilata) (PHEMA) i poli(hidroksi-etilmetakrilat-*ko-N,N*-dimetil-

aminoetilmetakrilata) (poli(HEMA-*ko*-DMAEMA)). Kod njih je primećeno da količina vode korišćena pri polimerizaciji utiče na dobijanje mikro- (<45% vode) ili makroporaznih struktura koje se različito ponašaju pod dejstvom ultrazvučnog polja. Povećanje brzine otpuštanja bacitracina sa povećanjem frekvencije, primećeno je kod mikroporoznih hidrogelova, što je pokazalo da ultrazvučno polje ima ulogu ubrzivača transporta mase koja se više ispoljava u difuziono kontrolisanim sistemima [90].

Mikrotalasno polje je još jedan potencijalni stimulans, čije dejstvo na ponašanje hidrogelova, osim u domenu uslova mikrotalasnih polimerizacija, prema dosadašnjim saznanjima, nije ranije publikovano.

## 1.5. Mehanička svojstva hidrogelova

Za primenu hidrogelova od izuzetnog značaja je postizanje odgovarajućih mehaničkih svojstava, koja karakterišu njihovo ponašanje pod dejstvom sile. Posebno je važno istaći da mehanička svojstva polimernih materijala veoma zavise kako od vremena tako i od temperature [93]. Mehanička svojstva hidrogelova se mogu opisati kombinovanjem teorije gumolike elastičnosti i teorije viskoelastičnosti, koje omogućavaju analiziranje strukture hidrogelova i određivanje srednje molarne mase između dve tačke umreženja i broja elastično efektivnih lanaca, kao i procenu tendencije ka stvaranju cikličnih struktura na krajevima polimernih lanaca umesto njihovog umreženja. Moguće je takođe izvesti ekstrapolaciju mehaničkih svojstava na uslove u kojima će se hidrogelovi primenjivati, a u kojima iz nekih razloga nije moguće izvesti testiranje [94].

Na mehanička svojstva hidrogelova utiče veliki broj faktora koji mogu biti strukturni (hemijska građa monomera, nadmolekulska struktura, molarna masa, umreženost i grananje, kristaliničnost, kopolimerizacija, plastifikatori, punila...) ili spoljašnji (temperatura, vreme, frekvencija ili brzina naprežanja, pritisak, termička istorija, vrsta deformacije...), pa ih je neophodno odrediti eksperimentalno. Za ispitivanje mehaničkih svojstava hidrogelova predložene su različite metode ali su se kao najprimenjivije, a stoga i najčešće korišćene, pokazale one koje uključuju analizu pri istezanju ili kompresiji, dinamičko-mehaničku analizu i oscilatornu reometriju [95].

Generalno, hidrogelovi imaju slaba mehanička svojstva, čime je njihova upotreba u nekim slučajevima ograničena. Poboljšanjem ovih svojstava hidrogelovi bi postali prihvatljiviji za mnoge buduće primene, pa je težnja da se prevaziđu ovi nedostaci rezultirala velikim brojem različitih pristupa.

Jedan od načina za promenu mehaničkih svojstava kopolimernih hidrogelova jeste promena sadržaja pojedinih komponenti. Povećanje količine komponente sa boljim mehaničkim svojstvima utiče na poboljšanje mehaničke jačine hidrogela. Dodatak komonomera koji može da gradi vodonične veze, koje deluju kao dodatno, fizičko umreženje, takođe poboljšava mehanička svojstva, dok ih dodatak hidrofилne komponente, koja povećava stepen bubrenja, slabi. Baker i saradnici su koristili oscilatornu reologiju kako bi ispitali mehanička svojstva poli(akrilna kiselina-ko-akrilamid) i poli(Na-akrilat-ko-akrilamid) hidrogelova kao funkciju sastava i ukupnog sadržaja polimera. Pokazali su da u oba kopolimerna sistema povećanje koncentracije akrilamida (AAm) rezultuje kontinualnim povećanjem modula sačuvane energije do dostizanja platoa pri 75 mas% AAm. Ipak, mnogo je značajnija promena primećena kod poli(Na-akrilat-ko-akrilamid) hidrogelova u odnosu na čist poli(Na-akrilat), što se može pripisati vrlo slabim mehaničkim svojstvima poli(Na-akrilata), koji najviše bubri usled velike koncentracije  $\text{-COO}^-$  grupa [96]. Do sličnih zaključaka su došli i Luo i saradnici varirajući komonomerni odnos u poli(metakrilna kiselina-ko-akrilonitril) hidrogelovima. Dinamičko mehanička analiza je pokazala da dodatak hidrofobnih akrilonitrilnih segmenata značajno poboljšava mehanička svojstva, tj. sposobnost kopolimera da se odupre deformaciji pri kompresiji [97].

Stepen umreženja koji se reguliše dodatkom određene količine umreživača pri sintezi hidrogela, značajno utiče na njegova mehanička svojstva [98]. Veći stepen umreženja obezbeđuje bolja mehanička svojstva, ali i manji stepen bubrenja, pa je neophodno optimizovati koncentraciju umreživača koja će da obezbedi dovoljnu jačinu ali i potrebnu elastičnost. Pored toga, ispitivanje uticaja koncentracije umreživača azobisisobutironitrila (AIBN) na mehanička svojstva hidrogelova na bazi PAA je pokazalo da se pri koncentracijama AIBN-a većim od 5 mas% stvaraju heterogenosti u strukturi u kojima je formirana velika količina cikličnih deformacija koje ne doprinose mehaničkoj jačini hidrogela [99, 100].

Količina rastvarača u reakcionoj smeši takođe utiče na mehanička svojstva hidrogelova. Što je više rastvarača efikasnost umreženja je niža, tendencija ka ciklizaciji i reakcijama višestrukog umrežavanja raste i sve zajedno rezultuje lošijim mehaničkim svojstvima [101]. I izbor ostalih reakcionih parametara: temperature, vremena, intenziteta svetlosti i dr. može da utiče na mehanička svojstva sintetisanih hidrogelova.

Pored navedenih, tradicionalnih načina za rešavanje problema slabih mehaničkih svojstava hidrogelova, javljaju se i novi pristupi: uvođenje kalemljenih kopolimera [16], formiranje superporoznih struktura i hidrogel-pena [102, 103, 104], sinteza interpenetrirajućih (IPN) i semi-interpenetrirajućih (semi-IPN) mreža [101], liofilizacija nabubrelog hidrogela [105], zamrzavanje i sinteza kompozita na bazi

polimerne matrice i neorganskih punila (zeoliti, liskun, montmorilonit, bentonit, atapulgit itd.) [106].

Zheng i saradnici su naizmeničnim zamrzavanjem i topljenjem smeše 15 mas% vodenog rastvora poli(vinilalkohola) (PVA) i 1-4 mas% hidroksiapatita (HA) sintetisali različite PVA/HA kompozite. Ispitali su uticaj broja ciklusa zamrzavanje-topljenje, kao i koncentracije hidroksiapatita na mehanička svojstva dobijenih kompozita i utvrdili da kompozit sa 3 mas% HA i devet ciklusa zamrzavanje-topljenje ima odlična svojstva pri relaksaciji napona i pri puzanju, veći stepen relaksacije i oporavka posle dejstva deformacije, kao i veće module sačuvane i izgubljene energije [107].

## 1.6. Parametri mreže

Karakteristike hidrogelova kao i njihova pogodnost za određenu primenu zavise od njihove strukture. Osnovni parametri koji se koriste za karakterisanje strukture mreže hidrogela su zapreminski udeo polimera u ravnotežno nabubrelom stanju ( $v_{2,s}$ ), srednja molarna masa između dve susedne tačke umreženja ( $M_c$ ) i veličina pora ( $\xi$ ). Ovi parametri su međusobno povezani i mogu da se odrede teorijski ili upotrebom raznih eksperimentalnih tehnika. U ovom radu su korišćena dva pristupa: (1) jednačine koje su predložili Flory i Rehner, a koje se zasnivaju na teoriji ravnotežnog bubrenja [108] i (2) jednačine zasnovane na teoriji gumolike elastičnosti [101].

Srednja molarna masa između dve susedne tačke umreženja određuje elastična svojstva hidrogelova i može da se odredi pomoću sledećih jednačina:

1) prema Flory i Rehner-u:

$$M_c = \frac{-\rho_{xg} V_{H_2O} v_{2,s}^{1/3}}{\ln(1-v_{2,s}) + v_{2,s} + \chi v_{2,s}^2} \quad (16)$$

gde je  $\rho_{xg}$  gustina kserogela,  $V_{H_2O}$  molarna zapremina vode, a  $\chi$  Flory-Huggins-ov parametar interakcija između rastvarača (ovde  $H_2O$ ) i polimera (ovde PMAA).  $v_{2,s}$  i  $\chi$  se računaju na sledeći način:

$$v_{2,s} = \frac{1}{1 + \rho_{xg} S D_{eq}} \quad (17)$$

$$\chi = \frac{\ln(1-v_{2,s}) + v_{2,s}}{v_{2,s}^2} \quad (18)$$

gde je  $SD_{eq}$  ravnotežni stepen bubrenja.

2) prema teoriji gumolike elastičnosti, ukoliko se dinamičko-mehanička ispitivanja izvode u oblasti frekvenciono nezavisnih modula u ravnotežno nabubrelom stanju (oblast platoa), eksperimentalno određen moduo sačuvane energije,  $G'_p$ , odgovara ravnotežnom modulu smicanja,  $G'_e$ , pa  $M_c$  može da se odredi kao:

$$M_c = \frac{F \rho_{xg} RT}{G'_{red}} \quad (19)$$

gde je  $G'_{red} = G'_p v_{2,s}^a$  redukovani modul smicanja, koji se koristi da bi se  $G'_p$  sveo na suvo stanja, pri čemu eksponent  $a$  ima teorijsku vrednost  $-1/3$ , ali često mora da se odredi iz nagiba logaritamske zavisnosti  $G'_p - v_{2,s}$ .  $F$  je faktor čija je vrednost 1 za afine, odnosno  $1-2/f$  za fantomske mreže, pri čemu je  $f$  funkcionalnost umreživača. Za nabubrele hidrogelove je utvrđeno da su bliži fantomskom modelu mreže u kom se lanci smatraju nematerijalnim ili fantomskim i mogu slobodno međusobno da se prepliću [44, 101].

Pored srednje molarne mase između dve susedne tačke umreženja, kao mera umreženosti polimera, nezavisno od toga da li je umreženje hemijske ili fizičke prirode, koriste se još i:

- Stepenn umreženja ( $\rho_c$ ) [19]:

$$\rho_c = \frac{M_0}{M_c} \quad (20)$$

gde je  $M_0$  molarna masa osnovne jedinice, izračunata kao:

$$M_c = \frac{ND \times M_{MAA-Na} + (100\% - ND) M_{MAA}}{100\%} \quad (21)$$

U ovoj jednačini  $ND$  je stepen neutralizacije MAA, a  $M_{MAA}$  and  $M_{MAA-Na}$  su molarne mase metakrilne kiseline i natrijum metakrilata, redom.

- Gustina umreženja ( $q$ ):

$$q = \frac{1}{v M_c} = \frac{\rho_{xg}}{M_c} \quad (22)$$

gde je  $v$  specifična zapremina kserogela.

- Broj elastično efektivnih lanaca totalno indukovanih u savršenu mrežu po jedinici zapremine ( $V_e$ ):

$$V_e = \frac{\rho_{xg} N_A}{M_c} \quad (23)$$

gde je  $N_A$  Avogadrov broj.

Veličina pora se računa kao:

$$\xi = l v_{2,s}^{-1/3} \left( 2 C_n \frac{M_c}{M_0} \right)^{1/2} \quad (24)$$

Ovde je  $C_n$  Flory-jev karakteristični udeo ( $C_n(\text{MAA}) = 14.6$ ), a  $l$  je dužina C-C veze ( $1.54 \times 10^{-10}$  nm) [109].

## Poglavlje II

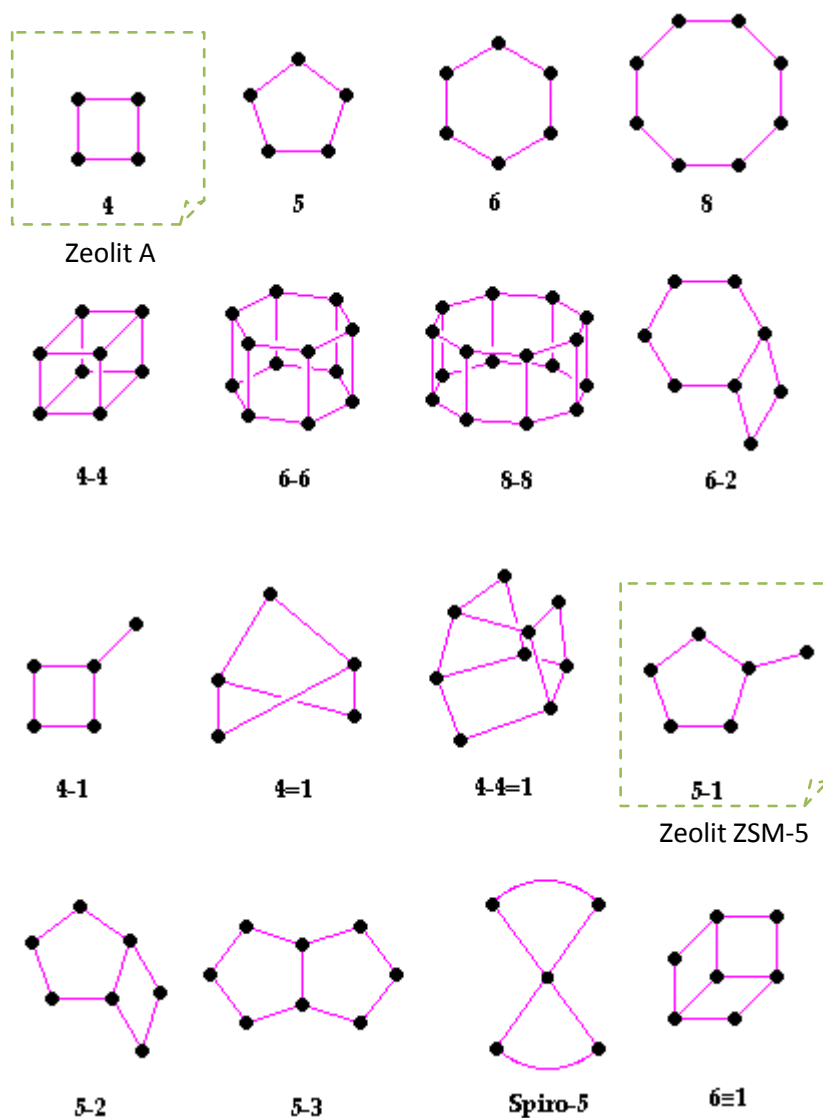
### 2. Zeoliti: pojam, svojstva, primena

Zeoliti su velika grupa kristalnih, hidratiranih alumosilikata, prirodnog ili sintetskog porekla. Karakteriše ih kompleksna, porozna, trodimenziona struktura sa porama u koje mogu da se smeste molekuli vode, različiti katjoni (katjoni alkalnih i zemnoalkalnih metala i pozitivno naelektrisane atomske grupe), pa čak i manji organski molekuli [110]. Ime zeolit (na grčkom „kamen koji ključa”) prvi put koristi švedski naučnik Baron Cronstedt, 1756. godine, opisujući mineral koji otpušta paru kada se zagreje. Do danas je otkriveno preko 600 vrsta zeolita, od čega oko 60 prirodnih, ali se samo sedam javlja u većim ležištima: analhim (ANA), kabazit (CHA), klinoptilolit (HEU), erionit (ERI), mordenit (MOR), filipsit (PHI) i ferierit (FER). Tek otkrićem sintetičkih zeolita sredinom XX veka počinje njihova ubrzana proizvodnja i komercijalna upotreba [111, 112], koja danas premašuje 3 miliona metričkih tona, godišnje [113].

Hemijska formula zeolita je  $M_{2/n}OAl_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ , gde je M katjon valence n, x je 2 ili više i y je broj molekula vode u šupljinama. Strukturu zeolita predstavlja 3D mreža sastavljena od  $AlO_4$  i  $SiO_4$  tetraedara, spojenih preko zajedničkih atoma kiseonika. Atom silicijuma ima četiri valentna elektrona, pa je tetraedar  $SiO_4$  neutralan, ali kada jon  $Al^{3+}$  zameni  $Si^{4+}$  u centru tetraedra, nastaje negativno naelektrisanje kristalne rešetke koje se neutrališe slabo vezanim katjonima vodonika, natrijuma, kalcijuma, magnezijuma itd. smeštenim u porama. Veća koncentracija Al u rešetki zeolita povećava koncentraciju katjona, afinitet prema polarnim molekulima i hidrofилnost mreže. Tetraedri se povezuju preko rogljeva, tj. atoma kiseonika, formirajući različite sekundarne strukturne jedinice (Slika 2.1.), koje se dalje povezuju gradeći čitav niz različitih struktura sa kavezima, šupljinama i kanalima. Prema Međunarodnoj organizaciji za zeolite (IZA) opisano je oko 200 različitih tipova kristalnih rešetki zeolita, svaki sa jedinstvenom topologijom i kodom sastavljenim od tri slova [114].

Za razliku od aktivnog uglja kod kog se pore postepeno sužavaju, zeoliti imaju izuzetno usku raspodelu veličina pora tako da su za određeni tip zeolita sve pore jednog tipa praktično iste. Veličina pora se kreće u opsegu od 0.1 do 2 nm, što omogućava prolaz samo molekulima određenih dimenzija. Na osnovu veličine pora zeoliti su podeljeni u četiri grupe. U prvu grupu spadaju zeoliti sa ultra-velikim porama izgrađenim od bar 14 Si i Al atoma, u drugu oni sa velikim porama (12- o člani prstenovi), u treću grupu spadaju zeoliti sa srednjim porama (10- o člani prstenovi) i poslednju grupu čine zeoliti sa malim porama od 8 članova. Zeoliti sa velikim i srednjim porama se najviše koriste u

katalizi kada je potrebno osigurati laku difuziju molekula do aktivnih centara u porama zeolita, ali u slučajevima sterno-selektivne katalize, selektivne adsorpcije, separacije, hemijskih senzora i nanotehnologije vrlo je važna ne samo veličina već i oblik pora izabranog zeolita. Zeoliti sa malim porama se najčešće koriste u procesima sorpcije kao molekulska sita [115].



**Slika 2.1.** Sekundarne strukturne jedinice u kristalnoj rešetki zeolita [116].

Prirodni zeoliti su nastali dejstvom jezerskih i slanih voda na vulkansko staklo [117], svi su hidrofilni i sadrže  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$  u određenom odnosu, dok je kod sintetskih zeolita moguće dobiti i čistu, hidrofobnu  $\text{SiO}_2$  mrežu ili podešavati udeo  $\text{SiO}_2$ . Sintetički zeoliti se dobijaju hidrotermičkim putem, polazeći od aluminosilikatnog gela ili rastvora, a često i u prisustvu organskih molekula koji utiču na način kristalizacije [118]. Sinteza



zeolita je važna jer omogućava raznovrsnost struktura i predviđanje svojstava i dobijanje hidrofobnih i zeolita sa većim porama, a i upotreba jeftinijih, prirodnih zeolita je ograničena u slučajevima kada se zahteva uniformnost strukture i visok stepen čistoće.

U Tabeli 2.1. je prikazana klasifikacija industrijskih zeolita na osnovu Si/Al odnosa u njihovoj rešetki, kao i primeri nekih od najpoznatijih pripadnika pojedinih grupa. Treba napomenuti i da prirodni zeoliti spadaju uglavnom u srednje silikatne zeolite [119].

**Tabela 2.1.** Klasifikacija sintetičkih zeolita na osnovu Si/Al odnosa u njihovoj rešetki [119].

Klasifikacija	Si/Al odnos	Primeri
Nisko silikatni ili aluminijumom bogati zeoliti	$\approx 1$	zeolit A, zeolit X
Srednje silikatni zeoliti	2 - 5	zeolit Y, zeolit L
Visoko silikatni zeoliti	> 10	ZSM-5, zeolit $\beta$

Najpoznatije oblasti primene zeolita su izmena jona, separacija, kataliza i adsorpcija [120, 121]. U svim navedenim procesima do izražaja dolazi kombinacija specifičnih svojstava zeolita: jaka kiselost (Bronštedova (Si-OH-Al) i Luisova (katjoni u rešetki) kisela mesta), uniformnost veličine pora, selektivnost i stabilnost [111, 122].

Katjoni su sa alumosilikatnom strukturom vezani uglavnom slabijim elektrostatičkim vezama što omogućava njihovu pokretljivost i zamenu katjonima iz rastvora. Usled različitih pozicija unutar kristalne rešetke, u strukturi zeolita postoje različita katjonska mesta sa različitim energijama vezivanja. To, kao i nekompatibilnost dimenzija katjona iz rastvora sa dimenzijama pora, utiče na stepen i kinetiku izmene. Kao jonoizmenjivači zeoliti se najviše koriste u industriji detergenata, gde se dodaju radi omekšavanje vode umesto veoma štetnih fosfata. Zbog velikog jonoizmenjivačkog kapaciteta, moguće selektivnosti i specifičnosti, dobre otpornosti na radijaciju i niz prednosti u odnosu na organske jonoizmenjivače pri imobilizaciji i finalnom odlaganju, sve više se ispituje i mogućnost njihove primene za tretiranje otpadnih radioaktivnih voda [123, 124, 125]. Osim za uklanjanje radioaktivnih katjona zeoliti se koriste i za sorpciju katjonskih boja [126, 127, 128], jona teških i prelaznih metala [129, 130, 131], amonijaka [132, 133] i dimetilsulfida [134] iz vodenih rastvora, za prečišćavanje prirodnog gasa uklanjanjem SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub>, kao i za separaciju plemenitih gasova, azota, kiseonika, freona i formaldehida [135, 136].

Značajna upotreba zeolita, sa velikim potencijalom za dalji razvoj, je i u automobilske industriji, gde je do sada korišćenjem zeolita u konstrukciji dizel motora postignuto smanjenje emisije NO<sub>x</sub> i sitnih čestica i poboljšana oksidacija ugljovodonika i CO.

Od 60.-ih godina prošlog veka, upotreba sintetičkih zeolita pre svega kao katalizatora u procesima krekovanja, hidrokrekovanja, alkilacije i izomerizacije, ali i kao sorbenata i separatora, intenzivno transformiše petrohemijsku industriju, povećavši prinos visoko kvalitetnih goriva, praćen smanjenjem troškova, energetske potrošnje i nepovoljnih ekoloških uticaja [111]. Zeoliti imaju dva svojstva koja ih čine posebno pogodnim za primenu u katalizi:

- oni su jonoizmenjivači, što omogućava uvođenje velikog broja različitih katjona, sa različitim katalitičkim svojstvima u njihovu kristalnu rešetku, a to dalje pruža ogromne mogućnosti za kreiranje katalitičkih svojstava celog sistema u npr. kiselinski ili metalom katalizovanim reakcijama;
- zeoliti su i porozni, kristalni materijali, sa porama čije su dimenzije reda veličine dimenzija jednostavnih molekula, pa stoga poseduju i svojstva molekulskih sita kontrolišući oblik i veličinu reaktanata i proizvoda reakcija [137].

Nova istraživanja zeolita se zasnivaju na finom podešavanju važnih makroskopskih svojstava promenom Si/Al odnosa u kristalnoj rešetki, kao i iskorišćavanju njihove tvrdoće, velikih elastičnih modula, dobre toplotne provodljivosti, antimikrobnog dejstva i dr. Na primer, čisto silikatni zeoliti (Si/Al = ∞), koji su hidrofobni, stabilni u kiseloj sredini i nemaju jonoizmenjivački potencijal, su potencijalni materijali za izradu izolatora niske dielektrične konstante u budućim čipovima za računare, dok su zeoliti sa niskim sadržajem silicijuma (1 ≤ Si/Al ≤ 2) hidrofilni, rastvorni u kiselinama i sa ogromnim jonoizmenjivačkim kapacitetom, pogodni za premaze za gravitaciono nezavisnu separaciju vode u kondenzatorima u svemirskim stanicama. Takođe se radi i na razvoju ekološki pogodnih, antikorozivnih premaza na bazi zeolita za legure koje se koriste u avio-industriji, kao i sintezi molekulskih i nano-žica korišćenjem kanala u strukturi zeolita kao kalupa [138].

## 2.1. Zeolit A

Zeolit A (Linde Type A (LTA))(Slika 2.2.) je prvi sintetisani zeolit, koji nema analogu u prirodi. Sintetisan je 50.-ih godina XX veka u kompaniji Linde i uspešno upotrebljen u separaciji normalnih i izoalkana. Predstavlja se formulom Na<sub>12</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>] x 27H<sub>2</sub>O. Ovaj tip zeolita je praktično zasićen aluminijumom, sa

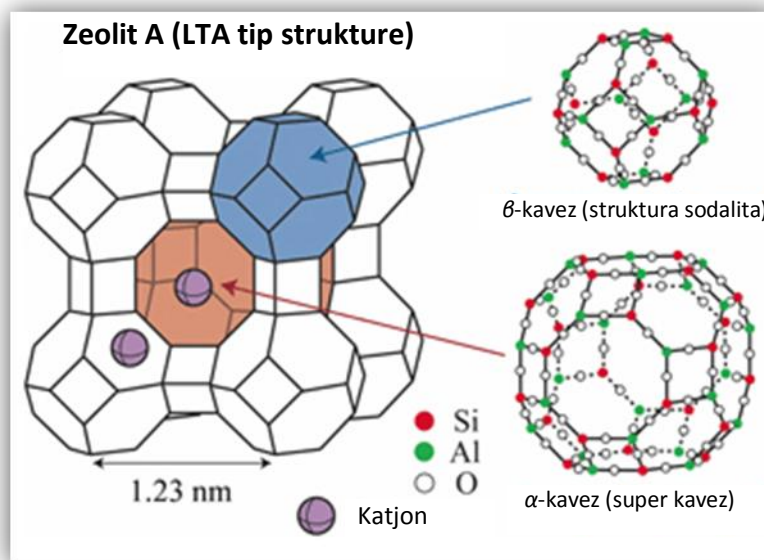
molarnim odnosom Si/Al  $\approx 1$ , što se smatra najvećim mogućim sadržajem aluminijuma u tetraedarskoj strukturi alumosilikata. Posledica toga je posedovanje maksimalnog broja katjonskih jonoizmenjivačkih mesta, a samim tim i najvećeg sadržaja katjona i jonoizmenjivačkog kapaciteta. Ovakve kompozicione karakteristike uzrokuju stvaranje velikih gradijenata polja, pa zeolit A ima najheterogeniju površinu među poznatim poroznim materijalima, visoko selektivnu prema vodi i polarnim i polarizabilnim molekulima. Iako je Si/Al odnos najčešće 1, korišćenjem različitih organskih supstanci prilikom sinteze može da se postigne i značajno veći udeo silicijuma, pa i dobijanje čisto silikatnih LTA struktura [139, 140].

Često se za ovaj tip zeolita sreću oznake 3A, 4A i 5A koje ukazuju na veličinu pora, a koja može da se menja kako načinom sinteze tako i izmenom katjona. Na primer, ukoliko su katjoni u strukturi zeolita A  $\text{Na}^+$  joni, pore imaju veličinu od oko  $4 \times 10^{-10}$  nm (4A struktura), ali ako se oni zamene većim katjonima kalijuma,  $\text{K}^+$ , veličina pora se smanjuje na  $3 \times 10^{-10}$  nm (3A struktura), dok se u slučaju zamene katjonima  $\text{Ca}^{2+}$ , pore proširuju na oko  $5 \times 10^{-10}$  nm (5A struktura). Razlike u veličini pora uslovljavaju i različitu, specifičnu primenu navedenih tipova zeolita A. Tako se 3A uglavnom koristi za dehidraciju nezasićenih ugljovodoničnih tokova, npr. praskavog gasa, propilena, butadiena i acetilena, za sušenje metanola i etanola i kao desikant u proizvodnji stakla i rashladnih sistema. S druge strane, 4A se koristi za sušenje zasićenih ugljovodoničnih tokova i prirodnog gasa, u pakovanju lekova, elektronskih komponenti i lako kvarljivih hemikalija i kao sakupljač vode u bojama i polimernim sistemima. 5A se koristi za separaciju *n*- i *izo*-parafina, prečišćavanje vodonika i dr. [141].

Najveće količine zeolita A se koriste u detergentima (20 mas%-34 mas% detergenta), gde služe kao omekšivači vode izmenjujući  $\text{Ca}^{2+}$  jone jonima  $\text{Na}^+$ . Ovim putem značajna količina zeolita odlazi u vodene tokove i zemljište, pa je sproveden veliki broj istraživanja o uticaju zeolita A na okolinu. Ustanovljeno je da se u prirodnom okruženju zeolit A transformiše u prirodne konstituente voda, sedimenata i tla, pa stoga ne predstavlja opasnost za ekosistem. Ipak, novija istraživanja pokazuju da neki zeoliti, među njima i zeolit A, mogu da imaju negativan uticaj na mikrobnu strukturu. Hrenović i saradnici su utvrdili da zeolit A u koncentraciji većoj od  $0.1 \text{ g dm}^{-3}$  ispoljava antimikrobno dejstvo prema bakteriji *Acinetobacter junii* i plesni *Saccharomyces cerevisiae*. Ovakvo ponašanje može da se iskoristi i kao pozitivno u smislu primene zeolita A kao biocidnog materijala [142].

Struktura super-kaveza, prisutna kod zeolita A, izaziva veliko interesovanje jer omogućava odvijanje specifičnih kataliza. Ovo je moguće jer su unutrašnje šupljine dovoljno velike da se u njima odigravaju reakcije sa promenom strukture reaktanata, ali male pore dozvoljavaju samo specifičnim strukturama, npr. *n*-parafinima i olefinima,

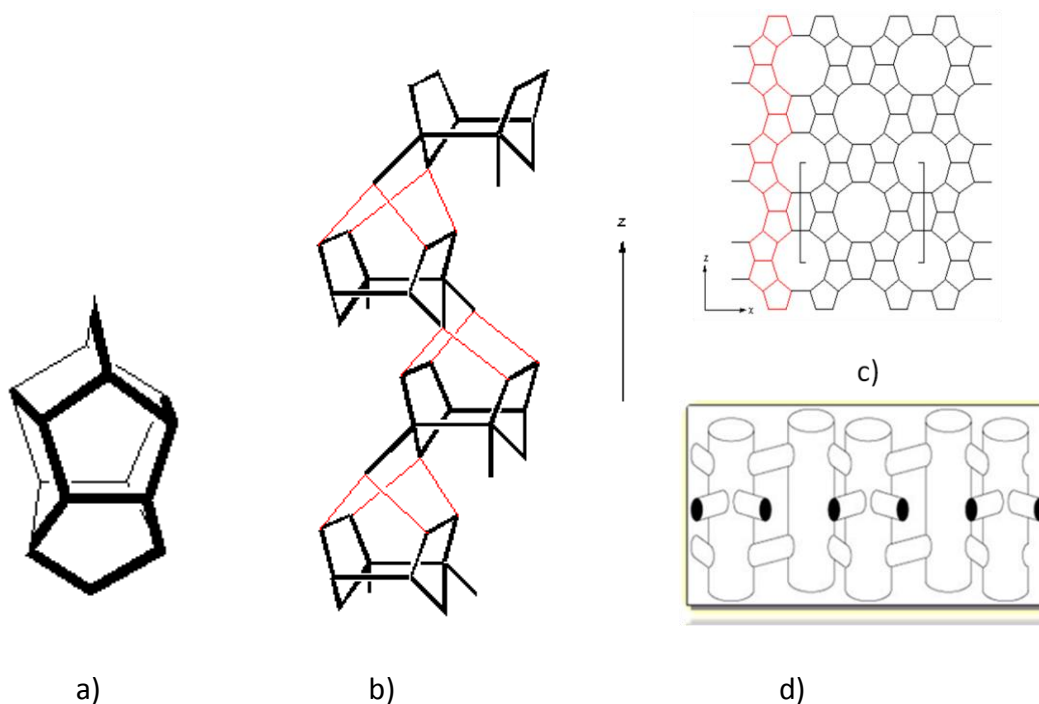
ulazak u šupljinu. Zahvaljujući ovim svojstvima zeolit A se koristi u krekovanju parafina, omogućavajući selektivan ulazak linearnih parafina u pore, zatim odigravanje reakcije u  $\alpha$ -kavezima i dobijanje alkana kraćih lanaca. Zeolit A se uveliko koristi i u jonoizmenjivačkim separacijama [143].



**Slika 2.2.** Struktura zeolita A [144].

## 2.2. Zeolit ZSM-5

Zeolit ZSM-5 (Zeolite Sieve of Molecular porosity (ili Zeolite Socony Mobil)– 5) je sintetički zeolit hemijske formule  $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < n < 27$ ), prvi put sintetisan 1972. godine. Odlikuje se znatno većim udelom silicijuma od aluminijuma u kristalnoj rešetki, a samim tim i niskom gustinom katjona. ZSM-5 pripada grupi pentasila, tj. zeolita sa gradivnom jedinicom koja se sastoji od osam petočlanih prstenova (broj Si i Al), prikazanom na Slici 2.3. a). Ove jedinice pentasila se povezuju u lance, a oni međusobno kiseoničnim mostovima u slojeve sa 10-oprstenim otvorima. Povezivanjem ovih slojeva u 3D strukturu nastaju dve vrste 10-oprstenih pora, karakterističnih za MFI tip zeolitne strukture. Prve su prave, elipsastog poprečnog preseka i pružaju se u y pravcu, a druge su sinusoidalne, kružnog poprečnog preseka, seku prve pod pravim uglom i pružaju se u x pravcu [145] (Slika 2.3.).



**Slika 2.3.** Struktura pentasila zeolita: a) gradivna jedinica pentasila, b) gradivne jedinice povezane u lanac, c) sloj kristalne rešetke i d) šematski prikaz pora zeolita ZSM-5.

Ako su katjoni u porama zeolita joni vodonika (HZSM-5) onda se zeolit ponaša kao čvrsta Bronštedova kiselina sa izolovanim kiselim centrima, oblika Si-OH-Al, čija jačina nije umanjena uzajamnim interakcijama. Si/Al odnos kod ovog tipa zeolita može da varira od 10 do beskonačno mnogo, što značajno utiče na tip, kiselost i raspodelu kiselih mesta. Takođe, za razliku od zeolita A, površina ovog visoko silikatnog zeolita je mnogo više homogena sa organofilno-hidrofobnom selektivnošću, pa zeolit ZSM-5 jače ili slabije adsorbuje polarne organske molekule i ostvaruje tek slabe interakcije sa vodom i drugim polarnim molekulima [139, 146, 147].

Zbog posedovanja jedinstvene dvodimenzionane strukture pora, eliptičnih dimenzija 0.51 nm × 0.57 nm i kružnih prečnika 0.54 nm [148], zeolit ZSM-5 funkcioniše veoma različito u prisustvu različitih molekula. Na primer, difuzija, adsorpcija i desorpcija, brzina reakcija i formiranje različitih intermedijera i krajnjih proizvoda mogu da se menjaju u velikoj meri od molekula do molekula.

Zahvaljujući primeni u mnogim oblastima: separacija gasova i tečnosti, sinteza finih hemikalija, jednostepena proizvodnja fenola, etilbenzena [149], svemirska istraživanja, i posebno u procesima gde se koristi kao čvrst, kiseli katalizator, zeolit ZSM-5 je među najviše proučavanim zeolitima, ali novi načini sinteze koji bi omogućili kontrolu morfologije, površinske kiselosti i dizajna pora, i dalje se ispituju [150].

### 2.3. Kompoziti polimer/zeolit

Težnja da se stvore novi materijali, optimalnih i predvidljivih svojstava, podstakla je veliko interesovanje za razvoj hibridnih materijala u kojima se kombinacijom organskih polimera i neorganskih komponenti mogu dobiti značajno izmenjena mehanička, fizička i hemijska svojstva, bitno uslovljena kako izborom komponenti tako i načinom sinteze. S hemijske tačke gledišta inkorporiranjem (umetanjem) neorganskih supstanci u polimere mogu nastati materijali sa veoma različitim interakcijama između komponenti:

- 1) materijali sa jakim interakcijama (kovalentne, jonske i koordinacione veze),
- 2) materijali sa slabim interakcijama (hidrofobne, van der Waals-ove, vodonične veze), i
- 3) materijali bez interakcija među komponentama [151].

Potencijali zeolita kao neorganskih komponenti u polimernim kompozitima istražuju se u poslednje dve decenije, ali ne onom dinamikom koja bi mogla da se očekuje na osnovu interesantnih i specifičnih svojstava koja poseduju ovi materijali. Glavni ograničavajući faktori za upotrebu zeolita na ovom polju su loše specifične interakcije zeolit-polimer zbog kojih je otežano inkorporiranje zeolita u polimernu matricu prilikom sinteze kompozita. Najveći deo dosadašnjih istraživanja kompozita polimer/zeolit se zasniva na sintezi različitih separacionih membrana za gorive ćelije [152, 153, 154, 155], reversnu osmozu [156, 157], izdvajanje vode u prisustvu alkohola [158, 159], razdvajanje organskih smeša, sorpciju i neorgansko-organskih „host-guest” materijala.

Razvoj separacionih membrana se sve više bazira na sintezi kompozitnih materijala nastalih kombinacijom polimera i neorganskih punila, pri čemu se kombinuju povoljne karakteristike obe komponente: lakoća formiranja idealnih polimernih membrana sa odličnim separacionim i sorpcionim svojstvima neorganskih supstanci. Generalno, upotrebom zeolita kao neorganske komponente uvodi se selektivnost prema veličini i obliku molekula, i povećava sorpcija, mehanička, termička i hemijska stabilnost, neophodne za upotrebu u kontinualnim separacionim procesima. Yuan i saradnici su sintetisali kompozitne membrane poli(imid)/NaA u mikrotalasnom polju i utvrdili da poseduju 13 puta veću selektivnost u odnosu na čiste NaA membrane prilikom dehidracije 10 mas% smeše vode u etanolu [160]. Do sličnih zaključaka su došli i Huang i saradnici ispitujući uticaj inkorporiranja 20 mas% zeolita tipa 3A, 4A, 5A, NaX, NaY,  $\beta$  i silikalita u poli(vinilalkohol) na totalnu propustljivost vode i separacioni faktor za smešu etanola i vode [161, 162]. Teli, Calle i Li su pokazali da je razdvajanje smeše

metanola i benzena moguće izvesti procesom evaporacije pomoću membrana na bazi PVA i HZSM-5, kao i da se sa povećanjem koncentracije zeolita do 5 mas% povećava selektivnost i fluks takvih membrana [163].

U nekim slučajevima je za dobijanje membrana neophodna modifikacija površine zeolita, kako bi se povećala adhezija između neorganske i organske komponente, a samim tim smanjio broj praznina i pukotina u njenoj strukturi [164, 165]. Tako je, na primer, umesto zeolita 4A, u umreženim PVA membranama za dehidraciju acetona, kao punilo korišćen modifikovani zeolit 4A-*graft*- poli(2-hidroksietilmetakrilat)(zeolit-g-PHEMA) [166].

Jedni od najpogodnijih polimernih materijala za kombinovanje sa zeolitima su polisiloksani. Adnađević i Jovanović su ispitali mogućnost sinteze i svojstva kompozita poli(dimetilsiloksana) (PDMS) i zeolita NaA. Ispitali su uticaj koncentracije zeolita (1 mas% - 50 mas%) na bubrenje u toluenu, tvrdoću i termičku stabilnost dobijenih kompozita i utvrdili da se sa porastom koncentracije NaA smanjuje ravnotežni stepen bubrenja i povećava tvrdoća, čak i do 130% u odnosu na PDMS. Takođe su pokazali da se NaA ponaša kao ojačavajuće punilo jer utiče na povećanje termičke stabilnosti [167]. Isti autori su, ispitujući membrane na bazi PDMS i tri vrste zeolita, Y, ZSM-5 i ALPO-5, ustanovili da stepen hidrofobnosti, sorpcioni kapacitet prema etanolu, specifična površina i zapremina pora, kao i srednja veličina kristalita zeolita značajno utiču na svojstva evaporacionih membrana. U svim slučajevima povećanje koncentracije zeolita uslovalo je povećanje permeabilnosti i selektivnosti ispitivanih membrana [168].

Kompoziti poli(stirena) (PS) i 5-20 mas% zeolita ZSM-5 i Y su sintetisani u vidu filmova, izlivanjem uz isparavanje etilacetata korišćenog kao rastvarača. Difrakcija X-zraka je pokazala uspešno umetanje kristalnih zeolita u amorfnu poli(stiren) dok su SEM mikrografi pokazali povećanje relativne hrapavosti kompozita u odnosu na PS filmove kao i da je prisustvo mikro domena zeolita na površinama preloma proporcionalno koncentraciji zeolita u kompozitima. Utvrđeno je i da su dobijeni kompoziti mehanički jači i otporniji, dok je povećanje temperature degradacije ukazalo i na povećanje njihove termičke stabilnosti [169].

Za razliku od slojevitih materijala, kod kojih slojevi mogu da se razmaknu ako je sila umetnutih polimernih lanaca dovoljno velika da nadjača privlačne sile između slojeva, to nije moguće kod stabilnih kristalnih rešetki zeolita. „Host-guest” materijali ovog tipa se stoga mogu dobiti na dva načina:

1) rastvaranjem polimera u pogodnom rastvaraču, a zatim adsorbovanjem na zeolitu, pri čemu je direktno provučene polimerne lanaca kroz pore zeolita, što je

uglavnom ograničeno veličinom, konformacijom i difuzijom polimera, teško razdvojiti od onih adsorbovanih na površini, i

2) *in situ* polimerizacijom u porama zeolita [151, 170, 171].

Buttersack i saradnici su ispitivali interakcije između poli(etilen-oksida) (PEO), poli(akrilne kiseline) (PAA), dekstrana, i nekih oligosaharida i nepolarnih zeolita tipa FAU i ZSM-5. Utvrdili su ponašanje suprotno teorijskim očekivanjima, prema kojim bi polimerni lanci u rastvoru, težeći da zauzmu oblik klupka, imali dimenzije veće od pora zeolita. Eksperimentalni rezultati (visok sorpcioni kapacitet, selektivnost i spora difuzija) pokazuju da postoji mogućnost da su specifične hidrofobne interakcije kompenzovale entropijski nepovoljnije, izdužene, konformacije lanaca, koje mogu da se potpuno ili delimično smeste u pore zeolita. U prilog tome idu i sledeći rezultati: prvi, da se poli(akrilna kiselina) čiji je prečnik ispruženog lanca 0.7 nm, adsorbovala na FAU zeolitu sa veličinom pora od 0.74 nm, a nije na MFI zeolitu sa porama od oko 0.55 nm, i drugi da je adsorpcija favorizovana u kiseloj sredini kada PAA nije u disosovanom obliku, dok se u baznoj sredini dešava potpuna desorpcija [172].

Frisch i saradnici su radikalnom polimerizacijom sintetisali hibridne materijale na bazi zeolita 13X i poli(etilakrilata), odnosno poli(stirena), sa i bez prisustva etilenglikoldimetakrilata (EGDM) kao umreživača. Pokazali su da su dobijene dve vrste kompozita: pseudointerpenetrirajuće polimerne mreže (bez EGDM), iz kojih polimer može da se ukloni potpuno ili bar delimično ekstrakcijom, i pseudointerpenetrirajuće polimerne mreže (sa EGDM) kod kojih nije primećen značajan gubitak mase prilikom ekstrakcije i koje usled ograničenja polimernih lanaca u porama zeolita nisu pokazivale  $T_g$  na DSC dijagramu [173, 174, 175].

U Tabeli 2.2. je dat kratak pregled nekih hibridnih materijala na bazi zeolita i polimera.

Iako su mogućnosti korišćenja zeolita kao sorbenata u različitim procesima više puta potvrđene [176, 177, 178, 179, 180], traganje za rešenjem kojim bi se prevazišli problemi vezani za njihovu praktičnu upotrebu, u npr. hromatografiji i kolonama, gde usled promenljivosti uslova (temperature i koncentracije elektrolita) dolazi do agregacije i koagulacije, dovelo je do pokušaja da se ova ograničenja prevaziđu sintezom kompozita sa polimerima. Polimerni materijali koji su pogodni za korišćenje u ove svrhe su hidrogelovi, sposobni da bubre u vodenoj sredini, pritom omogućavajući difuziju jona do aktivnih centara [181].



**Tabela 2.2.** Neki od hibridnih materijala zeolita i polimera

<i>Polimer</i>	<i>Zeolit</i>	<i>Tip polimerizacije</i>	<i>Promena ili novo svojstvo, ako postoji</i>	<i>Referenca</i>
Poli(metilmetakrilat) (PMMA)	ZSM-5	radikalna	Popunjavanje pora zeolita i nestanak $T_g$ prelaza	[182]
Poli(anilin) (PANI)	13X	oksidativna	Antiferomagnetne komponente u PANI/zeolit kompozitima	[183]
Poli(dimetilsiloksan) (PDMS)	NaA	radikalna	Povećanje termičke stabilnosti i tvrdoće Smanjenje $SD_{eq}$	[167]
Poli(dimetilsiloksan) (PDMS)	ZSM-5, Y, ALPO-5	radikalna	Povećanje permeabilnosti i selektivnosti	[168]
Poli(mlečna kiselina) (PLA)	NaA	-	Povećanje kristaliničnosti	[184]
Poli(vinil-etar) (PVE)	Y	katjonska	Nestanak $T_g$ prelaza	[185]
Poli(vinilidenfluorid) (PVF)	HY, NaY, HUSY	radikalna	Povećanje dielektrične konstante	[186]
Poli(furan) (PFu)	LTA	oksidativna	Povećanje termičke stabilnosti, blago opadanje provodljivosti	[187]

Nanokompoziti poli(akrilamid-ko-poliakrilna kiselina) i zeolita NaY i klinoptilolita su sintetisani i ispitan je njihov sorpcioni potencijal prema  $Pb^{2+}$  i  $Cd^{2+}$  jonima. Utvrđeno je da je prisustvo zeolita ubrzalo proces adsorpcije, kao i da je kompozit sa NaY zeolitom uklonio 99 % jona metala iz vodenih rastvora [188].

Takođe su direktnom polimerizacijom monomera u suspenziji zeolita, sintetisani i kompoziti poli(akrilamida) i klinoptilolita sa masenim odnosima 2:1 i ispitana je mogućnost adsorpcije  $Tl^{1+}$  i  $Tl^{3+}$  jona na njima. Utvrđeno je da su sintetisani kompoziti mikroporozni sa porama <2 nm, kao i da je zapremina pora u njima značajno manja nego kod čistog zeolita. Ipak, imajući u vidu da čist PAAm nije porozan, dobijeni su kompoziti koji imaju veći prečnik pora i od zeolita, što se može smatrati sinergetskom prednošću kompozita u pogledu sorpcionih mogućnosti [189].

## Poglavlje III

**„Saving water to save the planet  
and to make the future of mankind safe  
is what we need now.”**

V.K. Gupta [190]

### 3. Sorpcija

Prvi izazov na polju sorpcije je izbor najpogodnijeg sorbenta, a zatim i utvrđivanje mehanizma po kom se proces odvija. Ispitivanje pre svega kinetike i adsorpcionih izoterma pruža informacije o načinu vezivanja sorbata za sorbent, što je veoma važno za razumevanje i poboljšanje procesa sorpcije.

Razlikuju se dva tipa sorpcije: fizička ili fizisorpcija i hemijska ili hemisorpcija. Ukoliko se sorpcija ostvaruje fizičkim interakcijama, pre svega van der Waals-ovim silama i vodoničnim vezama, reč je o fizičkoj adsorpciji. Nju karakteriše promena entalpije sorpcije manja od 40 kJ/mol, povratnost, mogućnost formiranja višemolekuskog sloja kao i stalnost molekulske strukture sorbenta (osim u slučaju leda, polimera, parafina, itd.). Hemisorpcija se ostvaruje formiranjem hemijske veze, pa je u tom slučaju moguće formiranje samo jednog sloja. Promena entalpije hemisorpcije je veća od 85 kJ/mol. Iako je sorpcija egzoterman proces, hemisorpcija se može odigravati i na povišenoj temperaturi.

#### 3.3. Sorpcija boja iz otpadnih voda

Zagađenje vode toksičnim industrijskim otpadom jedan je od najozbiljnijih društvenih i ekoloških problema današnjice. Upotreba boja u sve razvijenijim industrijama tekstila, polimernih materijala, hrane i farmacije, praćena je sve većom količinom obojenog otpada. Tako su sintetičke boje postale jedan od najvećih polutanata, utičući podjednako loše na zdravlje ljudi i na vodeni ekosistem. Čak i u izuzetno malim količinama boje dovode do promene saliniteta i vidljive obojenosti vode, smanjujući prodiranje sunčevih zraka i time ometajući proces fotosinteze, a neke od njih su toksične i kancerogene. Vrlo strogi zakoni o uklanjanju boja iz otpadnih voda pre njihovog izlivanja u vodene tokove, kao i velika inertnost, raznovrsnost i mala

koncentracija molekula boje koje to uklanjanje čine veoma teškim, zahtevaju razvoj različitih tehnologija za njihovo odstranjivanje.

Procesi koji se najčešće koriste za tretman otpadnih voda uključuju različite fizičko-hemijske procese: flokulaciju, elektro-flotaciju, taloženje [191], elektro-kinetičku koagulaciju [192, 193], izmenu jona [194], membransku filtraciju, elektrohemijsku razgradnju [195], fotodegradaciju, ekstrakciju [196], radijaciju, oksidaciju [197], biološki tretman i sorpciju [198]. I pored velikog broja procesa, većina njih je ili previše skupa da bi se primenjivala u manjim postrojenjima ili neefikasna [199]. Niska početna ulaganja, jednostavan dizajn i lakoća upotrebe, samo su neke prednosti koje sorpciju čine jednom od najpogodnijih metoda za uklanjanje boja, pa ne iznenađuje i veliki broj radova koji se bave ispitivanjem sorpcionih potencijala različitih sorbenata.

Različite vrste aktivnog uglja su generalno, najčešće korišćeni, a samim tim i najviše ispitivani sorbenti za uklanjanje boja iz otpadnih voda [200, 201, 202, 203]. Ipak, njihova upotreba je ograničena jer spadaju u skupe sorbente sa visokom cenom regeneracije, pa je obzirom na sve strožiju regulaciju, efikasnost i cena tretmana zagađenih voda sve značajnija. Sve je veće interesovanje za pronalaženjem adekvatnih, ekonomičnijih zamena sa visokim sorpcionim kapacitetom, velikom brzinom sorpcije i dovoljno dobrim mehaničkim svojstvima. Kao alternative se najčešće predlažu:

- *prirodni materijali*, koji su obnovljivi ili ih ima u izobilju i najčešće se koriste u obliku u kom se nalaze u prirodi ili sa minimalnim predtretmanom, a u nekim slučajevima su toliko jeftini da se posle upotrebe mogu odložiti bez skupe regeneracije (drvo, ugalj, treset, hitin i hitozan, biomasa, prirodni zeoliti, gline (bentonit, montmorilonit, atapulgit i dr.), skrob i sl.);
- *otpadni i sporedni proizvodi u različitim industrijama, poljoprivredi i domaćinstvu* čijom upotrebom se smanjuje cena procesa sorpcije ali i doprinosi očuvanju okoline (ljuske koštunjavog voća, pšenice i pirinča, piljevina, kukuruzna klipa, kora pomorandže, guma, lignin, pepeo, mulj i dr.); i
- *sintetički materijali* (zeoliti, silika-gel, glinica, hidrogelovi i dr.) [198, 204].

Neki od predloženih sorbenata su pokazali ograničene mogućnosti za uklanjanje ispitivanih boja, dok je kod drugih zabeležena mogućnost potencijalnog razvoja i primene. Treba imati na umu i da je broj boja koje se danas koriste veliki i da se one po svojoj strukturi dosta razlikuju (Tabela 3.1.), pa ne može da se napravi poređenje sorbenata na osnovu rezultata za sorpciju različitih boja, kao ni da se sa sigurnošću predvidi stepen uklanjanja jedne boje nekim sorbentom na osnovu rezultata za drugu boju. Ovo, takođe znači da je za svaki konkretan sistem: boja, sorbent i rastvarač

neophodno izvesti istraživanje. Zbog toga potraga za novim, lako dostupnim i efikasnim sorbentima i dalje traje.

**Tabela 3.1.** Najčešća klasifikacija boja na osnovu načina upotrebe [205].

Vrsta boje	Rastvorljivost
Kisele	Vodorastvorna, anjonska jedinjenja
Bazne	Vodorastvorna, katjonska jedinjenja, veoma jasne boje, neke zahtevaju slabo-kiselu sredinu radi boljeg vezivanja
Disperzne	Nerastvorne u vodi, za bojenje hidrofobnih vlakana iz vodenih disperzija
Direktne	Vodorastvorna, anjonska jedinjenja, mogu direktno da se primenjuju na vlakna bez nagriznih sredstava
Reaktivne	Vodorastvorna, anjonska jedinjenja, grade kovalentne veze sa vlaknima, najrasprostranjenija grupa boja
Močilske	Rastvorne u rastvaračima, osim u vodi, slabo polarne ili nepolarne
Sumporne	Organska jedinjenja koja sadrže sumpor ili natrijum-sulfid, jeftine
Fluorescentne	

Pored izbora sorbenta vrlo je važno da se ispituju i drugi parametri koji mogu da utiču na efikasnost sorpcije u datom sistemu, a od kojih se najčešće pominju:

- *početna koncentracija boje*, koja predstavlja veoma važnu pokretačku silu kojom se prevazilaze svi otpori transferu mase iz rastvora do površine sorbenta[236];
- *masa sorbenta*;
- *pH vrednost rastvora*, koja ima vrlo bitnu ulogu utičući ne samo na površinske promene na sorbentu, stepen jonizacije svih prisutnih materijala i disocijaciju funkcionalnih grupa na aktivnim centrima sorbenta, već i na hemijsko ponašanje boje u rastvoru [206];

- *temperatura*, koja je ključni parametar koji utiče na kinetiku procesa sorpcije i difuzije, ali i na kinetiku bubrenja u slučaju da se kao sorbenti koriste hidrogelovi [207];
- *prisustvo elektrolita*, koji su česti u obojenim otpadnim vodama, jer se koriste u postupku bojenja, a koji najčešće na sorpciju boja utiču na jedan od dva načina: (1) elektroliti mogu da neutrališu površinska naelektrisanja na sorbentima, takmičeći se sa molekulima boje za sorpciju na površini, pa zbog zaklonjenosti naelektrisanja na površini sa povećanjem jonske jačine, sorpcioni kapacitet opada [208]; (2) elektroliti mogu da smanje stepen disocijacije molekula boje i pospeše njihovu sorpciju [209];
- *priroda sorbenta*.

Katjonska boja, CI basic yellow 28 (BY28), jedna je od tekstilnih boja čije je uklanjanje sorpcijom iz vodenih rastvora ispitivano na tek nekoliko sorbenata.

Yener i saradnici su ispitali kinetiku i izoterme sorpcije BY28 na prirodnom zeolitu, klinoptilolitu, i polimernom sorbentu, amberlit-XAD-4. Došli su do zaključka da u slučaju obe vrste sorbenata i u ispitivanom opsegu temperatura, 20 °C-40 °C, proces sorpcije prati kinetiku pseudo-prvog reda, kao i da se najbolje opisuje Langmuir-ovim i Freundlich-ovim sorpcionim modelima. Primetili su da sa porastom temperature dolazi do promene mehanizma sorpcije, što govori da je možda reč o hemisorpciji [210]. Slični rezultati su dobijeni i pri ispitivanju sorpcije BY28 na montmorilonitu površinski modifikovanom gvožđem [211], kao i na granuliranoj glini [212]. Smeša otpadnih materijala iz industrije prerade bora, koja u najvećoj meri sadrži uleksit, zeolit, kalcit i dolomit, pokazala se kao dobar sorbent za BY28 (Tabela 3.2.). U tom slučaju, autori su utvrdili da proces sorpcije može da se opiše generalizovanom izotermom, a njegova kinetika modelom pseudo-drugog reda [213]. Tehrani-Bagha i saradnici su ispitali izoterme, kinetiku i uticaj koncentracije sorbenta, boje, početne pH vrednosti i prisustva elektrolita na proces sorpcije BY28 na persijskom kaolinu. Došli su do zaključka da je reč o spontanoj, endotermnoj fizisorpciji, koja prati kinetiku pseudo-drugog reda i može da se opiše Langmuir-ovim modelom. Takođe su utvrdili da je efikasnost sorpcije najveća na pH7 i da opada sa 90% na 60% sa povećanjem početne koncentracije boje od 10 ppm na 40 ppm [209]. Nekoliko autora se bavilo i problemom kooperativno-kompetitivnog uklanjanja boje BY28 sorpcijom iz vodenih smeša sa nekim drugim jedinjenjima i bojama [211].

U poslednjih nekoliko decenija polimerni hidrogelovi privlače veliku pažnju naučne javnosti i pronalaze primenu u mnogim oblastima, između ostalih i u oblasti tretmana otpadnih voda.

Hidrogelovi na bazi hitozana i njegovih kopolimera i kompozita, jedni su od najviše ispitivanih hidrogelova sa gledišta sorpcije jona metala i boja iz vodenih rastvora [214, 215, 216]. Sorpcioni mehanizam ovih materijala je jedinstven i posledica je prisustva amino grupa čijim se protonovanjem mogu ostvariti različite interakcije sa molekulima boja, npr. elektrostatičko privlačenje ili stvaranje helata [217].

**Tabela 3.2.** Literaturni podaci o do sada ispitivanim sorbentima za uklanjanje boje BY28 iz vodenih rastvora i njihovi maksimalni sorpcioni kapaciteti.

Sorbent	$q_{max}$ , mg g <sup>-1</sup>	Referenca
Granulirana glina	514.0	[212]
Bentonit	256.4	[218]
Otpadi iz industrije prerade bora	75.0	[213]
Klinoptilolit	59.6	[210]
Zelena makroalga <i>Caulerpa lentillifera</i>	35.5	[219]
Zelena alga <i>Caulerpa scalpelliformis</i>	27.0	[220]
Persijski kaolin	16.2	[209]

U literaturi mogu da se nađu i podaci za uklanjanje molekula boja sorpcijom na hidrogelovima na bazi sintetskih polimera [221, 222]. Ispitan je sorpcioni potencijal poli(N-vinilpirolidon-ko-metakrilna kiselina) hidrogelova za uklanjanje metil-ljubičaste i utvrđeno je da sorpcija može da se opiše Langmuir-ovom izotermom, kao i da bubrenje hidrogelova ima značajan uticaj na sorpciju, pa je tako u uslovima većeg bubrenja, u baznoj sredini i pri većoj koncentraciji MAA, i sorpcija veća [223]. Sorpcija iste boje na poli(akrilna kiselina-ko-akrilamid)/atapulgit kompozitima pokazala je veoma visok sorpcioni kapacitet  $\approx 1200$  mg g<sup>-1</sup> i zavisnost od pH, početne koncentracije boje i sorbenta, temperature i jonske jačine rastvora [224]. Udeo neorganskog punila u polimernim kompozitima takođe je pokazao značajan uticaj na sorpciju boja. Liu i saradnici su ispitujući sorpcione mogućnosti hitozan-g-poli(akrilna kiselina)/vermikulit kompozitnih hidrogelova za uklanjanje boje metil ljubičaste, utvrdili da uvođenjem 10 mas% vermikulita sorpcioni kapacitet raste sa 1570 mg g<sup>-1</sup> na 1610 mg g<sup>-1</sup>, ali i da sa daljim povećanjem koncentracije punila on značajno opada [225].

Na osnovu dosadašnjih saznanja, boja BY28 nije uklanjana sorpcijom na polimernim hidrogelovima, a hidrogelovi na bazi delimično i potpuno neutralisane

poli(metakrilne kiseline) i kompoziti PMAA/zeolit, ispitani u ovom radu, nisu bili predmet ranijih istraživanja.

### 3.1. Adsorpcione izoterme

Sorpcija se najčešće izučava putem adsorpcionih izotermi tj. dijagrama zavisnosti količine adsorbovanog sorbata ( $q_e$ ) od ravnotežnog pritiska, odnosno koncentracije ( $C_e$ ) sorbata, pri konstantnoj temperaturi. Sorpcija iz rastvora na čvrstom sorbentu se najčešće opisuje istim modelima kao i sorpcija na granici faza čvrsto-gasovito, ali se radi o znatno složenijem procesu usled interakcija sorbat-rastvarač i sorpcije molekula rastvarača na površini sorbenta. Najčešće korišćeni modeli i odgovarajuće adsorpcione izoterme predstavljeni su u Tabeli 3.3. Kako je u ovom radu praćena sorpcija iz rastvora sve jednačine su u obliku prilagođenom sistemu čvrsto-tečno.

**Tabela 3.3.** Adsorpcioni modeli

Model	Jednačina	Linearan oblik	Parametri
Freundlich [226]	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$K_F, n$
Langmuir [226]	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{C_e}$	$K_L, q_m$
Dubinin- Raduškevič [227]	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	$q_m, \beta$
Temkin [226]	$\theta = -\frac{RT}{\Delta H} \ln(K_0 C_e)$	$\theta = -\frac{RT}{\Delta H} \ln K_0 - \frac{RT}{\Delta H} \ln C_e$	$K_0, \Delta H$

#### 3.1.1. Langmuir-ova adsorpciona izoterma

Langmuir-ova adsorpciona izoterma je jedan od najčešćih i najjednostavnijih modela koji se koristi za opis procesa sorpcije. Prvobitno je izvedena za opisivanje fizičke adsorpcije na granici faza čvrsto/ gasovito, ali se može primeniti i za opis sorpcije iz rastvora i hemisorpcije, ukoliko važe sledeće pretpostavke [228, 229]:

- molekuli se vezuju na određenim mestima na površini sorbenta, takozvanim sorpcionim centrima;

- svi sorpcioni centri su identični, jednako dostupni za sorpciju (bez obzira na popunjenost susjednih mesta ) i energetski ekvivalentni;
- za svaki sorpcioni centar može da se veže jedan molekul, nakon čega je ono zauzeto, što dalje znači da će se sorpcija odvijati dok se ne popune sva prazna mesta tj., dok se ne formira monomolekulski sloj;
- sorpcija je povratan proces;
- nema promene faza i čestice sorbata ne mogu da se kreću po površini sorbenta.

Predstavlja se jednačinom:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (25)$$

u kojoj je  $q_e$  masa vezanog sorbata po jedinici mase sorbenta ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru ( $\text{g dm}^{-3}$ ), a  $q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) i  $K_L$  ( $\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$ ) Langmuir-ove konstante, od kojih prva predstavlja maksimalan sorpcioni kapacitet, a druga takozvani koeficijent sorpcije, koji predstavlja odnos konstanti brzine sorpcije i desorpcije sorbata, zavisi od temperature i brojno je jednak recipročnoj vrednosti molariteta pri kom je zauzeta polovina od ukupnog broja sorpcionih centara na površini sorbenta [230,231].

Iz jednačine (25) sledi da je zavisnost  $q_e$  od  $C_e$  linearna, kada je  $K_L C_e \ll 1$ , tj.  $q_e = q_m K_L C_e$  kao i kada je  $K_L C_e \gg 1$ , kada  $q_e$  dostiže graničnu vrednost  $q_m$ .

Konstante  $q_m$  i  $K_L$  se određuju korišćenjem linearnog oblika Langmuir-ove jednačine [232]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (26)$$

Na dijagramu zavisnosti  $\frac{1}{q_e}$  vs.  $\frac{1}{C_e}$  iz odsečka se dobija  $q_m$ , a zatim iz nagiba  $K_L$ .

Bitna karakteristika ovog modela je i bezdimenzioni separacioni faktor,  $R_L$ , koji pokazuje da li je sorpcija favorizujuća ( $0 < R_L < 1$ ), nefavorizujuća ( $R_L > 1$ ), linearna ( $R_L = 1$ ) ili ireverzibilna ( $R_L = 0$ ), a izračunava se kao:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (27)$$

gde je  $C_0$  početna koncentracija sorbata u rastvoru ( $\text{g dm}^{-3}$ ) [233, 234].



### 3.1.2. Freundlich-ova adsorpciona izoterma

Freundlich-ova adsorpciona izoterma se koristi u slučajevima kada površina adsorbenta nije energetski homogena, jer postoji eksponencijalna raspodela aktivnih centara, i kada je na njoj moguće obrazovanje i višemolekulskog sloja sorbata. Predstavlja se empirijskom jednačinom:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (28)$$

u kojoj je  $q_e$  masa adsorbovanog sorbata po jedinici mase sorbenta ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru ( $\text{g dm}^{-3}$ ), a  $K_F$  ( $(\text{mg g}^{-1})(\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$ ) i  $n$  Freundlich-ove konstante karakteristične za dati sistem: adsorbat, adsorbent i rastvarač. Konstanta  $n$  je uvek veća od 1, pa je eksponent  $1/n$ , koji predstavlja meru intenziteta adsorpcije i heterogenosti površine, u opsegu između 0 i 1. Kada je vrednost  $1/n$  bliža 0 površina adsorbenta je heterogenija, dok je pri  $1/n=1$  reč o linearnoj adsorpciji i adsorpcionim centrima jednake energije. Ukoliko je  $1/n < 1$  to ukazuje na Langmir-ov adsorpcioni model, dok je u slučaju  $1/n > 1$  u pitanju kooperativna adsorpcija [233, 235, 236]. Takođe, više vrednosti  $1/n$  ukazuju na veću adsorpciju pri nižim koncentracijama, kao i postojanje velikog udela aktivnih centara sa visokom energijom [237].

Osnovni nedostatak Freundlich-ovog adsorpcionog modela je to što jednačina nema teorijsku zasnovanost i što ne predviđa postojanje maksimuma, iako je eksperimentalno dokazano da on postoji tj. da sorbovana količina sorbata ne raste neograničeno sa porastom koncentracije sorbata u rastvoru.

Logaritmovanjem jednačine (28) dobija se jednačina (29):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (29)$$

U koordinatnom sistemu  $\ln q_e - \ln C_e$  jednačina (29) predstavlja pravu liniju. Iz nagiba te prave se dobija konstanta  $n$ , a iz odsečka  $K_F$ .

### 3.1.3. Dubinin-Raduškevič-eva adsorpciona izoterma

Dubinin-Raduškevič-eva adsorpciona izoterma predstavlja vrlo koristan model, kako za predviđanje tako i za opis mehanizma i prirode adsorpcionog procesa, pre svega na poroznim sorbentima. Bazira se na Polani-jevoj potencijalnoj teoriji adsorpcije i Polani-Dubinin teoriji koja predpostavlja da je mehanizam adsorpcije u mikroporama

„zapreminsko punjenje” pre nego sloj po sloj formiranje filma na zidovima pora [238]. Prema Dubinin-Raduškevič-ovoj teoriji koncentracija adsorbovane supstance koja odgovara svakoj koncentraciji adsorbata je Gauss-ova funkcija Polani-jevog potencijala, a adsorpciona izoterma se može predstaviti jednačinom [239]:

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (30)$$

gde je  $q_e$  adsorbovana masa adsorbata po jedinici mase adsorbenta ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  Dubinin-Raduškevič-ev jednoslojni kapacitet ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $\beta$  parametar povezan sa energijom sorpcije i  $\varepsilon$  Polani-jev potencijal, definisan kao:

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (31)$$

gde je R univerzalna gasna konstanta ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), T apsolutna temperature (K) i  $C_e$  ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru ( $\text{g g}^{-1}$ ). Iz parametra  $\beta$  se lako izračunava srednja vrednost slobodne energije adsorpcije adsorbata iz beskonačne udaljenosti u rastvoru do površine adsorbenta, E ( $\text{J mol}^{-1}$ ) [239, 240]:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (32)$$

Pogodan oblik jednačine (30) za grafičko određivanje parametara  $q_m$  i  $\beta$  se dobija njenim logaritmovanjem:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (33)$$

Dijagram zavisnosti  $\ln(q_e)$  versus  $\varepsilon^2$  predstavlja pravu liniju, pa se iz nagiba određuje parametar  $\beta$ , a iz odsečka  $q_m$ .

### 3.1.4. Temkin-ova adsorpciona izoterma

Temkin-ova adsorpciona izoterma uzima u obzir uticaj indirektnih adsorbat-adsorbat interakcija na adsorpciju i sugerise da toplota adsorpcije svih molekula na površinu adsorbenta opada linearno sa pokrivenošću [241].

Temkin-ova sorpciona izoterma se predstavlja jednačinom:

$$\theta = -\frac{RT}{\Delta H} \ln(K_0 C_e) \quad (34)$$

u kojoj je  $\theta$  adsorbovana masa sorbata po jedinici mase adsorbenta ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru ( $\text{mol dm}^{-3}$ ), a  $K_0$  i  $B$  Temkinove konstante, od kojih prva predstavlja adsorbat-adsorbent interakcije, a druga je povezana sa toplotom adsorpcije ( $B = -\frac{RT}{\Delta H}$ ) [242]. Temkin-ove konstante se određuju iz dijagrama zavisnosti  $q_e$  versus  $\ln C_e$ .

## 3.2. Kinetika sorpcije

Sorpciona kinetika, koja ukazuje na brzinu i mehanizam procesa, jedno je od najvažnijih svojstava sorbenta. U literaturi postoji veliki broj modela za opis kinetike sorpcije od kojih se najviše koriste Lagergren-ov model pseudo prvog reda, Ho-ov model pseudo drugog reda, Jelovič-eva jednačina, modeli unutarčestične difuzije i Bangham-ov model.

### 3.2.1. Lagergren-ov model pseudo prvog reda

Lagergren-ov model pseudo-prvog reda se opisuje jednačinom [243]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_f(q_e - q_t) \quad (35)$$

u kojoj su  $q_e$  i  $q_t$  sorpcioni kapaciteti u ravnoteži i u vremenu  $t$ , redom ( $\text{mg g}^{-1}$ ) i  $k_f$  konstanta brzine pseudo prvog reda ( $\text{min}^{-1}$ ). Posle integraljenja uz primenu graničnih uslova:  $q_t=0$  za  $t=0$ , odnosno  $q_t=q_e$  za  $t=t$ , dobija se:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_f}{2.303} t \quad (36)$$

Dijagram zavisnosti  $\log(q_e - q_t)$  vs.  $t$ , bi trebalo da je prava linija iz čijeg nagiba se računa  $k_f$ , a iz odsečka  $q_e$ .

### 3.2.2. Ho-ov model pseudo drugog reda

Jednačina pseudo drugog reda koju je predložio Ho [244, 245], ima sledeći oblik:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_s (q_e - q_t)^2 \quad (37)$$

gde je  $k_s$  konstanta brzine pseudo drugog reda ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). Integraljenjem uz granične uslove:  $q_t=0$  za  $t=0$ , odnosno  $q_t=q_e$  za  $t=t$ , i uvođenjem početne brzine sorpcije,  $h = k_s q_e^2$ , dobija se uobičajen linearni oblik ovog modela:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (38)$$

Kada je ovaj model primenljiv dijagram zavisnosti  $t/q_t$  od  $t$  bi trebalo da daje pravu liniju iz čijeg nagiba i odsečka je moguće odrediti  $q_e$  i  $k_s$ , redom.

### 3.2.3. Jelovič-eva jednačina

Jelovič-eva jednačina je prvobitno data u obliku:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (39)$$

gde je  $\alpha$  početna brzina sorpcije ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), jer  $dq_t/dt$  teži  $\alpha$  kada  $q_t$  teži nuli, a  $\beta$  parametar povezan sa stepenom pokrivenosti površine sorbenta i energijom hemisorpcije ( $\text{g mg}^{-1}$ ). Posle uprošćavanja uz pretpostavku da je  $\alpha\beta t \gg t$  i integraljenja uz primenu graničnih uslova:  $q_t=0$  za  $t=0$ , odnosno  $q_t=q_e$  za  $t=t$ , jednačina (39) postaje:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (40)$$

Ako datoj adsorpciji odgovara Jelovič-ev model, dijagram zavisnosti  $q_t$  vs.  $\ln t$  je prava linija iz čijeg se nagiba i odsečka određuju parametri  $\beta$  i  $\alpha$ , redom [246].

### 3.2.4. Unutarčestična difuzija

Proces sorpcije na poroznim sorbentima uglavnom podrazumeva sledeće četiri faze [247]:

1. transport molekula sorbata iz rastvarača do graničnog sloja (difuzija u masi);
2. difuziju sorbata kroz granični sloj (film) do spoljašnje površine sorbenta;
3. unutarčestičnu difuziju; i
4. sorpciju sorbata na aktivnim mestima u unutrašnjoj površini sorbenta.

Prva i poslednja faza se smatraju brzim procesima, dok difuzija kroz film ili pore sorbenta, ili njihova kombinacija, najčešće određuje ukupnu brzinu sorpcije. Kako bi se identifikovao mehanizam difuzije, kinetički rezultati mogu da se analiziraju Weber-ovim modelom unutarčestične difuzije [248, 249].

Weber-ov model unutarčestične difuzije je proistekao iz drugog Fick-ovog zakona i može da se predstavi jednačinom:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + I \quad (41)$$

u kojoj je  $k_{id}$  konstanta brzine unutarčestične difuzije ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ ), a  $I$  odsečak linearne zavisnosti  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$  [239].

Ukoliko je zavisnost  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$  linearna i prolazi kroz koordinatni početak, unutarčestična difuzija je jedini proces koji kontroliše brzinu sorpcije, dok je u slučaju linearne zavisnosti koja ne prolazi kroz koordinatni početak reč o procesu koji podrazumeva unutarčestičnu difuziju, ali ga ona u potpunosti ne kontroliše, već najverovatnije difuzija kroz film ili hemijska reakcija. Odsečak date zavisnosti ukazuje na uticaj graničnog sloja; što je odsečak veći, veći je doprinos površinske sorpcije u koraku koji kontroliše ukupnu brzinu procesa [239].

### 3.2.5. Bangham-ov model

Bangham-ov model se koristi kako bi se utvrdilo da li je unutarčestična difuzija jedini proces koji kontroliše brzinu adsorpcije. Predstavlja se sledećom jednačinom:

$$\log \left( \log \frac{C_0}{C_0 - q_t m} \right) = \log \frac{k_0 m}{2.303 V} + \alpha \log t \quad (42)$$

u kojoj je  $C_0$  početna koncentracija sorbata u rastvoru ( $\text{mg dm}^{-3}$ ),  $V$  zapremina rastvora ( $\text{dm}^3$ ),  $m$  masa sorbenta po jedinici zapremine ( $\text{g dm}^{-3}$ ) i  $\alpha < 1$  i  $k_0(\text{g})$  parametri. Ukoliko je zavisnost  $\log \left( \log \frac{C_0}{C_0 - q_t m} \right)$  vs.  $\log t$  pravolinijska, unutarčestična difuzija je jedini proces koji kontroliše ukupnu brzinu procesa sorpcije [250].

### 3.2.6. Metoda normalizovanog vremena

Jedan od novijih pristupa ispitivanju kinetike sorpcije je takozvana metoda normalizovanog ili redukovano vremena čiji su osnovni principi objašnjeni u poglavlju

1.4.2.1. Adnađević i saradnici su koristili ovu metodu za opis sorpcije etanola na NaYSM-5 zeolitu i utvrdili da ispitivana sorpcija nije difuziono kontrolisana, već da ukupnu brzinu sorpcije kontroliše brzina pomeranja sloja koji su formirali molekuli etanola na zeolitu (model R3 u Tabeli 1.2.) [251].

# **Eksperimentalni deo**

## **Poglavlje IV**

## Poglavlje IV

### 4.1. Dobijanje hidrogelova metakrilne kiseline i kompozita metakrilne kiseline i zeolita

U ovom radu su radikalnom polimerizacijom i umrežavanjem u vodenom rastvoru sintetisani hidrogelovi na bazi metakrilne kiseline, kao i kompoziti PMAA/zeolit. Sinteze PMAA hidrogelova su izvedene na dva načina, konvencionalno i u mikrotalasnom polju, u oba slučaja na povišenoj temperaturi i u prisustvu inicijatora i umreživača, dok su kompoziti sintetisani samo konvencionalnom metodom.

#### 4.1.1. Reaktanti

Za sinteze ispitivanih hidrogelova korišćeni su sledeći reaktanti:

- monomer: metakrilna kiselina (2-metil-2-propenska kiselina) (MAA),
- umreživač: N,N'-metilenbisakrilamid (MBA),
- inicijator: 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propan]dihidrochlorid (VA-044),
- baza: natrijum hidroksid (NaOH),
- punila: zeoliti A i ZSM-5.

Navedene hemikalije su upotrebljene u obliku dobijenom od proizvođača, bez daljeg prečišćavanja. U svim eksperimentima je korišćena destilovana voda.

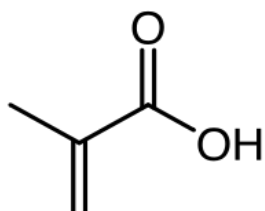
##### 4.1.1.1. Metakrilna kiselina

Metakrilna kiselina ili 2-metil-2-propenska kiselina je nezasićena monokarbonska kiselina, prvi put dobijena 1865. godine, iz akrilne kiseline. To je bezbojna tečnost karakterističnog nadražujućeg i neprijatnog mirisa. Rastvorljiva je u vodi i alkoholu i mešljiva s velikim brojem organskih rastvarača. U ovom radu je korišćena metakrilna kiselina firme Merck KGaA, Nemačka, koja ima sledeće karakteristike:

- molarna masa: 86.09 g mol<sup>-1</sup>;
- molekulska formula: C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>;
- temperatura topljenja: 15 °C;



- temperatura ključanja: 162 °C;
- temperatura staklastog prelaza polimera ( $T_g$ ): 185 °C;
- indeks refrakcije: 1.4321 (na 20 °C);
- gustina: 1.015 g cm<sup>-3</sup>;
- čistoća: ≥ 99.5%.

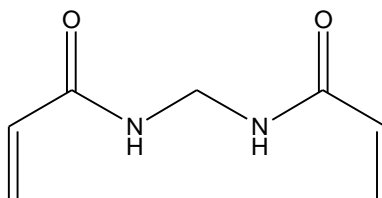


**Slika 4.1.** Strukturna formula metakrilne kiseline

#### 4.1.1.2. *N,N'*-metilenbisakrilamid

*N,N'*-metilenbisakrilamid, firme Aldrich Chemical Co., SAD, korišćen je kao umreživač u svim sintezama. Na sobnoj temperaturi, MBA je bela kristalna supstanca, rastvorljiva u vodi. Ima sledeće karakteristike:

- molarna masa: 154.2 g mol<sup>-1</sup>;
- molekulska formula: C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- temperatura topljenja: 223.9 °C;
- čistoća: *p.a.*

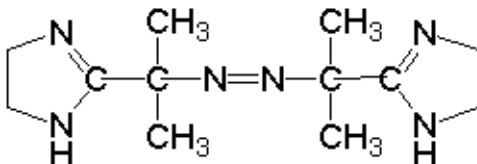


**Slika 4.2.** Strukturna formula MBA

#### 4.1.1.3. 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propan]dihidroklorid

2,2'-azobis-[2-(2-imidazolin-2-il)propan]dihidroklorid, firme Wako Pure Chemicals Industries, Ltd., Japan, korišćen je kao inicijator reakcije polimerizacije metakrilne kiseline. VA-044 se razgrađuje termički i vrlo je postojan prema kiseoniku, pa reakcija polimerizacije MAA može, ali i ne mora, da se odvija u atmosferi azota. Njegove karakteristike su sledeće:

- molarna masa:  $323.33 \text{ g mol}^{-1}$ ;
- molekulska formula:  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_6$ ;
- temperatura topljenja:  $188\text{-}193^\circ\text{C}$ ;
- čistoća: 99.8 %.



**Slika 4.3.** Strukturna formula VA-044

Na osnovu pregledane literature ovaj inicijator ranije nije korišćen za sintezu PMAA hidrogelova.

#### 4.1.1.4. Natrijum hidroksid

Natrijum hidroksid, firme Zorka Pharma, korišćen je za potpunu ili delimičnu neutralizaciju metakrilne kiseline u svim sintezama u kojima je ona izvedena. Osnovne karakteristike su:

- molarna masa:  $40.00 \text{ g mol}^{-1}$ ;
- molekulska formula:  $\text{NaOH}$ ;
- čistoća:  $\geq 96\%$ .

#### 4.1.1.5. Punila

Za sintezu kompozitnih hidrogelova na bazi organske polimerne matrice u vidu PMAA hidrogela i neorganskog punila, korišćene su dve vrste zeolita, hidrofilni zeolit A i hidrofobni zeolit ZSM-5. Oba su sintetisana na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, na način opisan u [167] i [89]. Njihove osnovne fizičko-hemijske karakteristike su date u Tabeli 4.1.

**Tabela 4.1.** Fizičko-hemijske karakteristike korišćenih zeolita [89, 167]

Svojstvo	Zeolit A	Zeolit ZSM-5
Stepen kristalnosti, %	100	≥99
Veličina kristala, μm	4	0.2-1
BET specifična površina, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	780	420
Specifična zapremina, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	0.3	0.18
Kinetički prečnik, nm	0.4	0.51

#### 4.1.2. Sinteza hidrogelova metakrilne kiseline i kompozita metakrilne kiseline i zeolita

Hidrogelovi na bazi metakrilne kiseline, kao i njihovi kompoziti sa zeolitima A i ZSM-5, sintetisani su polimerizacijom preko slobodnih radikala u vodenom rastvoru, na 80 °C.

Radi ispitivanja uticaja reakcionih promenljivih i načina sinteze na svojstva PMAA hidrogelova, kao i njihovog međusobnog upoređivanja, hidrogelovi istog početnog sastava sintetisani su standardnom, radikalnom polimerizacijom i umrežavanjem i polimerizacijom i umrežavanjem pod dejstvom mikrotalasnog polja. U oba slučaja, sintetisane su četiri serije u kojima je variran jedan od reakcionih parametara, stepen neutralizacije monomera (0; 20; 40; 60; 80; 100 %ND), koncentracija monomera (20; 30; 40 mas%), umreživača (0.0030; 0.0040; 0.0050; 0.0060 mol MBA/mol MAA) ili inicijatora (0.040; 0.060; 0.080; 0.10 mol% u odnosu na monomer), dok su ostali parametri bili konstantni.

Konvencionalna sinteza navedenih hidrogelova izvedena je korišćenjem modifikovane procedure za sintezu hidrogelova poli(akrilne kiseline) [58] koja se odvija na sledeći

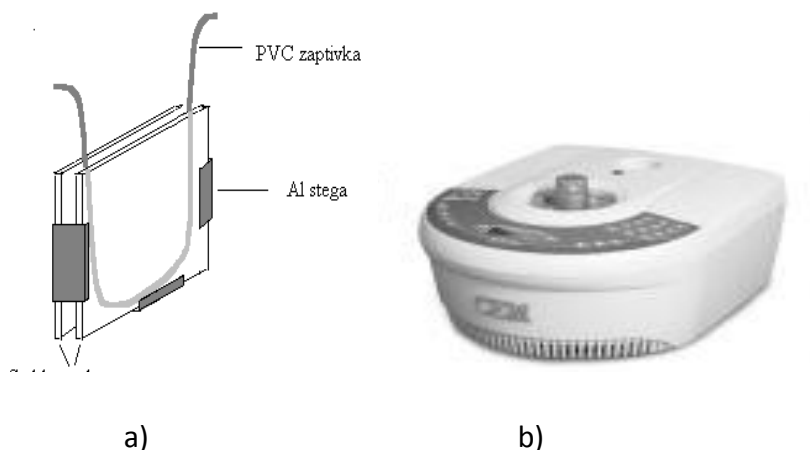
način. Prvo se 15 cm<sup>3</sup> metakrilne kiseline rastvori u adekvatnoj količini destilovane vode, a zatim neutrališe do željenog stepena neutralizacije 25 mas% rastvorom natrijum hidroksida, uz konstantno mešanje u atmosferi azota. Po završetku neutralizacije MAA, u reakcionu smešu se dodaje 1 mas% rastvor umreživača MBA. Kako bi se obezbedila homogenost reakcione smeše mešanje i produvanje azotom se nastavlja narednih 20-ak minuta na sobnoj temperaturi, a zatim se dodaje 1 mas% rastvor inicijatora VA-044. Mešanje i produvanje azotom se nastavlja 10 minuta, nakon čega se pripremljena reakciona smeša izliva u staklene kalupe (ploče, 12x12 mm) razdvojene PVC crevom, debljine 2 mm (Slika 4.4.a)) koji se potom stave u sušnicu na 80 °C, 3 h da se završi polimerizacija.

Po završetku reakcije, dobijeni proizvodi se izvade iz kalupa, iseku se uzorci u obliku diskova (prečnika 10 mm i oko 2 mm debljine) i potope u destilovanu vodu. Voda se menja svakih 2-3 h, osim noću, narednih 7 dana, kako bi se uklonila rastvorna (sol) frakcija polimera i neizreagovali monomer (i nevezani zeolit kod kompozita). Isprani hidrogelovi se suše u sušnici na 40 °C, do konstantne mase. Ovako dobijeni proizvodi se do upotrebe čuvaju u vakuum eksikatoru.

Polimerizacije pod dejstvom mikrotalasnog polja izvedene su na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu. Korišćen je savremeni mikrotalasni reaktor CEM Discover BenchMate koji poseduje mogućnost kontrole temperature, čime je pregrevanje, osnovni nedostatak komercijalnih mikrotalasnih pećnica, prevaziđeno. Sinteze se odvijaju po proceduri koja je identična kao kod prethodno opisane, termičke polimerizacije, osim što se reakciona smeša izliva u specijalne kivete koje se stavljaju u mikrotalasni reaktor (Slika 4.4.b)) sa unapred zadatim dvofaznim programom koji promenom snage održava temperaturu na 80 °C. U prvoj fazi koja traje 1 min, zadata snaga je 70 W i temperatura je 70 °C. U drugoj fazi zadata snaga je 20 W, temperatura 80 °C i vreme trajanja 14 min. Vreme podizanja sistema u obe faze je 5 s. U ovom slučaju vreme trajanja sinteza je samo 15 minuta.

Nakon analize svih sintetisanih PMAA hidrogelova, hidrogel sastava  $C_{MAA} = 20$  mas%,  $ND = 80\%$ ,  $X = 0.004$  mol MBA/mol MAA i  $C_{in} = 0.06$  mol%, izabran je za sintezu kompozita sa zeolitom A, odnosno zeolitom ZSM-5. Sinteze su izvedene konvencionalnom polimerizacijom na prethodno opisan način, s tim što se odgovarajuća količina punila (0; 10; 15; 20; 30 mas%) dodaje u reakcionu smešu po završetku reakcije neutralizacije.

Dobijeni kompoziti su označeni kao PMAA/XY, pri čemu X označava maseni udeo inkorporiranog zeolita, a Y tip zeolita, A za zeolit A i Z za ZSM-5. Analogni, čist PMAA hidrogel označen je sa PMAA/0.



**Slika 4.4.** a) Kalup za termičku sintezu i b) Mikrotalasni reaktor: CEM Discovery.

## 4.2. Karakterisanje hidrogelova i kompozita

Sintetisani hidrogelovi na bazi metakrine kiseine i kompoziti PMAA/zeolit karakterisani su primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR), skenirajuće elektronske (SEM) i optičke mikroskopije, dinamičko-mehaničke (DMA) i termogravimetrijske (TGA) analize, kao i praćenjem procesa bubrenja i dehidratacije.

### 4.2.1. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

U ovom radu urađena je FTIR analiza sintetisanih hidrogelova i kompozita, kako čistih, tako i posle sorpcije boje basic yellow 28. Sprašeni uzorci su pomešani s kalijum bromidom (KBr, Sigma-Aldrich, Nemačka) u odnosu 1:100, a zatim komprimovani da bi se dobile KBr pločice, potrebne za snimanje spektara Bomem MB 100 FTIR spektrofotometrom. Obrada i dalja analiza spektara izvedena je u softverskim paketima WinBomem i Origin Microcal 8.0.

#### 4.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Analiza morfologije sintetisanih hidrogelova skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) izvedena je u Laboratoriji za skenirajuću elektronsku mikroskopiju Rudarsko-geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Za analizu su korišćeni hidrogelovi nabubreni do ravnoteže u destilovanoj vodi na 20 °C. Prethodno liofilizovani i prelomljeni uzorci su napareni platinom u raspršivaču LEICA SCD005, dok su snimanja rađena na mikroskopu JEOL JSM-6610LV.

#### 4.2.3. Optička mikroskopija

Analiza morfologije sintetisanih hidrogelova optičkom mikroskopijom izvedena je na Katedri za Metalurgiju, Tehnološko-Metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Za analizu su korišćeni liofilizovani hidrogelovi prethodno nabubreni do ravnoteže u destilovanoj vodi ili vodenom rastvoru boje Basic Yellow 28, na 20 °C. Snimanja su izvedena na optičkom mikroskopu LEICA DC 150 sa kamerom tipa POWERSHOT (Slika 4.5.). Uzorci su slikani kroz sočivo polariskopa pod istim uslovima i na istom rastojanju. Obrada dobijenih snimaka izvedena je u softverskom paketu Image-Pro-Plus.



**Slika 4.5.** Optički mikroskop sa kamerom, LEICA DC 150

#### 4.2.4. Određivanje gustine kserogelova

Gustina sintetisanih kserogelova određena je pomoću piknometra, primenom jednačine (43):

$$\rho_{xg} = \frac{m \rho_T}{m_1 + m - m_2} \quad (43)$$

gde je,  $m$  masa ispranog i osušenog uzorka (kserogela),  $m_1$  masa piknometra napunjenog toluenom, koji se koristi kao nerastvarač,  $m_2$  masa piknometra napunjenog toluenom i sa uzorkom kserogela u njemu, i  $\rho_T$  gustina toluena ( $\rho_T = 0.87 \text{ g cm}^{-3}$ ).

#### 4.2.5. Određivanje udela gel faze

Kako bi se odredio udeo gel faze, odnosno nerastvorne komponente u sintetisanim materijalima, tri diska od svakog sintetisanog hidrogela su odmah po završetku sinteze stavljeni na sušenje na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  do dostizanja konstantne mase ( $m_1$ ). Nakon toga, diskovi su potopljeni u višak destilovane vode, ispirani svakodnevno 2-3 puta u narednih sedam dana kako bi se uklonila rastvorna (sol) frakcija, ponovo sušeni do konstantne mase i izmereni ( $m_2$ ). Udeo gel faze ( $G$ ) je računat pomoću sledeće jednačine:

$$G = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (44)$$

U rezultatima su prikazane srednje vrednosti tri nezavisna merenja.

#### 4.2.6. Bubrenje hidrogelova

Proces bubrenja PMAA hidrogelova praćen je gravimetrijski u destilovanoj vodi konstantne temperature ( $25 \pm 0.2$ ;  $35 \pm 0.2$  ili  $40 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Takođe, bubrenje je praćeno i u puferskim rastvorima, firme Mol a.d., Beograd, sledećih pH vrednosti: pH=4.0 (acetatni pufer,  $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ ), pH=5.0 (Britton-Robinsonov pufer,  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{glacijalna } \text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_3\text{PO}_4$ ), pH= 6.4 i pH= 7.4 (fosfatni pufferi,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ) i pH=9.0 (Tris-HCl). Bubrenje u puferskim rastvorima je izvedeno na  $25 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na početku svakog eksperimenta, suvi i isprani uzorci (kserogelovi) u obliku diska prečnika  $0.5 \pm 0.1$  cm su izmereni ( $m_0$ ), a zatim potopljeni u višak destilovane vode ili pufer. U unapred određenim vremenskim intervalima, hidrogelovi su vađeni iz vode, obrisani gazom po površini da se ukloni zaostala voda i ponovo izmereni ( $m_t$ ). Merenja su nastavljena sve do postizanja konstantne mase, odnosno dok se hidrogelovi nisu našli u stanju ravnoteže. Pošto su ispitivani hidrogelovi skloni pucanju pod sopstvenom težinom usled izuzetno velikih količina vode koje apsorbuju, tehnika sa rupičastom mrežicom je korišćena pri merenju [58].

Izotermni stepen bubrenja (SD) ispitivanih hidrogelova, se na konstantnoj temperaturi izračunava pomoću jednačine (1), dok se za stanje ravnoteže koristi jednačina (2) kojom se računa ravnotežni stepen bubrenja ( $SD_{eq}$ ).

**Uticao ultrazvučnog polja.** Uticaj ultrazvučnog polja na bubrenje kompozita PMAA/10A i referentnog PMAA/0 hidrogela ispitano je u destilovanoj vodi na prethodno opisan način, s tim što su se eksperimenti odvijali u ultrazvučnom kupatilu na frekvenciji od 40 Hz, 60 Hz i 100 Hz i temperaturi od  $25 \pm 0.2$ ,  $35 \pm 0.2$  i  $40 \pm 0.2$  °C.

**Uticao mikrotalasnog polja.** Bubrenje PMAA hidrogelova u mikrotalasnom polju je takođe praćeno gravimetrijski, ali su eksperimenti izvedeni na drugi način. Isitnjeni uzorak kserogela mase 0.1 g ( $m_0$ ) se stavi u kivetu napunjenu sa  $8 \text{ cm}^3$  destilovane vode i stavi u mikrotalasni reaktor CEM Discovery kome je prethodno zadat interval vremena i temperatura. Po isteku zadatog vremenskog intervala, nabubreli hidrogel je proceđen i sa njega je gazom uklonjena zaostala voda. Zatim je izvedeno merenje nabubrelog hidrogela ( $m_t$ ). Postupak se ponavlja ispočetka, na isti način, sa novim uzorkom kserogela, iste mase, ali se zadaje duži vremenski interval. Merenje se ponavlja sve dok se za 3 uzastopna uzorka ne postigne ista masa hidrogela (za različito vreme).

#### 4.2.7. Dehidratacija hidrogelova

Proces dehidratacije kompozitnih hidrogelova PMMA/zeolita A, odnosno ZSM-5, kao i referentnog PMAA/0 hidrogela praćen je na dva načina. Prvi vid dehidratacije koji je ispitan odnosi se na dehidrataciju izazvanu promenom vrste i pH medijuma. Drugi tip dehidratacije ispitan je putem praćenja gubitka vode na konstantnoj temperaturi. U oba slučaja korišćeni hidrogelovi su prethodno ravnotežno nabubreli u destilovanoj vodi, na temperaturi od 20 °C.



U prvom slučaju, hidrogelovi PMAA/0, PMAA/15A, PMAA/30A, PMAA/15Z i PMAA/30Z, su potopljeni u acetatni pufer pH vrednosti 4, a zatim je gravimetrijski praćena promena njihove mase sa vremenom, sve do postizanja ravnoteže. Merenja su vršena na identičan način kao i pri bubrenju.

U drugom slučaju, korišćeni su hidrogelovi PMAA/0, PMAA/10A i PMAA/10Z, dok je smanjenje mase praćeno u SDT Q600 instrumentu za termogravimetriju na temperaturama od 30 °C, 45 °C i 60 °C, takođe do postizanja ravnoteže.

Stepen dehidracije ( $\alpha$ ) računat je kao:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_{eq}} \quad (45)$$

gde je  $m_0$  početna masa hidrogela (pri dehidraciji promenom vrste i pH medijuma,  $m_0$  je masa ravnotežno nabubrelog hidrogela u destilovanoj vodi, odnosno 100% pri dehidraciji usled gubitka vode na konstantnoj temperaturi),  $m_t$  masa hidrogela koja odgovara trenutku  $t$  od početka dehidracije i  $m_{eq}$  masa hidrogela kada se uspostavi nova ravnoteža (pri dehidraciji promenom vrste i pH medijuma,  $m_{eq}$  je masa ravnotežno nabubrelog hidrogela u acetatnom puferu na pH4, odnosno % suvog ostatka pri dehidraciji usled gubitka vode na konstantnoj temperaturi).

#### 4.2.8. Termogravimetrijska analiza

Termička stabilnost kompozita PMAA/10A i PMAA/10Z, kao i referentnog hidrogela ispitana je korišćenjem SDT Q600 instrumenta za termogravimetriju. TGA analiza je izvedena u struji azota, protoka  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  i sa programiranim linearnim zagrevanjem od  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  u temperaturnom opsegu od  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

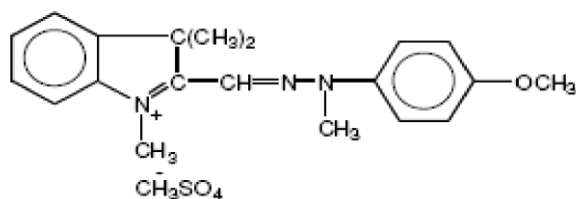
#### 4.2.9. Dinamičko-mehanička analiza hidrogelova

Dinamičko-mehanička svojstva sintetisanih hidrogelova i kompozita sa zeolitom su praćena na mehaničkom spektrometru, Reometrics RMS 605. Korišćena je geometrija paralelnih ploča prečnika 25 mm. Merenja su izvedena na hidrogelovima (diskovi prečnika 25 mm i debljine oko 2.5 mm) prethodno nabubrelim do stanja ravnoteže u destilovanoj vodi, na temperaturi od  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Hidrogelovi su izloženi konstantnom naponu na smicanje, sa deformacijom od 10%, pri promeni frekvencije od  $0.1 \text{ rad s}^{-1}$  do  $100 \text{ rad s}^{-1}$ .

### 4.3. Sorpcija

U ovom radu je ispitana mogućnost uklanjanja boja iz vodenih rastvora sorpcijom na PMAA hidrogelovima i kompozitima PMAA/zeolit. Kao model boja korišćena je katjonska boja basic yellow 28 (2-[[[4-metoksifenil]metilhidrazono]metil]-1,3,3-trimetil-3H-indolium metil sulfat). BY28 se najviše koristi za bojenje akrilnih vlakana, ali i u industriji papira, tekstila i kože. Osnovna svojstva ove boje su:

- molarna masa: 433.6 g mol<sup>-1</sup>;
- molekulska formula: C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>O<sub>1</sub>·CH<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S
- oblik: prah 200%;
- rastvorljivost: lako rastvorna u vodi;
- pH stabilnost: 3-10;
- λ<sub>max</sub>: 438 nm;
- broj azo grupa: 1.



*Slika 4.6. Strukturna formula boje BY28*

#### 4.3.1. Uticaj eksperimentalnih parametara na sorpciju boje BY28 iz vodenih rastvora na hidrogelovima metakrilne kiseline i kompozitima PMAA/zeolit

Kako bi se ispitao uticaj procesnih parametara (početne koncentracije boje, pH rastvora, mase sorbenta i temperature), neutralizacije PMAA hidrogelova, kao i vrste i količine zeolita inkorporiranog u polimernu matricu, na uklanjanje boje BY28 sorpcijom iz vodenih rastvora, primenjena je takozvana šaržna metoda uz menjanje jednog po jednog eksperimentalnog parametra i održavanje ostalih konstantnim. Šaržni pristup ispitivanju sorpcije izabran je zbog jednostavnosti, dobro ustanovljenih eksperimentalnih metoda, lakoće interpretacije dobijenih rezultata, kao i mogućnosti poboljšanja procesa kontrolom i podešavanjem navedenih procesnih parametara [252].

Generalno, sorpcioni sistem koncentracije  $0.02 \text{ g dm}^{-3}$  koji sadrži  $0.04 \text{ g}$  kserogela ostavi se  $48 \text{ h}$  da se uravnoteži na  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Izuzetak su oni sistemi koji su korišćeni za ispitivanje uticaja temperature na proces sorpcije u kojima je temperatura podešena na  $8 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Uticaj početne koncentracije boje na njeno uklanjanje ispitano je korišćenjem vodenih rastvora koncentracija  $0.01, 0.02$  i  $0.05 \text{ g dm}^{-3}$ .

Eksperimenti vezani za ispitivanje uticaja pH vrednosti medijuma na sorpciju BY28 izvedeni su u acetatnom puferu (pH4.0), destilovanoj vodi (pH 6.8) i Tris-HCl puferu (pH9.0).

Uticaj mase sorbenta na uklanjanje boje BY28 ispitan je variranjem mase kserogelova u opsegu  $0.02 \text{ g}$ – $0.08 \text{ g}$ . Svi eksperimenti su izvedeni u zaptivenim bočicama ispunjenim  $0.1 \text{ dm}^3$  rastvora boje BY28.

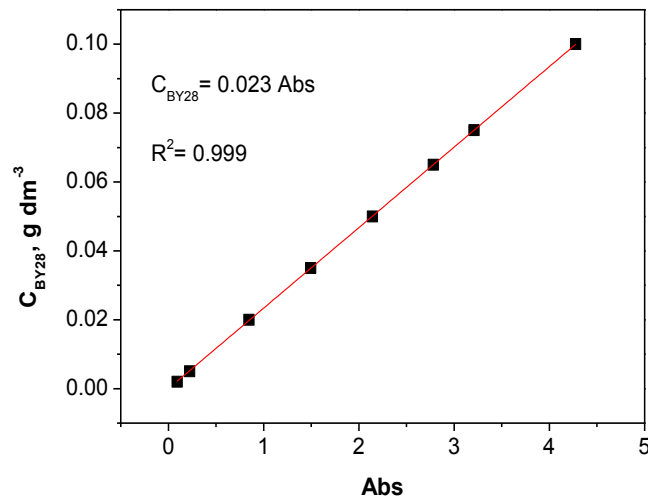
Efikasnost uklanjanja boje basic yellow 28 sorpcijom na PMAA hidrogelovima i kompozitima sa zeolitom predstavljena je putem ravnotežnog sorpcionog kapaciteta,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$  kserogela), i procenta uklonjene boje,  $U$  (%), izračunatih preko početnih ( $C_0$ ,  $\text{mg dm}^{-3}$ ) i ravnotežnih ( $C_e$ ,  $\text{mg dm}^{-3}$ ) koncentracija boje u tečnoj fazi:

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (46)$$

$$U = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (47)$$

Ovde je  $V$  ( $\text{dm}^3$ ) zapremina rastvora, a  $m$  (g) masa kserogela.

Sorpcija boje je praćena UV-Vis spektrofotometrom (UV-1700, Kyoto, Japan), povezanim sa softverskim paketom UV Probe koji omogućava očitavanje absorbance rastvora. Kako bi se dobijeni podaci povezali sa koncentracijom boje u rastvoru, bilo je neophodno da se odredi kalibraciona kriva skeniranjem serija rastvora poznatih koncentracija boje BY28 na talasnoj dužini koja odgovara maksimalnoj apsorpciji ove boje ( $438 \text{ nm}$ ). U opsegu koncentracija BY28 koje su se koristile u ovom radu, ustanovljena je linearna zavisnost između absorbance rastvora i koncentracije boje u rastvoru (Slika 4.7.).



**Slika 4.7.** Kalibraciona kriva za određivanje koncentracije boje BY28 u rastvoru na osnovu vrednosti apsorbance rastvora

#### 4.3.2. Određivanje adsorpcionih izoterma

Kako bi se utvrdila zavisnost između ravnotežnih koncentracija boje u čvrstoj i tečnoj fazi, pri konstantnoj temperaturi (20 °C), korišćena je gore opisana šaržna metoda, pri čemu je početna koncentracija boje varirana u opsegu 0.01 g dm<sup>-3</sup> - 0.1 g dm<sup>-3</sup>, dok je masa sorbenta bila konstantna, 0.04 g.

#### 4.3.3. Kinetika sorpcije

Ispitivanje kinetike sorpcije boje BY28 iz vodenih rastvora na hidrogelolove na bazi PMAA kao i kompozite PMAA/zeolit izvedeno je na 20 °C u sistemima koji sadrže 0.04 g sorbenta i 0.002 g boje rastvorene u 0.1 dm<sup>3</sup>. U unapred određenim vremenskim intervalima oko 3 cm<sup>3</sup> rastvora je uzorkovano, analizirano UV-Vis spektrofotometrom, kako bi se odredila koncentracija boje u rastvoru u datom trenutku t, a zatim vraćeno u sistem. Merenja su ponavljana do dostizanja ravnoteže.

#### 4.3.4. Ispitivanje procesa sorpcije analizom slike obojenih hidrogelova

Intenzitet obojenosti hidrogelova PMAA/ON, PMAA/80N i kompozita PMAA/15Z posle dostizanja ravnoteže pri sorpciji BY28 iz vodenih rastvora koncentracija 0.01,

0.02 i 0.05 g dm<sup>-3</sup>, relativno u odnosu na iste hidrogelove nabubrele do ravnoteže u destilovanoj vodi, ispitan je korišćenjem softverskog paketa *Image-Pro-Plus*. Da bi se pristupilo obradi slike u navedenom programu hidrogelovi su prvo skenirani (HP Scanjet G311), a zatim su dobijene slike kropovane kako bi se dobile slike pogodne za dalju analizu. U programu *Image-Pro-Plus* definisana je duž interesovanja, koja predstavlja prečnik hidrogelova u obliku diskova i u okviru kog će se posmatrati intenzitet obojenosti. Dalje su slike koje sadrže 24-bitne boje podeljene na spektre, odnosno kanale plave, zelene i crvene boje. Rastavljanje je izvedeno tako što je iz padajućeg menija *Process* odabrana opcija *Collor Channel*, pri čemu se pojavljuje dati prozor u kom je izabrana opcija *RGB Color Model* iz *Extract* pločice i štiklirani R,G i B *General channel*. Analizom tako dobijenih slika dobija se dijagram zavisnosti intenziteta piksela kanala primarne boje (I) od položaja tačke u okviru duži interesovanja, za sve koncentracije boje. Na ovaj način može da se ispita ravnomernost sorpcije duž prečnika hidrogelova, kao i da se dobiju korelacije uzmeđu ravnotežnog sorpcionog kapaciteta ( $q_e$ ) i srednje vrednosti intenziteta piksela u kanalu primarne boje ( $I_{sr}$ ) za dati sistem čijim povezivanjem bi se metoda analize procesa sorpcije analizom slike verifikovala kao korisna i ostvarila osnova za njeno potencijalno dalje korišćenje za praćenje procesa sorpcije na hidrogelovima [253, 254].

# **Rezultati i diskusija**

**Poglavlje V: Hidrogelovi na bazi metakrilne kiseline**

**Poglavlje VI: Kompozitni hidrogelovi na bazi PMAA i zeolita**

**Poglavlje VII: Sorpcija boje BY28 iz vodenih rastvora na hidrogelovima na bazi MAA i kompozitima PMAA/zeolit**

## Poglavlje V

### 5. Hidrogelovi na bazi metakrilne kiseline

U ovom poglavlju su korišćenjem dva načina sinteze, konvencionalno i u mikrotalasnom polju, i uz variranje eksperimentalnih parametara (stepen neutralizacije monomera i koncentracije monomera, inicijatora i umreživača) sintetisani hidrogelovi na bazi metakrilne kiseline.

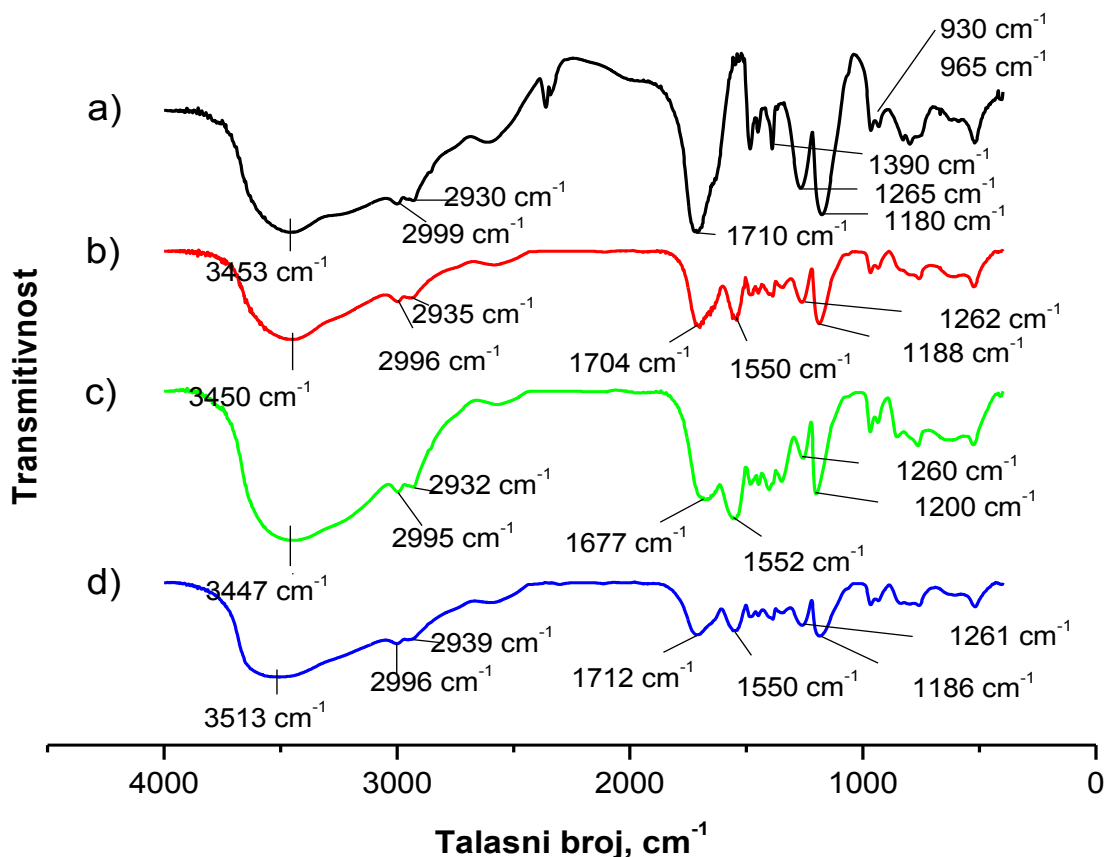
#### 5.1. Hidrogelovi na bazi metakrilne kiseline sintetisani konvencionalno

Hidrogelovi na bazi metakrilne kiseline sintetisani su simultanom radikalnom polimerizacijom i umrežavanjem na povišenoj temperaturi i u prisustvu umreživača N,N'-metilenbisakrilamida (MBA) i inicijatora 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propan]dihidrohlorida (VA-044). Dobijeni hidrogelovi su analizirani FTIR spektroskopijom, SEM i optičkom mikrografijom, a određeni su i kinetički parametri bubrenja, osnovni strukturni i dinamičko-mehanički parametri.

##### 5.1.1. FTIR analiza PMAA hidrogelova

Kako bi se potvrdila struktura sintetisanih PMAA hidrogelova, urađena je FTIR analiza, a dobijeni spektri za reprezentativne uzorke sa 0 %ND, 40 %ND, 80 %ND i 40 mas% MAA su prikazani na Slici 5.1.

Odsustvo signala na  $1640\text{ cm}^{-1}$  koji potiče od C=C rastezanja metakrilne kiseline, u svim uzorcima, potvrđuje da je proces polimerizacije uspešno izveden [255].



**Slika 5.1.** FTIR spektri PMAA hidrogelova sa: a) 0 %ND, b) 40 %ND, c) 80 %ND i d) 40 mas% MAA.

Spektar PMAA hidrogela sa 0 %ND pokazuje karakterističnu C=O vibraciju rastezanja karboksilnih grupa na  $1710\text{ cm}^{-1}$ , kao i signale na  $1265\text{ cm}^{-1}$  i  $1180\text{ cm}^{-1}$  koji odgovaraju karboksilnom C-O rastezanju [53, 256]. Isti signali mogu da se vide i u spektrima ostalih hidrogelova, s tim što su zbog jonizacije određenog dela  $\text{-COOH}$  grupa, manjeg intenziteta i pomereni ka nižim, odnosno višim, vrednostima talasnih brojeva prikazanim na Slici 5.1. Neutralizacija je potvrđena i novom, jakom trakom oko  $1552\text{ cm}^{-1}$ , koja je karakteristična za karboksilatni anjon [255]. Može da se primeti da se odnos intenziteta pikova na  $1552\text{ cm}^{-1}$  i  $1710\text{ cm}^{-1}$  povećava sa povećanjem stepena neutralizacije MAA, što odgovara odnosu koncentracija prisutnih  $\text{-COO}^-$  i  $\text{-COOH}$  grupa. Drugi značajni signali, koji mogu da se uoče na svim spektrima, su: intenzivan, širok pik na oko  $3450\text{ cm}^{-1}$ , dva mala pika u rasponu od  $2930\text{ cm}^{-1}$  do  $3000\text{ cm}^{-1}$  i oštar pik na  $1380\text{ cm}^{-1}$ , koji odgovaraju vibracijama rastezanja hidroksilnih (C-O-H) grupa, vibracijama rastezanja metilen (C-H) grupa i asimetričnim vibracijama  $\text{CH}_3$  grupa i  $\text{CH}_3$  vibracijama savijanja, redom [257]. Prisustvo signala na  $1390\text{ cm}^{-1}$ ,  $1265\text{ cm}^{-1}$  i  $930\text{ cm}^{-1}$  -  $965\text{ cm}^{-1}$ , koji su najjačeg intanziteta kod PMAA hidrogela sa 0 %ND, ukazuje na



formiranje karboksilnih dimera uspostavljanjem vodoničnih veza između dve –COOH grupe. Prve dve trake su kombinacija O-H savijanja u ravni i C-O rastezanja spregnutih u dimeru, dok treća predstavlja O-H savijanja van ravni u dimeru [258].

S obzirom na veoma male količine umreživača i inicijatora prisutnih u datim sistemima, njihove karakteristične trake ne mogu da se uoče na prikazanim spektrima, a spektri sa različitim koncentracijama umreživača i inicijatora su identični i izgledaju kao spektar za PMAA hidrogel sa 40 %ND.

### **5.1.2. Uticaj reakcionih parametara sinteze PMAA hidrogelova na njihove osnovne strukturne i kinetičke parametre**

Dosadašnja iskustva u osvajanju novih materijala ukazuju na neophodnost utvrđivanja međuzavisnosti između strukture i svojstava materijala sa jedne strane i reakcionih parametara sinteze sa druge. Osnovni preduslov za razvoj sinteze materijala sa unapred definisanim svojstvima je poznavanje veza između reakcionih parametara sinteze, strukture materijala i željenih svojstava materijala. Za materijale tipa hidrogela, imajući u vidu njihovu primenu, osnovna svojstva su ravnotežni stepen bubrenja i parametri koji kontrolišu kinetiku bubrenja (kinetički parametri bubrenja).

Imajući to u vidu, osnovni cilj ovog dela istraživanja bilo je ispitivanje mogućnosti uspostavljanja zavisnosti između reakcionih parametara sinteze PMAA hidrogelova (stepen neutralizacije monomera i koncentracije monomera, inicijatora i umreživača), primarnih parametara strukture kserogela (gustina kserogela, srednja molarna masa između susednih tačaka umreženja, gustina umreženja, veličina pora) i ravnotežnog stepena bubrenja i kinetičkih parametara bubrenja, sa ciljem da se omogući dobijanje PMAA hidrogelova sa unapred zadatim svojstvima.

#### **5.1.2.1. Uticaj stepena neutralizacije monomera**

Kako bi se utvrdio uticaj stepena neutralizacije MAA na osnovne strukturne parametre i parametre kinetike bubrenja hidrogelova na bazi metakrilne kiseline, sintetisani su PMAA hidrogelovi kod kojih je stepen neutralizacije variran od 0% do 100%, dok su koncentracije monomera, umreživača i inicijatora bile konstantne ( $C_{MAA} = 20 \text{ mas\%}$ ,  $X = 0.0040 \text{ mol MBA/mol MAA}$  i  $C_{in} = 0.060 \text{ mol\%}$ ).

Strukturni parametri mreže PMAA hidrogelova su izračunati korišćenjem jednačina datih u Poglavlju 1.6. i prikazani u Tabeli 5.1. u funkciji stepena neutralizacije monomera.

**Tabela 5.1.** Osnovni strukturni parametri i udeo gel faze PMAA hidrogelova sintetisanih pri različitim stepenima neutralizacije MAA.

ND %	G %	$\rho_{xg}$ $g\ cm^{-3}$	$v_{2,s} \times 10^3$	$M_c \times 10^{-5}$ $g\ mol^{-1}$	$\rho_c \times 10^4$	$q \times 10^6$ $mol\ cm^{-3}$	$\xi$ nm	$V_e \times 10^{-19}$ $cm^{-3}$
0	94	1.33	27	0.097	88	137	29	8.20
20	90	1.29	7.6	0.78	12	16.5	124	0.99
40	82	1.35	4.2	2.2	4.2	6.0	250	0.36
60	74	1.38	3.2	3.5	2.8	3.9	340	0.23
80	69	1.42	1.7	11	1.0	1.3	710	0.080
100	57	1.45	1.1	21	0.50	0.70	1100	0.040

Iz rezultata prikazanih u Tabeli 5.1. se vidi da su variranjem stepena neutralizacije dobijeni PMMA kserogelovi sa različitim strukturnim svojstvima. Porast vrednosti ND monomera izaziva povećanje gustine kserogela, srednje molarne mase između dve susedne tačke umreženja i veličine pora i smanjenje udela gel faze, zapreminskog udela polimera u ravnotežno nabubrelom stanju, stepena i gustine umreženja i broja elastično efektivnih lanaca.

Promene strukturnih parametara hidrogelova koji prate promenu stepena neutralizacije MAA mogu se opisati sledećim jednačinama:

$$\rho_{xg} = 1.03 \left[ \frac{g}{cm^3} (\%)^{-0.07} \right] ND^{0.07} \quad R^2=0.99 \quad (48)$$

$$v_{2,s} = 0.14 [(\%)^{-0.97}] ND^{-0.97} \quad R^2=0.96 \quad (49)$$

$$M_c = 1.56 \left[ \frac{g}{mol} (\%)^{-3.06} \right] ND^{3.06} \quad R^2=0.99 \quad (50)$$

$$\rho_c = 0.12 [(\%)^{1.54}] ND^{-1.54} \quad R^2=0.99 \quad (51)$$

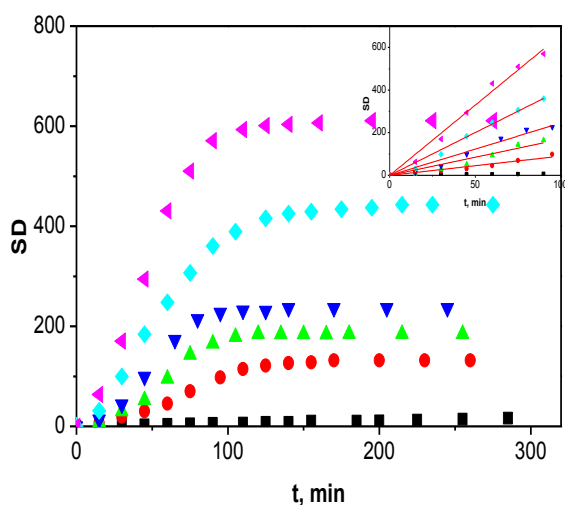
$$q = 1.6 \times 10^3 [(\%)^{1.52}] ND^{-1.52} \quad R^2=0.99 \quad (52)$$

$$\xi = 0.18 [nm(\%)^{-1.89}] ND^{1.89} \quad R^2=0.98 \quad (53)$$

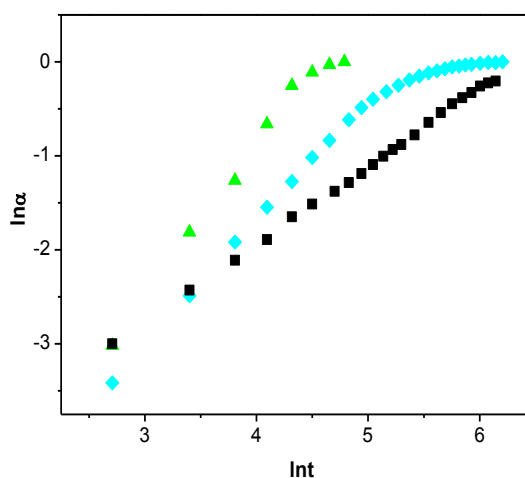
$$V_e = 9.7 \times 10^{20} [cm^{-3}(\%)^{1.53}] ND^{-1.53} \quad R^2=0.99 \quad (54)$$

Podaci su analizirani korišćenjem programskog paketa Origin Microcal 8.0 i prikazane su relacije sa najboljim korelacionim koeficijentima (R). Poznavanje prikazanih zavisnosti omogućava da se podešavanjem stepena neutralizacije MAA dobiju određene vrednosti strukturnih parametara, što je preduslov za dobijanje PMAA hidrogelova željenih svojstava za specifičnu primenu.

Ponašanje pri bubrenju ovih hidrogelova je ispitano u destilovanoj vodi, na 25 °C. Na Slici 5.2. su prikazane dobijene krive bubrenja PMMA hidrogelova sintetisanih pri različitim stepenima neutralizacije monomera.



**Slika 5.2.** Krive bubrenja PMMA hidrogelova sintetisanih pri različitim stepenima neutralizacije MAA: (■) 0 % ND, (●) 20 % ND, (▲) 40 % ND, (▼) 60 % ND, (◆) 80 % ND i (◀) 100 % ND; mali dijagram: linearni deo prikazanih krivih bubrenja.



**Slika 5.3.** Dijagram  $\ln\alpha$  vs.  $\ln t$  za bubrenje PMAA hidrogelova sintetisanih pri različitim stepenima neutralizacije MAA: (■) 0 % ND, (▲) 40% ND i (◆) 80 % ND.

Na osnovu prikazanog, lako se zaključuje da sve krive bubrenja imaju sličan oblik kao i da je proces umrežavanja uspešno izveden jer se hidrogelovi ne rastvaraju, već bubre u vodi dostižući konačan ravnotežni stepen bubrenja. Mogu da se uoče tri dela na krivim bubrenja: linearan, nelinearan i konstantan deo ili plato. Porast stepena neutralizacije MAA izaziva povećanje nagiba linearnog dela zavisnosti stepen bubrenja vs. vreme i ravnotežnog stepena bubrenja.

Ispitana je mogućnost primene polu-empirijske Peppas-ove jednačine (4) za opisivanje kinetike bubrenja PMMA hidrogelova. Dijagrami  $\ln\alpha$  versus  $\ln t$  za PMMA hidrogelove

sintetisane sa 0 %ND, 40 %ND i 80 %ND, kao reprezentativne uzorke, predstavljeni su na Slici 5.3.

Prema rezultatima prikazanim na Slici 5.3. zavisnosti  $\ln\alpha$  vs.  $\ln t$  su prave linije u ograničenoj oblasti procesa bubrenja, takozvanoj „oblasti primenljivosti“ ( $\Delta\alpha$ ), u okviru koje su određene vrednosti kinetičkih parametara,  $n$  i  $k$ , iz nagiba i odsečka ovih pravih. Dobijene vrednosti za ravnotežni stepen bubrenja, kinetičke parametre ( $n$  i  $k$ ) i „oblast primenljivosti“ za PMAA hidrogelove sa različitim stepenom neutralizacije su predstavljene u Tabeli 5.2.

**Tabela 5.2.** Ravnotežni stepen bubrenja, kinetički parametri ( $n$  i  $k$ ) i „oblast primenljivosti“ za PMAA hidrogelove sa različitim stepenom neutralizacije

ND, %	$SD_{eq}$	$k \times 10^3, \text{min}^{-n}$	$n$	$\Delta\alpha$
0	27	5.2	0.80	0 - 0.9
20	101	1.1	1.4	0 - 0.9
40	176	0.56	1.7	0 - 0.9
60	225	0.50	1.8	0 - 0.8
80	420	1.0	1.3	0 - 0.7
100	602	2.5	1.4	0 - 0.7

Povećanje stepena neutralizacije vodi značajnom povećanju vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja od 27 (0 %ND) do čak 602 (100 %ND) g vode po g kserogela, dok se parametri bubrenja menjaju kompleksno. Do 60 %ND karakteristična konstanta hidrogela  $k$  opada dok u isto vreme parametar  $n$  raste. Vrednosti eksponenta  $n$  su više od jedan ( $n > 1$ ), što ukazuje na super-tip II difuziju, pri kojoj je kinetika bubrenja kontrolisana brzinom širenja, odnosno relaksacijom, polimerne mreže. Izuzetak je PMMA hidrogel sintetisan bez neutralizacije monomera (ND=0%) kod kog je  $n=0.8$ , što odgovara ne-Fick-ovoj difuziji. Povećanje vrednosti parametra  $n$ , odnosno promena mehanizma difuzije penetranta od ne-Fick-ove difuzije do super tipa II, može da se pripíše povećanju koncentracije  $-\text{COO}^-$  grupa koje vodi povećanju rastegljivosti mreže i smanjenju Braun-ovog kretanja lanaca, a samim tim i do povećanja vremena potrebnog za njihovu relaksaciju [259]. Značajno je i to da je „oblast primenljivosti“ upotrebljenog kinetičkog modela vrlo visoka (do 0.9) i blago opada sa porastom stepena neutralizacije.

Uticaj stepena neutralizacije monomera na ravnotežni stepen bubrenja može da se opiše jednačinom (55):

$$SD_{eq} = 0.66[(\%)^{-1.47}]ND^{1.47} \quad R^2=0.96 \quad (55)$$

Zavisnosti parametara bubrenja od stepena neutralizacije MAA, od 0 %ND do 60 %ND, mogu da se opišu sledećim izrazima:

$$n = 0.71[(\%)^{-0.23}]ND^{0.23} \quad R^2=0.96 \quad (56)$$

$$k = 0.013[\min^{-n}(\%)^{0.81}]ND^{-0.81} \quad R^2=0.97 \quad (57)$$

Polazeći od pretpostavke da su svi strukturni parametri u vezi sa gustinom umreženja i analizom dobijenih rezultata, utvrđene su zavisnosti između gustine umreženja kserogela i  $v_{2,s}$ ,  $M_c$ ,  $\rho_c$  i  $\xi$ . Ove zavisnosti su stepenog oblika:

$$v_{2,s} = 5.51 \left[ \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{-0.60} \right] q^{0.60} \quad R^2=0.99 \quad (58)$$

$$M_c = 0.77 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{1.05} \right] q^{-1.05} \quad R^2=0.99 \quad (59)$$

$$\rho_c = 41.7 \left[ \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{-0.95} \right] q^{0.95} \quad R^2=1 \quad (60)$$

$$\xi = 0.060 \left[ nm \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{0.69} \right] q^{-0.69} \quad R^2=1 \quad (61)$$

Analizom uticaja gustine umreženja na bubrenje ispitivanih hidrogelova, utvrđeno je da porast  $q$  vodi opadanju  $SD_{eq}$ , što može da se opiše sledećom jednačinom:

$$SD_{eq} = 0.18 \left[ \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{0.57} \right] q^{-0.57} \quad R^2=1 \quad (62)$$

Parametri bubrenja se menjaju kompleksno sa promenom gustine umreženja. Sa sniženjem  $q$  PMMA hidrogelova sa stepenom neutralizacije do 60 %ND, karakteristična konstanta hidrogela  $k$  takođe opada, dok istovremeno eksponent  $n$  raste. Promene  $n$  i  $k$  u zavisnosti od  $q$  mogu da se opišu sledećim jednačinama koje su primenljive do 60 %ND:

$$n = 0.12 \left[ \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{0.22} \right] q^{-0.22} \quad R^2=0.98 \quad (63)$$

$$k = 2.92 \left[ \min^{-n} \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{-0.71} \right] q^{0.71} \quad R^2=0.99 \quad (64)$$

Imajući u vidu uspostavljene veze između srednje molarne mase između dve susedne tačke umreženja i veličine pora, i gustine umreženja (jednačine (59), (61)), moguće je dobiti funkcionalne veze između ravnotežnog stepena bubrenja i parametara bubrenja ( $n$  i  $k$ ), sa jedne strane i srednje molarne mase između dve susedne tačke umreženja i veličine pora, sa druge strane, jednostavnom zamenom gustine umreženja u jednačinama (62), (63), (64). Kombinovanjem tako dobijenih zavisnosti između osobina PMAA hidrogelova, npr. određenog ravnotežnog stepena bubrenja ili brzine bubrenja, i osnovnih strukturnih parametara, sa prethodno utvrđenim zavisnostima između osnovnih strukturnih parametara i stepena neutralizacije MAA, dolazi se do zavisnosti između stepena neutralizacije MAA i svojstava PMAA hidrogelova. Ovo omogućava sintezu PMAA hidrogelova sa željenim svojstvima za specifičnu primenu, jednostavnim podešavanjem stepena neutralizacije metakrilne kiseline.

Uočene promene strukturnih parametara kserogela u funkciji stepena neutralizacije MAA mogu da se objasne interakcijama između jonizovanih i nejonizovanih reakcionih vrsta prisutnih u sistemu. Osnovna jedinica lanca može da postoji u dva oblika, kao metakrilna kiselina ili metakrilatni anjon. Povećanje stepena neutralizacije povećava koncentraciju metakrilatnih anjona i pri tome dolazi do smanjenja brzine polimerizacije i prinosa, što se može zaključiti i na osnovu smanjenja udela gel faze (Tabela 5.1.). Zbog toga srednja molarna masa između dve susedne tačke umreženja raste, odnosno gustina umreženja opada, a to, kao što je prethodno pokazano, vodi do promene svih ostalih strukturnih parametara. To opet utiče na ponašanje pri bubrenju, što se vidi iz promene  $SD_{eq}$  i kinetičkih parametara.

### ***5.1.2.2. Uticaj koncentracije umreživača***

Uticaj koncentracije umreživača u reakcionoj smeši na svojstva PMAA hidrogelova ispitan je tako što je u reakcionoj smeši molarni odnos MBA i MAA ( $X$ ) variran od 0.0030 do 0.0060 uz zadržavanje ostalih reakcionih parametara konstantnim ( $ND=40\%$ ,  $C_{MAA}=20\text{ mas}\%$ ,  $C_{in}=0.060\text{ mol}\%$ ).

Osnovni strukturni parametri PMAA hidrogelova su izračunati korišćenjem jednačina datih u Poglavlju 1.6. i prikazani u Tabeli 5.3. u funkciji molarnog odnosa umreživača i monomera.

**Tabela 5.3.** Strukturni parametri PMAA hidrogelova sa različitom koncentracijom umreživača

$X \times 10^3$ mol/mol	G %	$v_{2,s}X$ $10^3$	$\rho_{xg}$ g/cm <sup>3</sup>	$M_c \times 10^{-5}$ g/mol	$\rho_c X$ $10^4$	$q \times 10^6$ mol/cm <sup>3</sup>	$\xi$ nm	$V_e \times 10^{-19}$ cm <sup>-3</sup>
3.0	82	3.6	1.26	2.7	3.5	4.7	290	0.28
4.0	82	4.2	1.35	2.2	4.2	6.1	250	0.36
5.0	82	5.7	1.40	1.4	6.7	10	180	0.60
6.0	82	7.5	1.46	0.91	10.4	16	132	0.97

Iz Tabele 5.3. se jasno vidi da se strukturni parametri kserogelova menjaju sa porastom koncentracije umreživača: stepen umreženja, gustina kserogela i broj elastično efektivnih lanaca rastu, a vrednosti srednje molarne mase između dve susedne tačke umreženja i veličine pora opadaju. Promene ovih parametara u ispitivanom opsegu X mogu da se fituju sledećim jednačinama stepenog oblika:

$$\rho_{xg} = 4.35 \left[ \frac{g}{cm^3} \right] X^{0.21} \quad R^2 = 0.99 \quad (65)$$

$$v_{2,s} = 2.97 X^{1.17} \quad R^2 = 0.95 \quad (66)$$

$$\rho_c = 16.2 X^{1.89} \quad R^2 = 0.96 \quad (67)$$

$$q = 0.73 \left[ \frac{mol}{cm^3} \right] X^{2.1} \quad R^2 = 0.96 \quad (68)$$

$$V_e = 5.7 \times 10^{23} [cm^{-3}] X^{2.15} \quad R^2 = 0.97 \quad (69)$$

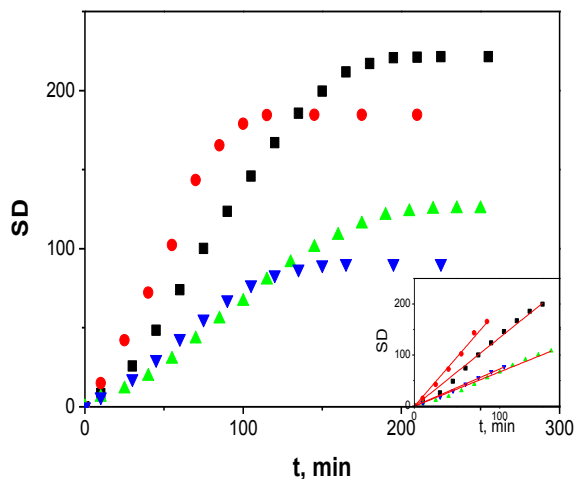
Zavisnosti između  $M_c$  i  $\xi$  i koncentracije umreživača su linearne:

$$M_c = 4.6 \times 10^5 \left[ \frac{g}{mol} \right] - 6.2 \times 10^7 \left[ \frac{g}{mol} \right] X \quad R^2 = 0.99 \quad (70)$$

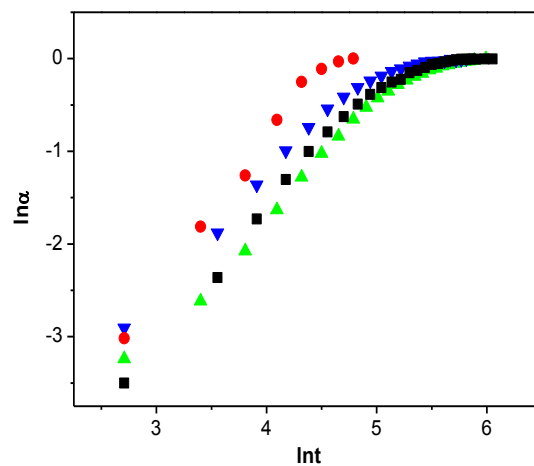
$$\xi = 458 [nm] - 5.4 \times 10^4 [nm] X \quad R^2 = 0.99 \quad (71)$$

Poznavanje prikazanih zavisnosti omogućava da se podešavanjem molskog odnosa umreživača i MAA dobiju određene vrednosti strukturnih parametara, što obezbeđuje dobijanje PMAA hidrogelova željenih svojstava za specifičnu primenu.

Bubrenje PMAA hidrogelova sa različitom koncentracijom umreživača, u destilovanoj vodi na 25 °C, prikazano je na Slici 5.4.



**Slika 5.4.** Krive bubrenja PMAA hidrogelova sa različitim sadržajem umreživača, predstavljenim preko  $X$ : (■) 0.0030, (●) 0.0040, (▲) 0.0050, (▼) 0.0060; mali dijagram: linearni deo prikazanih krivih bubrenja.



**Slika 5.5.** Dijagrami zavisnosti  $\ln\alpha$  vs.  $\ln t$  za PMAA hidrogelove sintetisane različitim sadržajem umreživača, predstavljenim preko  $X$ : (■) 0.0030, (●) 0.0040, (▲) 0.0050, (▼) 0.0060

Izotermne krive bubrenja ispitivanih PMAA hidrogelova su sličnog oblika kao i krive bubrenja za PMAA hidrogelove sa različitim stepenom neutralizacije MAA. Povećanje koncentracije umreživača izaziva opadanje ravnotežnog stepena bubrenja, dok se nagib linearnog dela zavisnosti  $SD$  vs.  $t$  menja kompleksno, dostižući maksimum za  $X=0.0040$ . Kako bi de odredile vrednosti kinetičkih parametara, dobijeni podaci su analizirani primenom jednačine (4), kao što je prethodno opisano.

Na Slici 5.5. su prikazani dijagrami zavisnosti  $\ln t$  vs.  $\ln\alpha$  za PMAA hidrogelove sintetisane sa različitom koncentracijom umreživača.

Uticaj koncentracije umreživača na ravnotežni stepen bubrenja i vrednosti kinetičkih parametara ( $n$  i  $k$ ) prikazan je u Tabeli 5.4.

**Tabela 5.4.** Ravnotežni stepen bubrenja, kinetički parametri i „oblast primenljivosti“ za seriju PMAA hidrogelova sa različitom koncentracijom umreživača.

$X \times 10^3$	$SD_{eq}$	$k \times 10^3, \text{min}^{-n}$	$n$	$\Delta\alpha$
3.0	221	0.58	1.5	0 - 0.6
4.0	176	0.56	1.7	0 - 0.9
5.0	125	1.0	1.3	0 - 0.7
6.0	91	1.7	1.3	0 - 0.7



Kada koncentracija umreživača u reakcionoj smeši raste vrednosti  $SD_{eq}$  značajno opadaju po linearnoj funkciji:

$$SD_{eq} = 352 - 4.41E4X \quad R^2 = 0.97 \quad (72)$$

Ova tendencija opadanja  $SD_{eq}$  sa porastom koncentracije umreživača poznata je za mnoge hidrogelove [17, 72, 260].

Povećanje koncentracije umreživača vodi kompleksnoj promeni karakteristične konstante hidrogela  $k$ , eksponenta  $n$  i  $\Delta\alpha$ . Maksimalne vrednosti  $n$  i  $\Delta\alpha$  su pri  $X=0.004$ , dok za istu koncentraciju umreživača parameter  $k$  dostiže minimum. „Oblast primenljivosti” Peppas-ove jednačine ovih hidrogelova je manja nego u slučaju PMAA hidrogelova sa različitim stepenom neutralizacije.

Promene strukturnih parametara se i u ovom slučaju mogu povezati sa promenom stepena umreženja za ispitivani interval koncentracije umreživača, na sledeći način:

$$\rho_{xg} = 4.9 \left[ \frac{g}{cm^3} \left( \frac{mol}{cm^3} \right)^{-0.11} \right] q^{0.11} \quad R^2 = 0.90 \quad (73)$$

$$v_{2,s} = 5.62 \left[ \left( \frac{mol}{cm^3} \right)^{-0.60} \right] q^{0.60} \quad R^2 = 1 \quad (74)$$

$$M_c = 5.6 \left[ \frac{g}{mol} \left( \frac{mol}{cm^3} \right)^{0.88} \right] q^{-0.88} \quad R^2 = 1 \quad (75)$$

$$\xi = 0.11 \left[ nm \left( \frac{mol}{cm^3} \right)^{0.64} \right] q^{-0.64} \quad R^2 = 1 \quad (76)$$

Ravnotežni stepen bubrenja takođe može biti opisan kao stepena funkcija stepena umreženja:

$$SD_{eq} = 0.03 \left[ \left( \frac{mol}{cm^3} \right)^{0.73} \right] q^{-0.73} \quad R^2 = 0.99 \quad (77)$$

Promena strukturnih parametara,  $SD_{eq}$  i kinetičkih parametara PMAA hidrogelova do koje dolazi usled promene koncentracije umreživača u reakcionoj smeši može da se objasni promenom broja formiranih tačaka umreženja u polimernoj mreži koje u stvari i određuju stepen umreženja. Smanjenje koncentracije umreživača vodi promeni svojstava hidrogela. U stvari, dužina polimernog lanca između dve tačke umreženja raste i mreža može da upije veće količine vode, odnosno ravnotežni stepen bubrenja raste. Obrnuto, uzorak sa najvećom koncentracijom umreživača ima najjače umreženu

strukturu, a stoga i najkruću mrežu, najmanje sposobnu da se širi i apsorbuje velike količine vode, pa je u tom slučaju i ravnotežni stepen bubrenja najniži.

### 5.1.2.3. Uticaj koncentracije monomera

S namerom da se ispita uticaj koncentracije monomera na svojstva PMAA hidrogelova, maseni udeo MAA u reakcionoj smeši je variran od 20 mas% do 40 mas%, dok su svi ostali reakcioni parametri bili konstantni (ND=40%, X=0.0040,  $C_{in}$  =0.060 mol%). Vrednosti osnovnih strukturnih parametara tako sintetisanih hidrogelova su izračunate pomoću jednačina datih u poglavlju 1.6. i prikazane u Tabeli 5.5. u funkciji koncentracije monomera.

**Tabela 5.5.** Osnovni strukturni parametri PMAA hidrogelova sintetisanih sa različitom koncentracijom monomera.

$C_{MAA}$ mas%	G %	$\rho_{xg}$ $g\ cm^{-3}$	$v_{2,s} \times 10^3$	$M_c \times 10^{-4}$ $g\ mol^{-1}$	$\rho_c \times 10^4$	$q \times 10^6$ $mol\ cm^{-3}$	$\xi$ nm	$V_e \times 10^{-19}$ $cm^{-3}$
20	82	1.35	4.2	22	4.2	6.1	250	0.36
30	85	1.40	10.4	5.1	19	27.6	88	1.7
40	89	1.44	36.2	0.64	149	225	21	13.5

Može da se vidi da porast koncentracije monomera značajno utiče na sve ispitivane parametre. Gustina kserogela, stepen umreženja i broj elastično efektivnih lanaca rastu, dok vrednosti  $M_c$  i veličine pora opadaju. Rezultati predstavljeni u Tabeli 5.5. su dalje analizirani i pronađene su sledeće stepene zavisnosti između  $C_{MAA}$  i strukturnih parametara za ispitivani interval koncentracije MAA:

$$\rho_{xg} = 1.03 \left[ \frac{g}{cm^3} (\%)^{-0.09} \right] C_{MAA}^{0.09} \quad R^2 = 1 \quad (78)$$

$$v_{2,s} = 1.31 \times 10^{-8} [(\%)^{-4.02}] C_{MAA}^{4.02} \quad R^2 = 0.98 \quad (79)$$

$$M_c = 2.33 \times 10^{10} \left[ \frac{g}{mol} (\%)^{3.90} \right] C_{MAA}^{-3.90} \quad R^2 = 0.99 \quad (80)$$

$$\rho_c = 6.73 \times 10^{-14} [(\%)^{-7.10}] C_{MAA}^{7.10} \quad R^2 = 1 \quad (81)$$

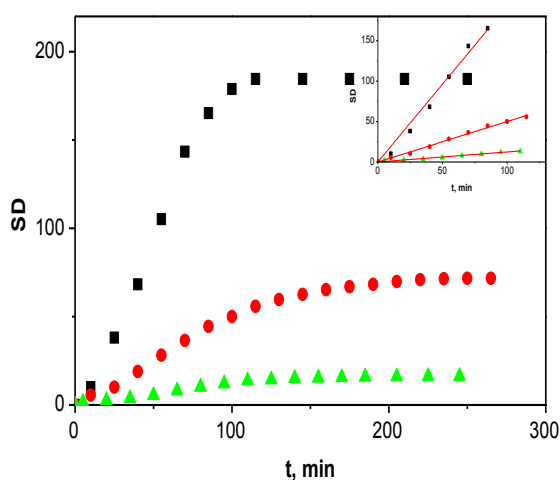
$$q = 6.11 \times 10^{-16} \left[ \frac{mol}{cm^3} (\%)^{-7.22} \right] C_{MAA}^{7.22} \quad R^2 = 1 \quad (82)$$

$$\xi = 1.4 \times 10^6 [nm(\%)^{2.88}] C_{MAA}^{-2.88} \quad R^2 = 0.99 \quad (83)$$

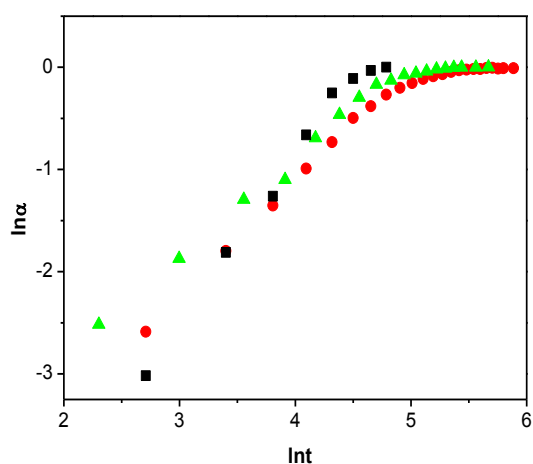
$$V_e = 5.1 \times 10^8 [cm^{-3}(\%)^{-7.13}] C_{MAA}^{7.13} \quad R^2 = 0.99 \quad (84)$$

Poznavanje prikazanih zavisnosti omogućava da se podešavanjem koncentracije MAA, uz održavanje ostalih reakcionih parametara konstantnim, dobiju određene vrednosti navedenih strukturnih parametara, što je preduslov za dobijanje PMAA hidrogelova željenih svojstava za specifičnu primenu.

Krive bubrenja ovih hidrogelova date su na Slici 5.6.



**Slika 5.6.** Krive bubrenja PMMA hidrogelova sintetisanih sa različitom koncentracijom MAA: (■) 20 mas%, (●) 30 mas% i (▲) 40 mas% MAA; mali dijagram: linearni deo prikazanih krivih bubrenja.



**Slika 5.7.** Dijagrami zavisnosti  $\ln\alpha$  vs.  $\ln t$  za proces bubrenja PMAA hidrogelova sintetisanih sa različitom koncentracijom MAA: (■) 20 mas%, (●) 30 mas% i (▲) 40 mas% MAA.

Dobijene krive bubrenja su slične prethodno prikazanim za PMAA hidrogelove sa različitim stepenom neutralizacije i različitom koncentracijom umreživača.  $SD_{eq}$ , kao i nagib linearnog dela zavisnosti  $SD$  vs.  $t$  opadaju sa porastom koncentracije monomera. Kinetika bubrenja ovih PMAA hidrogelova je ispitana na isti način kao u poglavljima 5.1.2.1. i 5.1.2.2.

Dijagrami zavisnosti  $\ln\alpha$  versus  $\ln t$  za proces bubrenja u destilovanoj vodi na 25 °C PMAA hidrogelova sintetisanih sa različitom koncentracijom monomera, prikazani su na Slici 5.7.

Dijagrami zavisnosti  $\ln\alpha$  vs.  $\ln t$  ne daju prave linije u celom opsegu ispitivanog procesa bubrenja. Parametri bubrenja,  $n$  i  $k$ , su izračunati za oblast u kojoj je zavisnost linearna, tj. za odgovarajuću „oblast primenljivosti“ ( $\Delta\alpha$ ). Dobijeni rezultati za ravnotežni stepen bubrenja, pomenute parametre i  $\Delta\alpha$  za PMAA hidrogelove sa različitom koncentracijom MAA dati su u Tabeli 5.6.

**Tabela 5.6.** Ravnotežni stepen bubrenja, parametri  $n$  i  $k$  i  $\Delta\alpha$  za PMAA hidrogelove sa različitom koncentracijom MAA

$C_{MAA}$ , mas %	$SD_{eq}$	$k \times 10^3, \text{min}^{-n}$	$n$	$\Delta\alpha$
20	176	0.56	1.7	0 - 0.9
30	68	2.8	1.2	0 - 0.8
40	19	9.9	0.9	0 - 0.7

Sa porastom  $C_{MAA}$  ravnotežni stepen bubrenja, kao i eksponent  $n$  i odgovarajuća  $\Delta\alpha$  opadaju, dok karakteristična konstanta hidrogela  $k$  raste. Eksponent  $n$  za PMAA uzorak sintetisan sa 40 mas% MAA je niži od jedan ( $n < 1$ ) za razliku od uzoraka sa 20 mas% i 30 mas% MAA, kod kojih je  $n$  veće od 1 ( $n > 1$ ). Ovo ukazuje na promenu mehanizma procesa bubrenja sa smanjenjem koncentracije MAA od ne-Fick-ove do super tipa II difuzije. Veza između  $C_{MAA}$  i parametara bubrenja PMAA hidrogelova je analizirana, a dobijeni rezultati su prikazani sledećim jednačinama:

$$SD_{eq} = 4.9 \times 10^5 [(\%)^{2.65}] C_{MAA}^{-2.65} \quad R^2 = 0.98 \quad (85)$$

$$n = 19.84 [(\%)^{0.83}] C_{MAA}^{-0.83} \quad R^2 = 1 \quad (86)$$

$$k = 1.1 \times 10^{-9} [\text{min}^{-n} (\%)^{-4.35}] C_{MAA}^{4.35} \quad R^2 = 1 \quad (87)$$

Slična zapažanja za smanjenje vrednosti  $SD_{eq}$  sa porastom početne koncentracije monomera su objavljena i za druge hidrogelove [260, 261, 262].

Imajući u vidu ranije navedenu pretpostavku da su strukturni parametri kserogela zavisni od stepena umreženja, dobijeni rezultati su analizirani, a utvrđene veze između  $\rho_{xg}$ ,  $v_{2,s}$ ,  $M_c$ ,  $\rho_c$ ,  $\xi$  i  $q_c$  mogu da se predstave sledećim jednačinama koje važe u ispitivanom intervalu koncentracija MAA:

$$\rho_{xg} = 1.67 \left[ \frac{g}{\text{cm}^3} \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{-0.02} \right] q^{0.02} \quad R^2 = 0.94 \quad (88)$$

$$v_{2,s} = 5.37 \left[ \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{-0.60} \right] q^{0.60} \quad R^2 = 1 \quad (89)$$

$$M_c = 1.94 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{0.97} \right] q^{-0.97} \quad R^2 = 1 \quad (90)$$

$$\rho_c = 57.2 \left[ \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{-0.98} \right] q^{0.98} \quad R^2 = 1 \quad (91)$$

$$\xi = 0.06 \left[ nm \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{0.69} \right] q^{-0.69} \quad R^2 = 1 \quad (92)$$

Porast  $\rho_c$  smanjuje  $SD_{eq}$  i  $n$ , dok se istovremeno parametar  $k$  povećava. I ove zavisnosti se mogu izraziti stepenim jednačinama:

$$SD_{eq} = 0.09 \left[ \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{0.63} \right] q^{-0.63} \quad R^2 = 1 \quad (93)$$

$$n = 0.18 \left[ \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{0.18} \right] q^{-0.18} \quad R^2 = 0.98 \quad (94)$$

$$k = 2.3 \left[ \text{min}^{-n} \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{-0.65} \right] q^{0.65} \quad R^2 = 0.99 \quad (95)$$

Poznavanje prikazanih jednačina omogućava povezivanje željenih svojstava PMAA hidrogelova sa osnovnim strukturnim parametrima mreže i koncentracijom monomera u reakcionoj smeši, čime se omogućava da se jednostavnim podešavanjem ovog reakcionog parametra dobiju PMAA hidrogelovi unapred zadatih svojstava potrebnih za njihovu određenu upotrebu.

Utvrđene promene osnovnih strukturnih parametara kserogela i ravnotežnog stepena bubrenja, izazvane povećanjem koncentracije monomera nisu u skladu sa predviđanjima teorije bubrenja (Flory) i slobodno-radikalne polimerizacije. Na osnovu teorije o polimerizaciji preko slobodnih radikala, povećanje koncentracije monomera bi trebalo da vodi povećanju srednje molarne mase, što bi prema teoriji bubrenja vodilo povećanju ravnotežnog stepena bubrenja. Suprotno tome, dobijeni eksperimentalni rezultati pokazuju da sa povećanjem koncentracije monomera ravnotežni stepen bubrenja opada. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima koje je dobio Baker za poli(akrilna kiselina-ko-akrilamid) hidrogelove [263] i Lee i saradnici za superapsorbente na bazi akrilne kiseline [264]. Najverovatnije objašnjenje ovakvog ponašanja je to da povećanje koncentracije monomera vodi povećanju koncentracije slobodnih radikala u reakcionoj smeši i da stoga brzina terminacije postaje veća od brzine rasta polimernog lanca. Iz tog razloga formiraju se kraći lanci, odnosno srednja

molarna masa je manja, pa verovatno i srednja molarna masa između susednih tačaka umreženja. To povećava stepen umreženja i smanjuje ravnotežni stepen bubrenja.

#### 5.1.2.4. Uticaj koncentracije inicijatora

Da bi se ispitaio uticaj koncentracije inicijatora u reakcionoj smeši na svojstva PMAA hidrogelova,  $C_{in}$  je varirana od 0.06 mol% do 0.10 mol%, dok su drugi reakcioni parametri bili konstantni (ND=40%,  $X=0.0040$ ,  $C_{MAA}=20$  mas%). Uticaj promene koncentracije inicijatora na strukturne parametre PMAA hidrogelova prikazan je u Tabeli 5.7.

**Tabela 5.7.** Strukturni parametri PMAA hidrogelova sintetisanih sa različitom koncentracijom inicijatora

$C_{in}$ mol%	$G$ %	$\rho_{xg}$ $g\ cm^{-3}$	$v_{2,s} \times 10^3$	$M_c \times 10^{-5}$ $g\ mol^{-1}$	$\rho_c \times 10^4$	$q \times 10^6$ $mol\ cm^{-3}$	$\xi$ nm	$V_e \times 10^{-19}$ $cm^{-3}$
0.060	78	1.35	4.2	2.2	4.2	6.1	250	0.36
0.080	83	1.36	4.4	2.06	4.6	6.6	237	0.40
0.10	85	1.37	6.2	1.2	8.0	11.6	160	0.70

Povećanje koncentracije inicijatora ( $C_{in}$ ), u okviru ispitivanog intervala, izaziva opadanje  $M_c$  i  $\xi$ , a povećanje  $\rho_c$  i  $V_e$ . Kao što se može videti gustina kserogela se praktično ne menja sa promenom koncentracije inicijatora. U stvari, bitno je napomenuti da su sve ove promene značajno manje od onih izazvanih promenom stepena neutralizacije i koncentracija monomera i umreživača.

Zavisnosti koje opisuju pomenute promene osnovnih strukturnih parametara sa promenom koncentracije inicijatora u ispitivanom intervalu koncentracija inicijatora mogu da se predstavljaju sledećim jednačinama:

$$\rho_{xg} = 1.32 \left[ \frac{g}{cm^3} \right] + 0.5 \left[ \frac{g}{\%cm^3} \right] C_{in} \quad R^2=1.0 \quad (96)$$

$$M_c = 3.82 \times 10^5 \left[ \frac{g}{mol} \right] - 2.5 \times 10^6 \left[ \frac{g}{\%mol} \right] C_{in} \quad R^2=0.92 \quad (97)$$

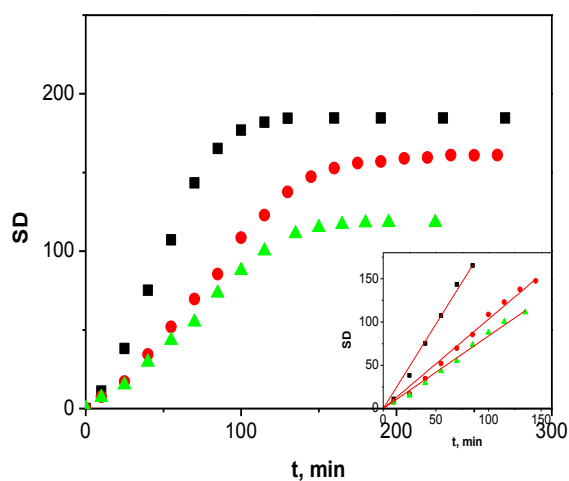
$$V_e = -1.93 \times 10^{18} [cm^{-3}] + 8.5 \times 10^{19} \left[ \frac{cm^{-3}}{\%} \right] C_{in} \quad R^2=0.93 \quad (98)$$

$$\xi = 396[\text{nm}] - 2.25 \times 10^3 \left[ \frac{\text{nm}}{\%} \right] C_{in} \quad R^2=0.92 \quad (99)$$

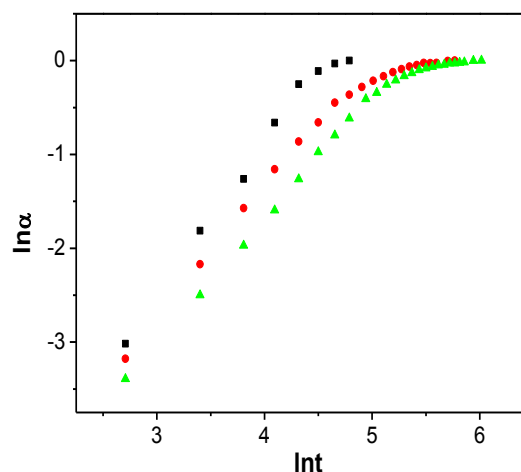
$$q = 110 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} (\%)^{-1.22} \right] C_{in}^{1.22} \quad R^2=0.90 \quad (100)$$

Kao i pri variranju prethodna tri reakciona parametra sinteze PMAA hidrogelova (stepena neutralizacije MAA i koncentracija umreživača i inicijatora), utvrđene su zavisnosti između osnovnih strukturnih parametara i koncentracije inicijatora. Važno je istaći da iako navedene zavisnosti postoje u ispitivanom intervalu  $C_{in}$ , odnosno iako podešavanjem koncentracije inicijatora može da se utiče na svojstva PMAA hidrogelova, realno je da će se željena svojstva pre postići variranjem jednog od prethodno ispitivanih reakcionih parametara jer je njihov uticaj na karakteristike PMAA hidrogelova izraženiji.

Krive bubrenja za ispitivane PMAA hidrogelova su prikazane na Slici 5.8.



**Slika 5.8.** Krive bubrenja za PMAA hidrogelove sintetisane sa različitim koncentracijama inicijatora: (■) 0.060 mol%, (●) 0.080 mol%, (▲) 0.10 mol%; mali dijagram: linearni deo prikazanih krivih bubrenja.



**Slika 5.9.** Dijagrami zavisnosti  $\ln\alpha$  vs.  $\ln t$  za PMMA hidrogelove sa različitim koncentracijama inicijatora: (■) 0.060 mol%, (●) 0.080 mol% i (▲) 0.10 mol%

Zavisnosti stepena bubrenja od vremena za PMAA hidrogelove sintetisane sa različitom koncentracijom inicijatora su sličnog oblika kao i sve prethodne krive bubrenja prikazane u ovom radu. Dobijeni podaci su analizirani pomoću jednačine (4), a

odgovarajući dijagrami zavisnosti  $\ln\alpha$  vs.  $\ln t$  za ove PMMA hidrogelove su predstavljeni na Slici 5.9.

Kao i u prethodna tri slučaja parametri bubrenja,  $n$  i  $k$ , su izračunati za odgovarajuću oblast primenljivosti. Tabela 5.8. predstavlja dobijene vrednosti za ravnotežni stepen bubrenja, parametre  $n$  i  $k$  i  $\Delta\alpha$ .

**Tabela 5.8.** Ravnotežni stepen bubrenja, parametri  $n$  i  $k$  i oblast primenljivosti za seriju PMAA hidrogelova sintetisanih sa različitom koncentracijom inicijatora

$C_{in}$ , mol%	$SD_{eq}$	$k \times 10^3$ , $min^{-n}$	$n$	$\Delta\alpha$
0.060	176	0.56	1.7	0 - 0.9
0.080	165	0.95	1.4	0 - 0.75
0.10	118	0.90	1.3	0 - 0.75

Vrednosti  $SD_{eq}$  opadaju sa porastom koncentracije inicijatora od 176 do 118 g vode po g kserogela, što je značajno manja promena u odnosu na promenu  $SD_{eq}$  uslovljenu promenom tri prethodna reakciona parametra ND,  $C_{MBA}$  i  $C_{MAA}$ . Što se tiče uticaja povećanja  $C_{in}$  na parametre bubrenja, eksponent  $n$  opada od 1.7 do 1.3, što ukazuje na super-tip II transporta, dok se karakteristična konstanta hidrogela menja kompleksno, sa najvećom vrednošću od 0.95 koja odgovara koncentraciji inicijatora od 0.080 mol%.

Ravnotežni stepen bubrenja i parametar  $n$  mogu takođe da se dovedu u vezu sa koncentracijom inicijatora i to na sledeći način:

$$SD_{eq} = 269 - 1.45 \times 10^3 [(\%)^{-1}] C_{in} \quad R^2=0.90 \quad (101)$$

$$n = 0.36 [(\%)^{0.55}] C_{in}^{-0.55} \quad R^2 = 0.95 \quad (102)$$

Korelacije između stepena umreženja sintetisanih PMAA hidrogelova i njihovih strukturnih parametara i ravnotežnog stepena bubrenja mogu se opisati sledećim jednačinama stepenog oblika:

$$v_{2,s} = 6.13 \left[ \left( \frac{mol}{cm^3} \right)^{-0.61} \right] q^{0.61} \quad R^2 = 1 \quad (103)$$

$$M_c = 2.57 \left[ \frac{g}{mol} \left( \frac{mol}{cm^3} \right)^{0.95} \right] q^{-0.95} \quad R^2 = 1 \quad (104)$$

$$\rho_c = 63.6 \left[ \left( \frac{mol}{cm^3} \right)^{-0.99} \right] q^{0.99} \quad R^2 = 1 \quad (105)$$



$$\xi = 0.060 \left[ nm \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{0.69} \right] q^{-0.69} \quad R^2 = 1 \quad (106)$$

$$SD_{eq} = 0.11 \left[ \left( \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)^{0.61} \right] q^{-0.61} \quad R^2 = 0.99 \quad (107)$$

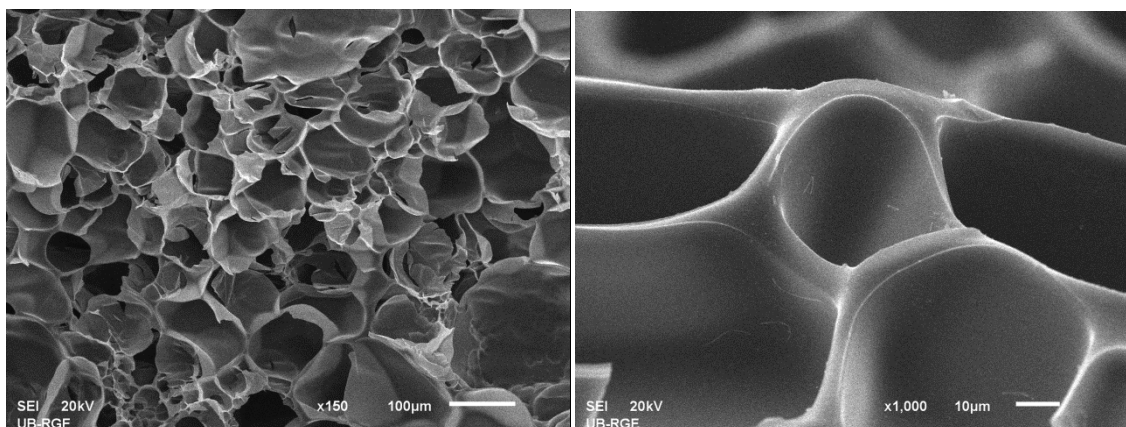
Dobijeni rezultati ukazuju na to da porast koncentracije inicijatora vodi stvaranju većeg broja primarnih radikala i pri tome nastaju polimerni lanci sa relativno manjom molarnom masom, što je u skladu sa teorijom slobodno-radikalske polimerizacije i teorijom bubrenja. Smanjenje srednje molarne mase između susednih tačaka umreženja, znači i veći stepen umreženja, odnosno manju veličinu pora, a kao rezultat toga i manji ravnotežni stepen bubrenja.

Na osnovu rezultata prikazanih u poglavlju 5.1.2. može da se zaključi da su najveće razlike u vrednostima ispitivanih strukturnih i kinetičkih parametara i ravnotežnog stepena bubrenja dobijene variranjem stepena neutralizacije i koncentracije monomera pri čemu su dobijeni hidrogelovi sa ravnotežnim stepenom bubrenja u opsegu 21-602 g vode po g kserogela, nešto manje promenom koncentracije umreživača, dok su promene koncentracije inicijatora najmanje uticale na strukturne parametre i ponašanje pri bubrenju sintetisanih PMAA hidrogelova. Između reakcionih parametara sinteze PMAA hidrogelova (stepen neutralizacije monomera i koncentracije monomera, inicijatora i umreživača), primarnih parametara strukture kserogela i ravnotežnog stepena bubrenja i kinetičkih parametara bubrenja uspostavljene su stepene zavisnosti.

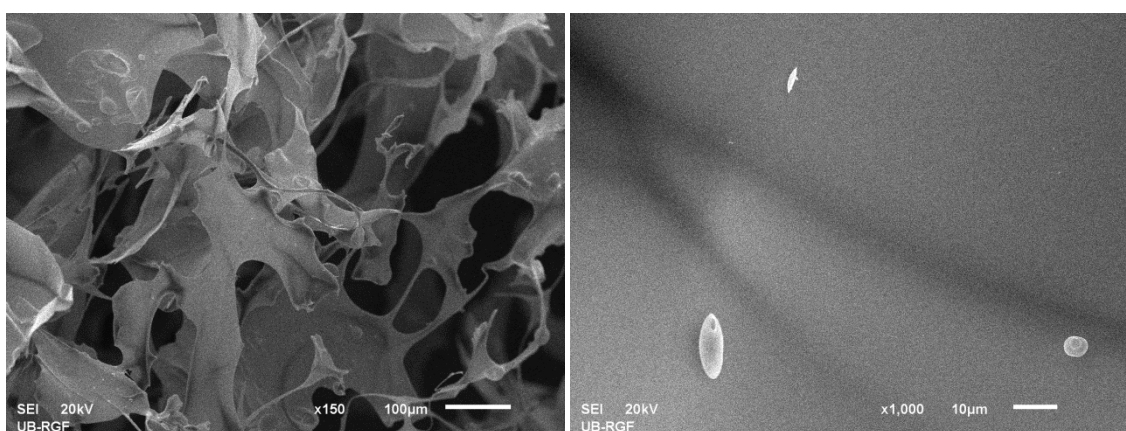
### 5.1.3. Analiza morfologije PMAA hidrogelova

Unutrašnja morfologija sintetisanih hidrogelova ispitana je SEM analizom poprečnih preseka liofilizovanih uzoraka. Dobijeni mikrografi su predstavljeni na Slici 5.10.

Očigledno je da, iako je u oba slučaja reč o poroznoj strukturi, PMAA hidrogelovi sa 0 %ND i 80 %ND imaju različite morfologije koje su posledica stepena neutralizacije MAA. Hidrogel sa 0 %ND ima trodimenzionu, međusobno povezanu, poroznu strukturu, dok je struktura PMAA hidrogela sa 80 %ND prilično neregularna sa veoma velikim šupljinama. Snimljeni mikrografi su u skladu sa vrednostima maksimalnih kapaciteta pri bubrenju ispitivanih hidrogelova. „Iskidana” struktura PMAA hidrogela sa visokim stepenom neutralizacije može da bude i posledica veoma velike vrednosti  $SD_{eq}$  ali i procesa liofilizacije.



a)

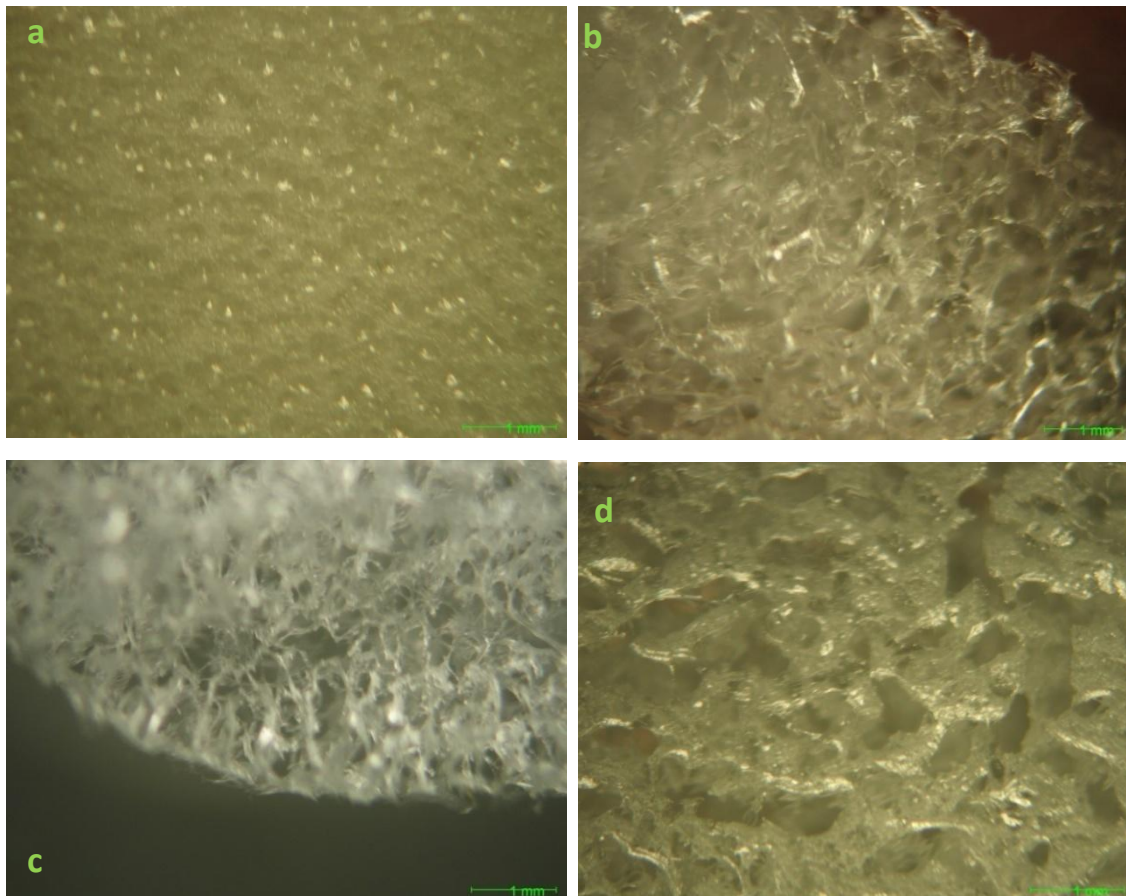


b)

**Slika 5.10.** SEM mikrografi PMAA hidrogelova sa a) 0 %ND i b) 80 %ND nabubrelih do ravnoteže u destilovanoj vodi na 25 °C.

Hidrogelovi različitog sastava, označeni sa PMAA/ND/C<sub>MAA</sub>/X x10<sup>3</sup>/C<sub>in</sub>, su analizirani i optičkom mikroskopijom, a dobijeni mikrografi su prikazani na Slici 5.11. Razlike između sintetisanih materijala postignute variranjem reakcionih parametara i brojčano kvantifikovane vrednostima strukturnih i kinetičkih parametara određenih u prethodnom poglavlju, na Slici 5.11 su potvrđene i vizuelno, razlikom u morfologiji. Poređenjem snimaka prikazanih na Slici 5.11 a) i b) potvrđeno je da se neutralisanjem MAA dobija poroznija, „vazдушasta” struktura, nasuprot krućoj i kompaktnijoj strukturi PMAA hidrogela koji nije neutralisan. Povećanje kompaktnosti mreže se postiže i povećanjem koncentracije monomera, kao što je prikazano na Slici 5.11 d). Hidrogel na Slici 5.11 c) ima veću koncentraciju umreživača u odnosu na hidrogel prikazan na Slici 5.11 b) i to kao što se vidi utiče na smanjenje poroznosti ali u mnogo manjoj meri nego prilikom promene stepena neutralizacije ili koncentracije monomera.

Promena koncentracije inicijatora najmanje utiče na promene morfologije PMAA hidrogelova pa primenom mikroskopskih tehnika one ne mogu ni da se detektuju.



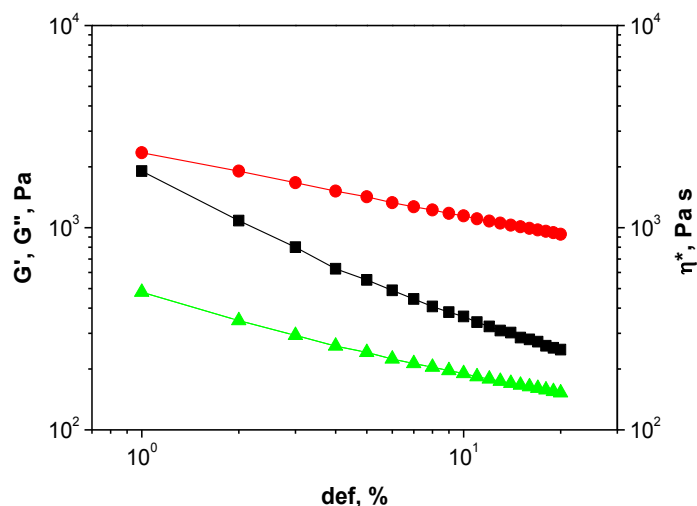
**Slika 5.11.** Opitčki mikrografi površine PMAA hidrogelova različitog sastava: a) PMAA/0/20/4.0/0.060, b) PMAA/40/20/4.0/0.060, c) PMAA/40/20/6.0/0.060 i d) PMAA/40/40/4.0/0.060, nabubrelih u vodi na 25 °C ('bar'1 mm)

#### 5.1.4. Uticaj reakcionih parametara sinteze na reološka svojstva PMAA hidrogelova

Dinamičko-mehaničkom analizom sintetisanih hidrogelova određeni su moduli sačuvane ( $G'$ ) i izgubljene energije ( $G''$ ), kao i tangens gubitaka ( $\tan\delta=G''/G'$ ) u funkciji ugaone brzine ( $\omega$ ) i u zavisnosti od reakcionih parametara: stepena neutralizacije monomera i koncentracija monomera, umreživača i inicijatora. Merenja su izvedena na uzorcima u ravnotežno nabubrelom stanju i temperaturi od 20 °C.

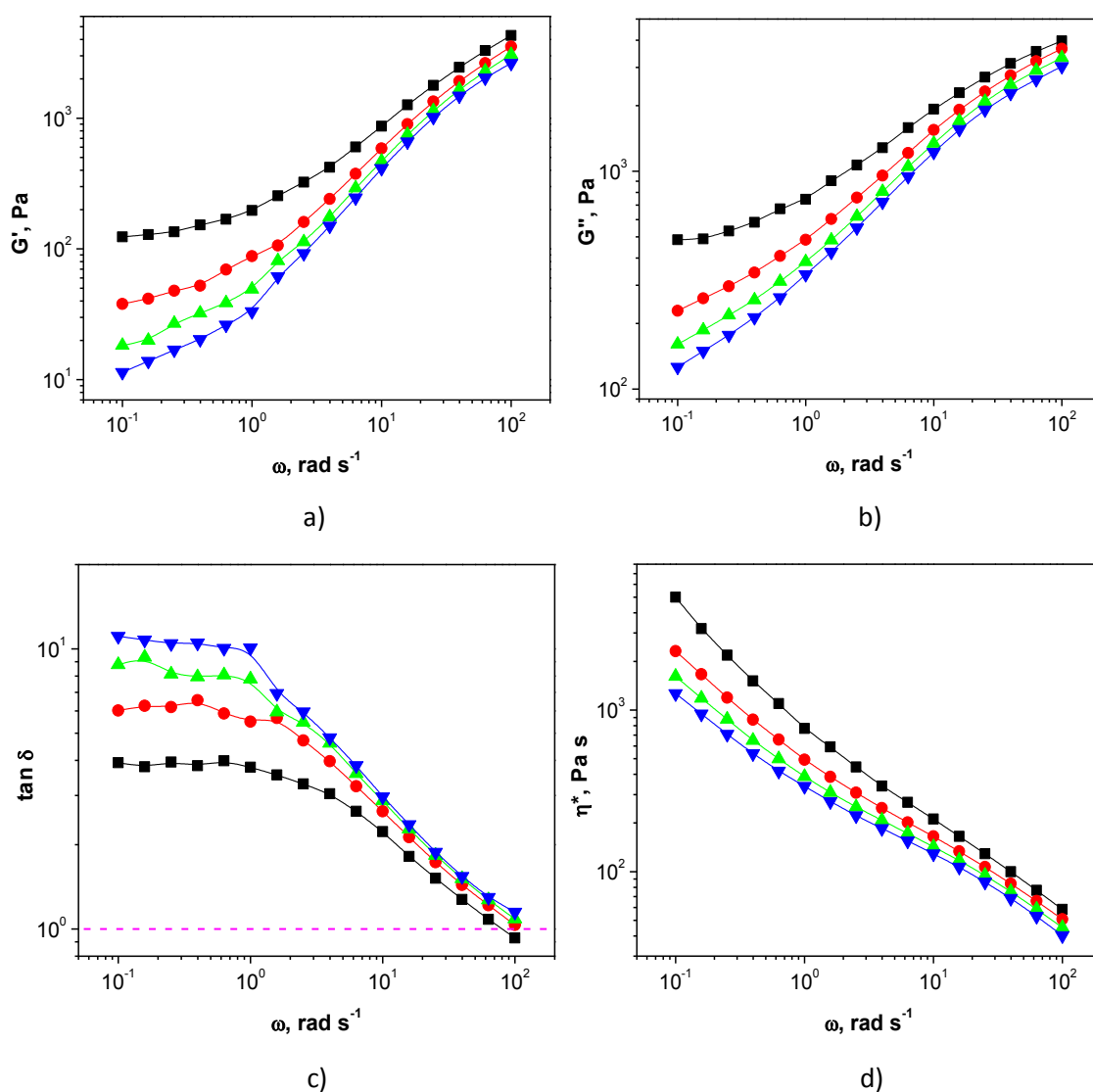
Kako bi se utvrdilo da li se merenja izvode u oblasti linearne viskoelastičnosti kao i da bi se odredila najpogodnija deformacija ( $def$ ) za dalja testiranja, ispitana je zavisnost  $G'$

od deformacije pri smicanju u oblasti od 1% do 20%. Dobijena linearna zavisnost za reprezentativni uzorak sa 40 %ND prikazana je na Slici 5.12. zajedno sa graphicima  $G''$  vs. def. i  $\eta^*$  vs. def. Prikazani rezultati pokazuju da je je DMA analiza izvedena u odgovarajućem opsegu deformacija.



**Slika 5.12.** Moduli (■) sačuvane ( $G'$ ) i (●) izgubljene energije ( $G''$ ) i (▲) viskoznost ( $\eta^*$ ) u funkciji deformacije na smicanje za hidrogel sa 40 %ND ( $\omega=6.28 \text{ rad s}^{-1}$ ,  $t=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Za isti uzorak su na Slici 5.13. prikazane zavisnosti modula sačuvane i izgubljene energije,  $\tan\delta$  i  $\eta^*$  od ugaone brzine ( $\omega$ ) pri različitim deformacijama na smicanje. Može se zaključiti da sa povećanjem deformacije od 5 % do 20 %, moduli sačuvane i izgubljene energije, kao i viskoznost opadaju, dok tangens gubitaka raste u ispitivanom opsegu ugaonih brzina. Takođe, se jasno vidi da se sa povećanjem ugaone brzine, vrednosti svake od navedenih veličina pri različitim deformacijama sve više približavaju jedna drugoj.



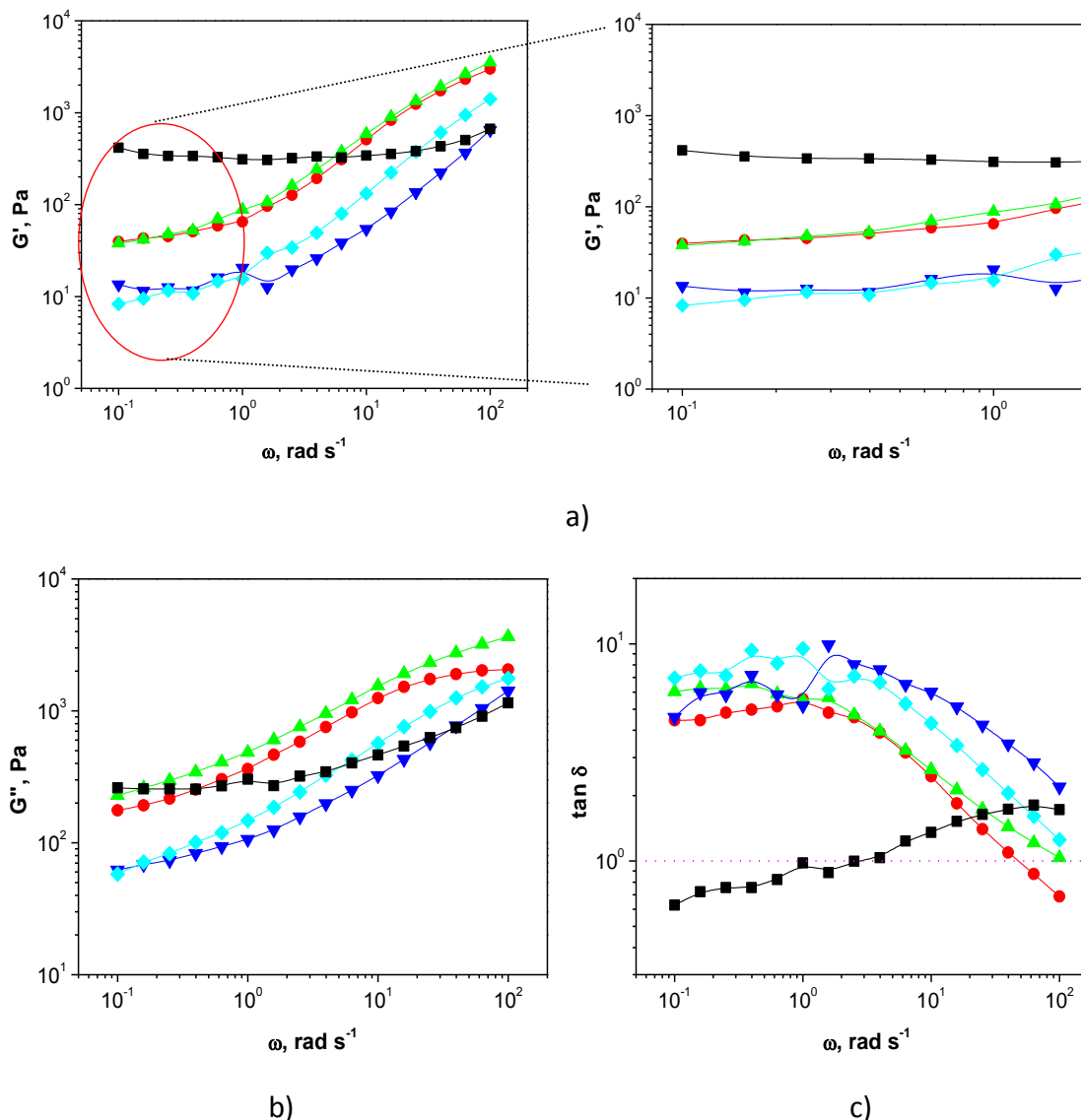
**Slika 5.13.** Zavisnosti modula a)  $G'$  i b)  $G''$ , c)  $\tan \delta$  i d)  $\eta^*$  od ugaone brzine pri različitim deformacijama: (■) 5 %, (●) 10 %, (▲) 15 % i (▼) 20 % za PMAA hidrogel sa 40 %ND.

Na osnovu prikazanih rezultata, odlučeno je da se uticaji reakcionih parametara na dinamičko-mehanička svojstva PMAA hidrogelova ispituju pri deformaciji na smicanje od 10 % i frekvencijama u opsegu  $0.1 \text{ rad s}^{-1}$  -  $100 \text{ rad s}^{-1}$ .

#### 5.1.4.1. Uticaj stepena neutralizacije

Na Slici 5.14. su prikazane zavisnosti modula sačuvane i izgubljene energije, kao i  $\tan \delta$ , od frekvencije, za uzorke PMAA hidrogelova sintetisanih sa različitim stepenima

neutralizacije monomera.



**Slika 5.14.** Moduli a) sačuvane i b) izgubljene energije i c)  $\tan \delta$  u funkciji ugaone brzine za hidrogelove sa različitim stepenom neutralizacije MAA: (■) 0 % ND, (●) 20 % ND, (▲) 40 % ND, (▼) 60 % ND, (◆) 80 % ND.

Vrednosti  $G'$  su konstantne pri nižim frekvencijama (oblast platoa do  $\omega=1 \text{ rad s}^{-1}$ ) za sve ispitane hidrogelove, i opadaju sa porastom stepena neutralizacije. Uticaj porasta stepena neutralizacije je isti i na  $G''$ , kao i na  $\tan \delta$  pri nižim frekvencijama. U datom opsegu frekvencija,  $\tan \delta$  koji predstavlja meru disipacije energije povezanu sa visko-elastičnim efektima [265], za ispitivane hidrogelove, uglavnom ima vrednost veću od 1. Ovaj rezultat ukazuje da su vrednosti  $G''$  veće od  $G'$  što znači da je viskozni odgovor sintetisanih hidrogelova jači od elastičnog odgovora na datu deformaciju, odnosno da

se ovi materijali ponašaju sličnije viskoznim tečnostima, nego viskoelastičnim čvrstim telima [266]. Ovakvo ponašanje polimernih materijala uglavnom se ispoljava kada se dostigne neki stepen degradacije, odnosno kada usled dejstva različitih spoljašnjih faktora (npr. temperature, UV zračenja i dr.) dolazi do kidanja lanaca, smanjenja srednjih molarnih masa lanaca i usled toga povećanja njihove pokretljivosti [266], ali u slučaju sintetisanih PMAA hidrogelova može da se pretpostavi da je ono posledica vrlo velikih ravnotežnih stepena bubrenja, odnosno izuzetno malih udela polimerne mreže u samom hidrogelu. U prilog ovom objašnjenju ide i činjenica da je samo za PMAA hidrogel koji nije neutralisan i čiji je ravnotežni stepen bubrenja višestruko manji od ravnotežnih stepena bubrenja ostalih uzoraka,  $\tan\delta$  manji od 1 (do  $\omega=3 \text{ rad s}^{-1}$ ), odnosno da je elastični odgovor materijala dominantniji od viskoznog i da se ovaj hidrogel ponaša kao mekano viskoelatično čvrsto telo [101]. Interesantno je i da porast frekvencije izaziva smanjenje  $\tan\delta$  kod svih neutralisanih hidrogelova, bez obzira na stepen neutralizacije, što znači da u tom smeru raste elastični odgovor materijala na deformaciju, dok kod PMAA hidrogela sa 0 %ND u celom opsegu frekvencija  $\tan\delta$  raste.

U Tabeli 5.9. su date vrednosti modula sačuvane energije u oblasti platoa ( $G'_p$ ) i redukovanih modula sačuvane energije ( $G'_{red}$  i  $G'_{red,teor}$ ). Kako sa porastom  $SD_{eq}$  modul sačuvane energije opada, radi poređenja hidrogelova sa različitim stepenom neutralizacije koriste se vrednosti redukovanog modula koji predstavlja modul suve polimerne mreže i izračunava se kao:

$$G'_{red} = G'_p v_{2,s}^a \quad (108)$$

gde je  $v_{2,s}$  zapreminski udeo polimerne mreže u ravnotežno nabubrelom stanju, a  $a$  eksponent. Prema teoriji elastičnosti mreže eksponent  $a$  ima vrednost  $1/3$  ( $G'_{red,teor}$ ), ali u realnim sistemima gde se u obzir uzimaju i interakcije između polimerne mreže i medijuma, vrednost ovog eksponenta je vrlo često drugačija i određuje se eksperimentalno iz nagiba zavisosti  $\ln G'_p$  vs.  $\ln v_{2,s}$  [101, 267]. Eksponent  $a$  za seriju hidrogelova sa različitim stepenom neutralizacije, određen iz nagiba navedene zavisnosti ima vrednost 1.23.

**Tabela 5.9.** Uticaj stepena neutralizacije monomera na dinamičko-mehaničke karakteristike PMAA hidrogelova u ravnotežno nabubrelom stanju i vrednosti  $M_c$

ND %	$G'_p$ Pa	$G'_{red}$ kPa, $a=1.23$	$M_c \times 10^{-4}$ $g \text{ mol}^{-1}$	$G'_{red,teor}$ Pa, $a=1/3$	$M_{c,teor} \times 10^{-6}$ $g \text{ mol}^{-1}$	$M_{c,s} \times 10^{-4}$ $g \text{ mol}^{-1}$
0	330	28.0	5.77	1100	1.37	1.07
20	44.5	18.0	8.7	226	6.93	1.13
40	44.5	37.3	4.4	276	5.97	1.19
60	13.8	16.2	10.4	93.6	17.9	1.24
80	11.1	29.3	5.9	96.3	17.9	1.30

Iz Tabele 5.9. se vidi da vrednosti modula sačuvane energije u oblasti platoa opada sa porastom stepena neutralizacije, kao i  $G'_{red,teor}$ , dok je promena  $G'_{red}$  kompleksna i ima najveću vrednost za hidrogel sa stepenom neutralizacije 40 %ND. Smanjenje  $G'_p$  sa porastom ND posledica je slabljenja interakcija između polimernih lanaca usled odbojnih sila između  $-COO^-$  grupa i velikih količina vode koju apsorbuju. Redukovani moduli su iskorišćeni za izračunavanje molarne mase između dve tačke umreženja prema jednačini (19) i pod pretpostavkom da su ispitivani hidrogelovi fantomske mreže (Tabela 5.9.). Dobijene vrednosti za  $M_{c,teor}$  su suviše velike da bi realno oslikavale ispitivane polimerne mreže ali trend rasta sa porastom stepena neutralizacije je održan što je u skladu sa rezultatima dobijenim u poglavlju 1.1.2.1. i svojstvima hidrogelova.  $M_c$  se menja kompleksno ali ima realnije vrednosti koji je su reda veličine stehiometrijskih  $M_{c,s}$ , određenih pomoću izraza  $M_{c,s} = \frac{M_r}{2X}$ , koji kod hidrogelova sa različitim stepenom neutralizacije zavisi samo od srednje molarne mase monomerne jedinice,  $M_r$ , jer je koncentracija umreživača konstantna. Stehiometrijske vrednosti  $M_{c,s}$  su radi poređenja takođe date u Tabeli 5.9. i kao što se vidi, kreću se od  $1.08 \times 10^4 g \text{ mol}^{-1}$  za PMAA hidrogel sa 0 %ND do  $1.30 \times 10^4 g \text{ mol}^{-1}$  za hidrogel sa 80 %ND. Vrednosti  $M_c$  izračunate preko  $G'_{red}$  za iste hidrogelove koji imaju veoma različite morfologije, ravnotežne stepene bubrenja i kinetičke parametre, su praktično jednake što ne odgovara njihovim svojstvima. Na osnovu prikazanog može da se zaključi da je Flory-jeva teorija bubrenja pogodnija za opisivanje strukturnih parametara mreže PMAA hidrogelova sa velikim stepenima bubrenja.

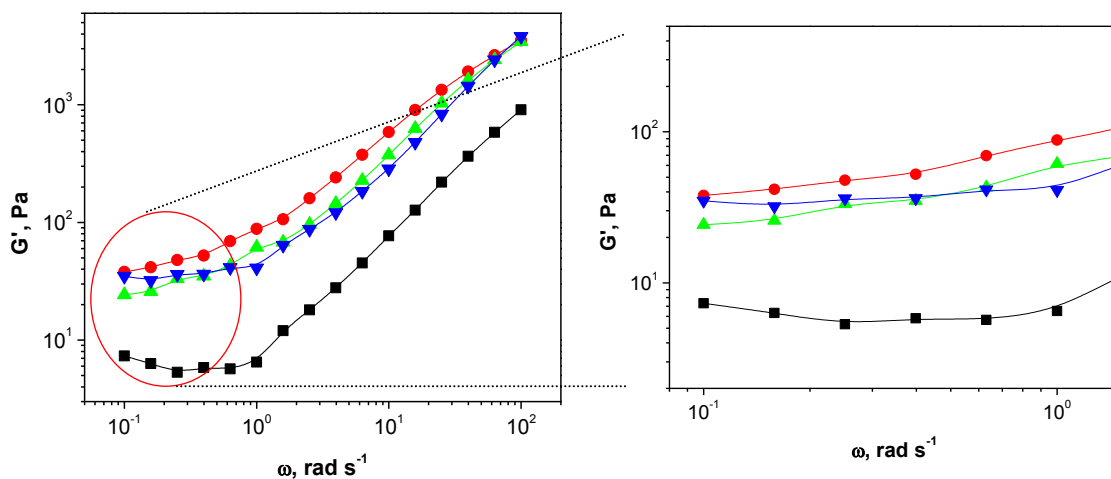


#### **5.1.4.2. Uticaj koncentracije umreživača**

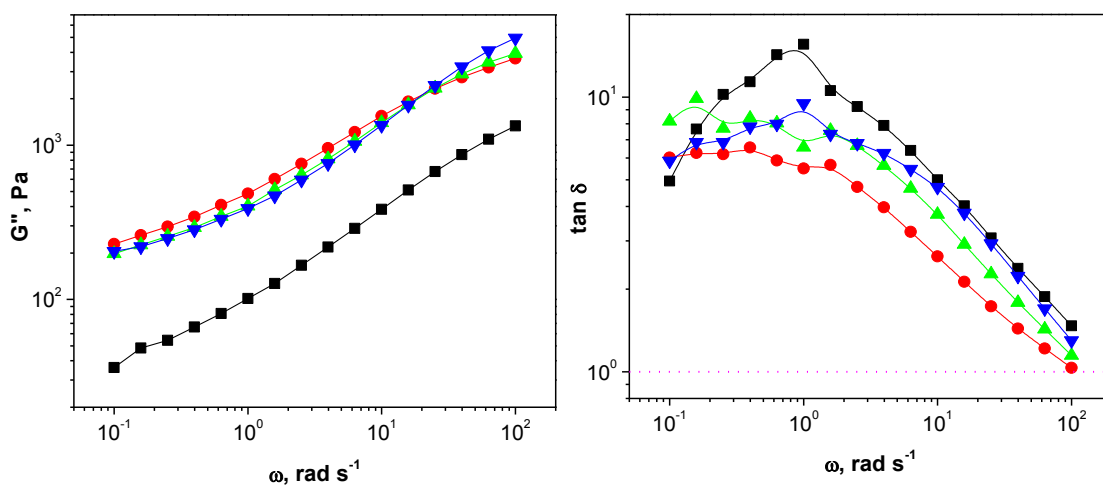
Na Slici 5.15. su prikazane zavisnosti modula sačuvane i izgubljene energije, kao i  $\tan\delta$ , od frekvencije, za uzorke PMAA hidrogelova sa različitom koncentracijom umreživača.

Porast modula sačuvane energije sa porastom koncentracije umreživača, koji je u literaturi zabeležen za različite sisteme hidrogelova [268], ovde nije uočen. Može da se konstatuje samo da su vrednosti  $G'$  za uzorak sa najmanjom koncentracijom umreživača značajno manje u odnosu na preostala tri hidrogela, kod kojih porast koncentracije vodi blagom opadanju  $G'$ . Zavisnosti  $G'$ ,  $G''$  i  $\tan\delta$  od frekvencije slične su onim dobijenim za hidrogelove sa različitim %ND. Kako je  $\tan\delta$  i u ovom slučaju veći od 1, viskozni odgovor sintetisanih hidrogelova jači je od elastičnog odgovora na datu deformaciju, odnosno ovi hidrogelovi se ponašaju sličnije tečnostima usled velikih količina vode koju apsorbuju.

Na način opisan u poglavlju 1.6. određene su vrednosti redukovanih modula i odgovarajućih molarnih masa između dve tačke umreženja i zajedno sa modulima sačuvane energije u oblasti platoa, dati u Tabeli 5.10. Očekivano, hidrogel sa najmanjom koncentracijom umreživača ima najveću vrednost  $M_c$  i najmanju vrednost  $G'_{red}$ . Vrednosti  $M_c$  izračunate iz rezultata dinamičko-mehaničke analize manje su za dva red veličine od  $M_c$  dobijenih primenom teorije ravnotežnog bubrenja i veće od  $M_{c,sr}$ , dok su  $M_{c,teor}$  i u ovom slučaju nerealno velike.



a)



b)

c)

**Slika 5.15.** Moduli a) sačuvane i b) izgubljene energije i c)  $\tan\delta$  u funkciji ugaone brzine za hidrogelove sintetisane sa različitim molskim udelom umreživača: (■) 0.0030, (●) 0.0040, (▲) 0.0050 i (▼) 0.0060.

**Tabela 5.10.** Uticaj koncentracije umreživača na dinamičko-mehaničke karakteristike PMAA hidrogelova nabubrelih do ravnoteže i vrednosti  $M_c$ .

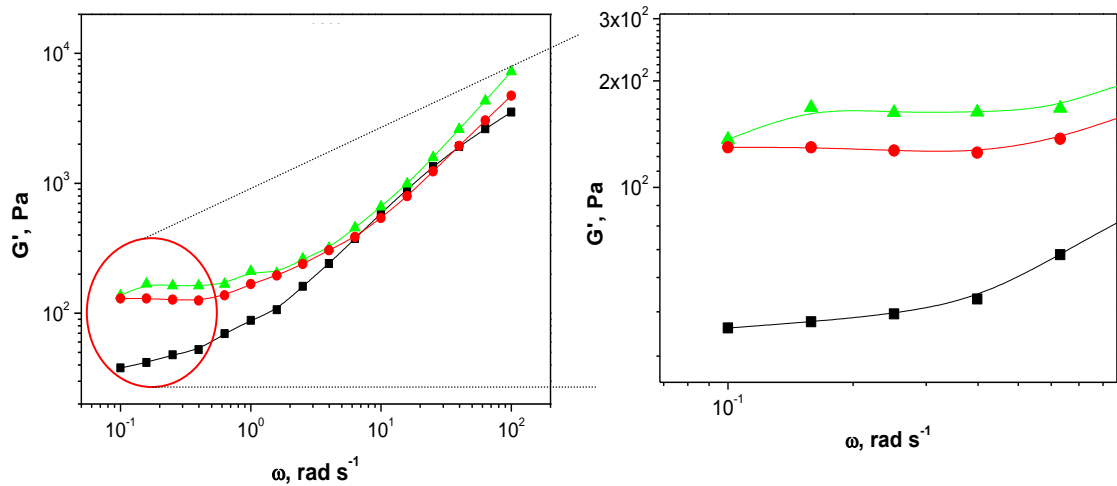
$X \times 10^3$	$G'_p$ Pa	$G'_{red}$ kPa, $a=1.77$	$M_c \times 10^{-3}$ $g \text{ mol}^{-1}$	$G'_{red,teor}$ Pa, $a=1/3$	$M_{c,teor} \times 10^{-6}$ $g \text{ mol}^{-1}$	$M_{c,s} \times 10^{-4}$ $g \text{ mol}^{-1}$
3.0	6	127	12.1	39	39.0	1.58
4.0	44.5	716	2.33	276	5.97	1.19
5.0	33.3	312	5.47	186	9.13	0.95
6.0	37	213	8.33	189	9.40	0.79

### 5.1.4.3. Uticaj koncentracije monomera

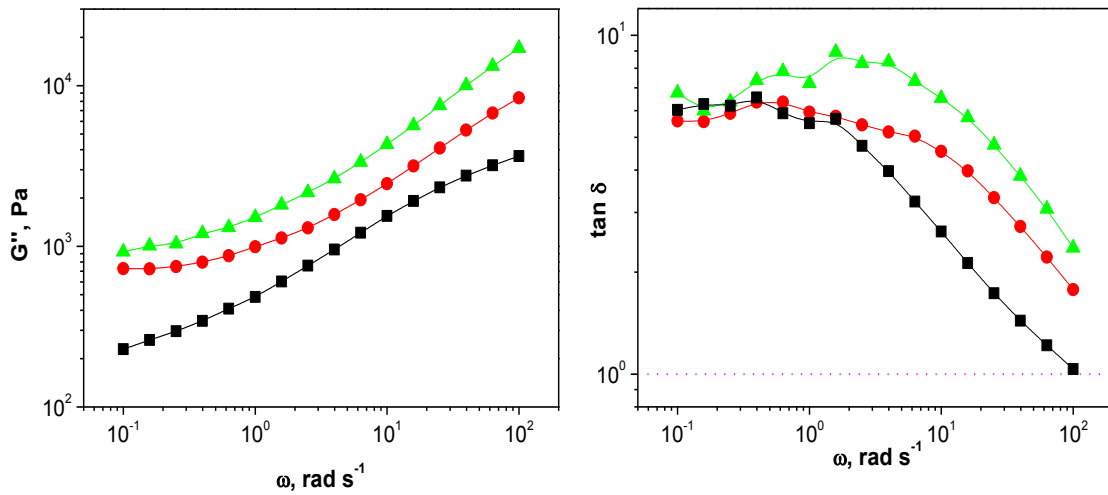
Zavisnosti modula sačuvane i izgubljene energije, kao i  $\tan\delta$ , od frekvencije, za uzorke PMAA hidrogelova sa različitom koncentracijom monomera predstavljene su na Slici 5.16.

Oblik prikazanih zavisnosti sličan je dobijenim za hidrogelove sa različitim stepenom neutralizacije i koncentracijom umreživača. Sa porastom frekvencije  $G'$  i  $G''$  rastu, pri čemu posle jasne razlike u vrednostima modula sačuvane energije u oblasti platoa, daljim povećanjem frekvencije dolazi do preklapanju zavisnosti  $G'$  vs.  $\omega$  za sva tri hidrogela. Vrednost  $\tan\delta$  posle blagog porasta na nižim frekvencijama dalje opada, pri čemu veća koncentracija monomera pomera početak opadanja  $\tan\delta$  ka višim frekvencijama, ukazujući da su uspostavljene jače interakcije [269]. Ovo je u skladu sa činjenicom da povećanje koncentracije monomera u reakcionoj smeši smanjuje količinu rastvarača (vode) što povećava efikasnost umreženja i smanjuje mogućnost ciklizacije i reakcija višestrukog umrežavanja koje se inače dešavaju u polimerizacijama u rastvoru i više su izražene što je rastvor razblaženiji [267]. I u ovom slučaju vrednosti  $\tan\delta$  su veće od 1 pa je ponašanje datih hidrogelova pri deformaciji na smicanje bliže tečnostima, ponovo zbog velike količine vode koji su ovi hidrogelovi upili.

U Tabeli 5.11. je pokazan uticaj koncentracije monomera na vrednosti modula sačuvane energije, redukovane module i vrednosti odgovarajućih molarnih masa između dve tačke umreženja.



a)



b)

c)

**Slika 5.16.** Moduli a) sačuvane i b) izgubljene energije i c)  $\tan\delta$  u funkciji ugaone brzine za hidrogelove sa različitim koncentracijama monomera: (■) 20 mas%, (●) 30 mas% i (▲) 40 mas%.

**Tabela 5.11.** Uticaj koncentracije monomera na dinamičko-mehaničke karakteristike PMAA hidrogelova u ravnotežno nabubrelom stanju i vrednosti  $M_c$

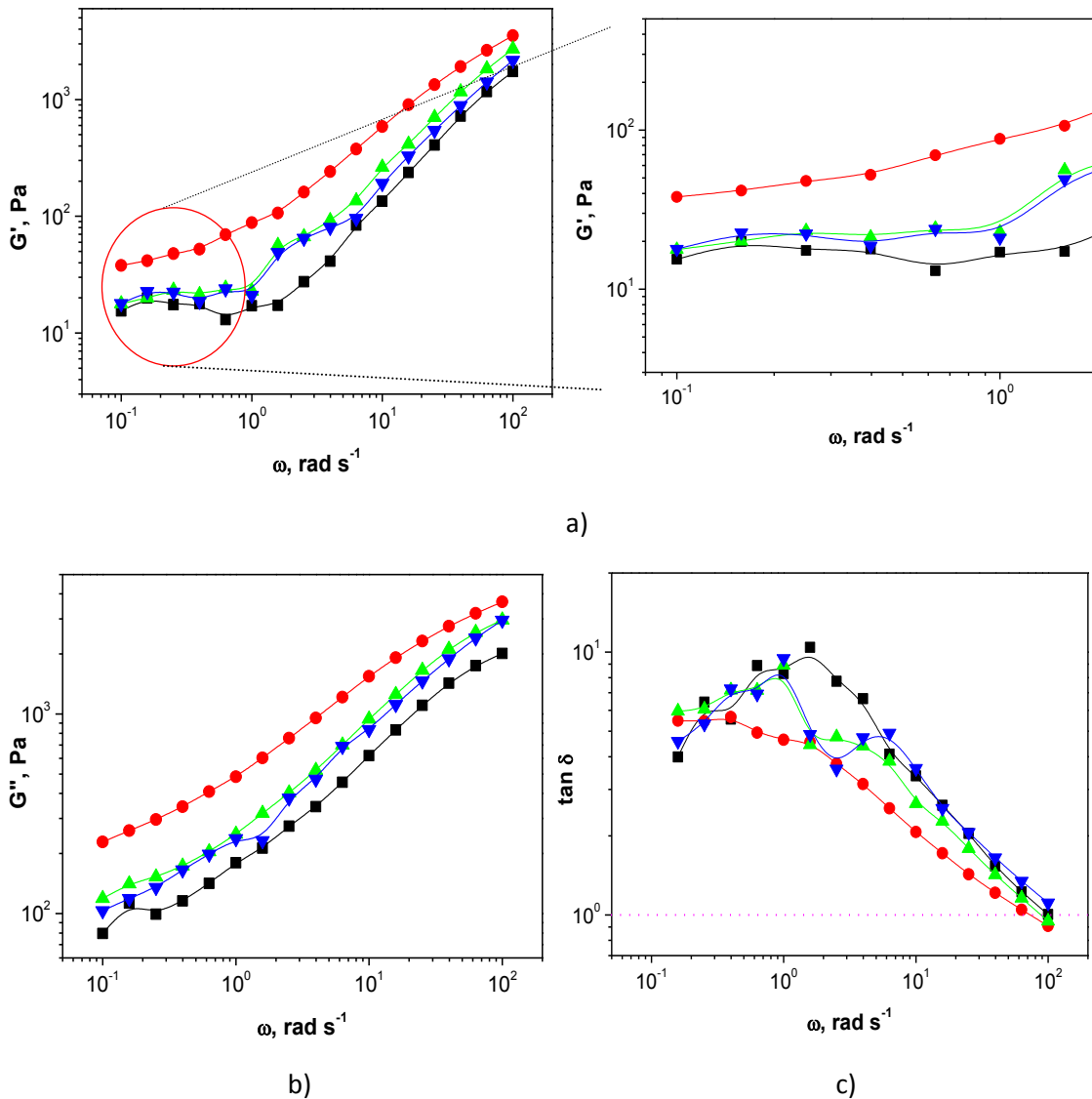
$C_{MAA}$ mas %	$G'_p$ Pa	$G'_{red}$ Pa, $a=0.58$	$M_c \times 10^{-6}$ $g mol^{-1}$	$G'_{red,teor}$ Pa, $a=1/3$	$M_{c,teor} \times 10^{-6}$ $g mol^{-1}$	$M_{c,s} \times 10^{-4}$ $g mol^{-1}$
20	44.5	1064	1.54	276	6.00	1.19
30	130	1837	0.93	595	2.87	1.19
40	165	1131	1.55	499	3.50	1.19

Iz prikazanih rezultata se vidi da sa porastom koncentracije monomera moduo sačuvane energije u oblasti platoa raste, dok su promene drugih veličina kompleksne:  $G'_{red}$  i  $G'_{red,teor}$  imaju maksimalne vrednosti u slučaju hidrogela sa 30 mas% MAA, dok odgovarajuće molarne mase tu imaju najmanje vrednosti. Stehiometrijske vrednosti  $M_c$  su u ovom slučaju konstantne zato što jednačina iz koje se računaju u obzir uzima samo molski odnos MAA i MBA.

#### **5.1.4.4. Uticaj koncentracije inicijatora**

Zavisnosti modula sačuvane i izgubljene energije, kao i  $\tan\delta$ , od frekvencije, za uzorke PMAA hidrogelova sa različitom koncentracijom inicijatora, predstavljene su na Slici 5.17.

Dobijene zavisnosti su slične kao i u prethodnim poglavljima. Kod svih hidrogelova sa porastom frekvencije  $G'$  i  $G''$  rastu, dok se  $\tan\delta$  menja kompleksno prolazeći kroz maksimum u datom intervalu frekvencija. Rezultati dinamičko-mehaničke analize dati su u Tabeli 5.12., odakle se vidi da je njihova promena sa porastom koncentracije inicijatora kompleksna. Najveće vrednosti  $G'$  i  $G'_{red,teor}$  zabeležene su za uzorak sa 0.060 mol% inicijatora kome odgovara i najmanja vrednost  $M_c$ . Kompleksan uticaj inicijatora na različita svojstva hidrogelova zabeležen je za mnoge sisteme hidrogelova [270]. Kako zavisnost  $\ln G'_p$  vs.  $\ln v_{2,s}$  nije linearna u ovom slučaju eksponent  $a$  nije određen, pa tako ni  $G'_{red}$  i odgovarajuća  $M_c$ .



**Slika 5.17.** Moduli a) sačuvane i b) izgubljene energije i c)  $\tan\delta$  u funkciji ugaone brzine za hidrogelove sa različitim koncentracijama inicijatora: (■) 0.040 mol%, (●) 0.060 mol%, (▲) 0.080 mol% i (▼) 0.10 mol%.

**Tabela 5.12.** Uticaj koncentracije inicijatora na dinamičko-mehaničke karakteristike PMAA hidrogelova u ravnotežno nabubrelom stanju i vrednosti  $M_c$

$C_{in}$ mol %	$G'_p$ Pa	$G'_{red,teor}$ Pa, $a=1/3$	$M_{c,teor} \times 10^{-7}$ $g\ mol^{-1}$	$M_{c,s} \times 10^{-4}$ $g\ mol^{-1}$
0.040	17.5	102	1.62	1.19
0.060	44.5	276	0.60	1.19
0.080	23	140	1.18	1.19
0.10	22	120	1.39	1.19

## 5.2. Hidrogelovi na bazi poli(metakrilne kiseline) sintetisani u mikrotalasnom polju

U poglavlju 5.1. su konvencijalnom radikalnom polimerizacijom i umrežavanjem sinteisani makroporozni PMAA hidrogelovi. Pokazano je da su variranjem reakcionih parametara dobijeni materijali sa veoma različitim osnovnim strukturnim parametrima, morfologijom, ponašanjem pri bubrenju i mehaničkim svojstvima, na koje je najveći uticaj imala promena stepena neutralizacije monomera i njegova koncentracija.

U ovom poglavlju je ispitana mogućnost sinteze hidrogelova na bazi metakrilne kiseline u mikrotalasnom polju. Početni uslovi pod kojima su izvođene ove sinteze su podešeni identično kao kod konvencionalnih sinteza radi utvrđivanja potencijalnih prednosti i mana ova dva načina sinteza i poređenja dobijenih hidrogelova. Vreme trajanja sinteza je sa 3 h kod konvencijalnih sinteza smanjeno na 15 min pod dejstvom mikrotalasnog polja. Temperatura od 80 °C je dostignuta za 1 min po unapred zadatom režimu i održavana konstantnom promenom snage mikrotalasnog polja u opsegu od 0 W- 20 W.

### 5.2.1. Uticaj stepena neutralizacije

Sa ciljem da se utvrdi uticaj stepena neutralizacije na svojstva PMAA hidrogelova sintetisanih u mikrotalasnom polju stepen neutralizacije MAA je variran od 0 %ND do 100 %ND. Ostali reakcioni parametri su konstantni i isti kao u poglavlju 3.1.2.1.,  $C_{MAA} = 20 \text{ mas\%}$ ,  $X = 0.004 \text{ mol MBA/mol MAA}$  i  $C_{in} = 0.06 \text{ mol\%}$ .

Osnovni strukturni parametri i ravnotežni stepen bubrenja PMAA hidrogelova u destilovanoj vodi na 25 °C, izračunati pomoću jednačina datih u Poglavlju 1.6., odnosno 1.4.1., predstavljeni su u Tabeli 5.13. u funkciji stepena neutralizacije monomera.

**Tabela 5.13.** Osnovni strukturni parametri i ravnotežni stepen bubrenja PMAA hidrogelova sintetisanih pri različitim stepenima neutralizacije MAA u mikrotalasnom polju

ND %	$\rho_{xg}$ $g\ cm^{-3}$	$M_c \times 10^{-4}$ $g\ mol^{-1}$	$U_{2,s} \times$ $10^3$	$\rho_c \times$ $10^3$	$q \times 10^6$ $mol\ cm^{-3}$	$V_e \times 10^{-18}$ $cm^{-3}$	$\xi$ nm	$SD_{eq}$
20	0.37	2.52	7.2	3.58	14.85	8.94	72.1	369
40	0.37	5.06	4.7	1.87	7.37	4.44	114.7	566
60	0.48	9.79	3.7	1.01	4.90	2.95	169.2	562

Iz Tabele 5.13. se vidi da je prva posledica sinteze PMAA hidrogelova u mikrotalasnom polju pod datim uslovima, nemogućnost sinteze PMAA hidrogelova u celom opsegu stepena neutralizacije 0% - 100%. Reakcione smeše za hidrogelove sa stepenom neutralizacije MAA od 0 %ND, 80 %ND i 100 %ND, izložene dejstvu mikrotalasnog polja u trajanju od 15 min, 20 min i 30 min nisu dale proizvode u vidu umreženih trodimenzionih struktura. S obzirom da se sinteze koje nisu uspele odnose i na potpuno neutralisan i na uzorak koji uopšte nije neutralisan, to ne može da se pripiše promeni stepena neutralizacije ili koncentracije  $Na^+$  jona. Primećeno je da pri sintezi hidrogelova sa stepenima neutralizacije od 80 %ND i 100 %ND dolazi do lokalnog pregrevanja koje se manifestuje prskanjem reakcione smeše čak i kad izlaganje mikrotalasnom polju traje 15 min, kao i da povećanje vremena na 30 min vodi povećanju viskoznosti datih reakcionih smeša. Na osnovu ovoga može da se pretpostavi da se polimerizacija verovatno odvija do nekog malog stepena, kao i da je brža od procesa umrežavanja koji se i ne odvija u datim uslovima jer u suprotnom krajnji proizvod ne bi bio tečan. Dalje povećanje vremena trajanja sinteza ograničeno je nemogućnošću održavanja konstantne temperature u sistemu.

Sinteze hidrogelova sa 20 %ND, 40 %ND i 60 %ND uspešno su izvedene. Sa porastom stepena neutralizacije raste gustina kserogelova, molarna masa između dve tačke umreženja, veličina pora i ravnotežni stepen bubrenja, dok opada zapreminski udeo polimera u ravnotežno nabubrelom stanju, stepen i gustina umreženja i broj elastično efektivnih lanaca. Na osnovu poređenja vrednosti osnovnih strukturnih parametara i  $SD_{eq}$  za hidrogelove sa različitim %ND sintetisane termički (Tabela 5.1.) i u mikrotalasnom polju (Tabela 5.13.) može da se konstatuje da se dobijeni hidrogelovi značajno razlikuju. Hidrogelovi sintetisani pod dejstvom mikrotalasnog polja imaju značajno manje gustine,  $M_c$  i veličinu pora, kao i stepen i gustinu umreženja, dok su zapreminski udeo polimera u ravnotežno nabubrelom stanju i broj elastično efektivnih lanaca približno isti. Ravnotežni stepen bubrenja je veći kod hidrogelova sintetisanih u mikrotalasnom polju. Moguće je da je veća količina apsorbovane vode posledica manjeg stepena umreženja i ravnomernijih mreža koje se javljaju kod uzoraka



sintetisanih u mikrotalasnom polju, s obzirom da se sama polimerizacija odvija brže i istovremeno u celoj zapremini reakcione smeše.

### 5.2.2. Uticaj koncentracije umreživača

Uticaj koncentracije umreživača u reakcionoj smeši na svojstva PMAA hidrogelova sintetisanih u mikrotalasnom polju ispitan je tako što je u reakcionoj smeši variran molski odnos MBA i MAA od 0.003 do 0.006 uz zadržavanje ostalih reakcionih parametara konstantnim (ND=40%,  $C_{MAA}=20$  mas%,  $C_{in}=0.06$  mol%). U Tabeli 5.14. su prikazani strukturni parametri i  $SD_{eq}$  PMAA hidrogelova sa različitom koncentracijom umreživača.

Iz prikazanih rezultata se vidi da hidrogel sa najmanjom koncentracijom umreživača ima najveći ravnotežni stepen bubrenja, veličinu pora,  $M_c$ , najmanju gustinu i stepen umreženja, dok je u slučaju hidrogela sa najvećom koncentracijom umreživača situacija obrnuta. Ovi rezultati su očekivani i u skladu su sa trendovima uočenim kod odgovarajućih uzoraka sintetisanih konvencionalno. Promene svih navedenih parametara su naglašenije nego kod hidrogelova sintetisanih konvencionalno, a nepostojanje monotonog trenda rasta ili opadanje istih ukazuje da se uticaj umreživača jasno javlja pri molskom odnosu MBA i MAA od 0.0050, dok ispod te koncentracije dominiraju fizička umreženja. S obzirom da ovakvo ponašanje nije primećeno pri istim uslovima kod konvencionalnih sinteza, može da se pretpostavi da su ovakva svojstva posledica uticaja mikrotalasnog polja.

**Tabela 5.14.** Osnovni strukturni parametri i ravnotežni stepen bubrenja PMAA hidrogelova sintetisanih sa različitom koncentracijom umreživača u mikrotalasnom polju

$X \times 10^3$	$\rho_{xg}$ $g\ cm^{-3}$	$M_c \times 10^{-4}$ $g\ mol^{-1}$	$u_{2,s} \times 10^3$	$\rho_c \times 10^4$	$q \times 10^6$ $mol\ cm^{-3}$	$V_e \times 10^{-18}$ $cm^{-3}$	$\xi$ $nm$	$SD_{eq}$
3.0	0.43	43.1	1.4	2.20	0.99	0.59	500.0	1665
4.0	0.37	5.06	4.7	1.87	7.37	4.44	114.7	566
5.0	0.69	15.7	3.5	6.02	4.38	2.64	224.4	419
6.0	0.46	3.83	6.3	24.7	12.1	7.29	90.4	338

### 5.2.3. Uticaj koncentracije monomera

S namerom da se ispita uticaj koncentracije monomera na svojstva PMAA hidrogelova, maseni udeo MAA u reakcionoj smeši je variran od 20 mas% do 40 mas%, dok su svi ostali reakcioni parametri ostali konstantni (ND=40%, X=0.004,  $C_{in} = 0.06$  mol%). Vrednosti osnovnih strukturnih parametara i ravnotežnog stepena bubrenja tako sintetisanih hidrogelova prikazane su u Tabeli 5.15.

**Tabela 5.15.** Osnovni strukturni parametri PMAA hidrogelova sa različitom koncentracijom monomera sintetisanih u mikrotalasnom polju

$C_{MAA}$ mas%	$\rho_{xg}$ $g\ cm^{-3}$	$M_c \times 10^4$ $g\ mol^{-1}$	$u_{2,s} \times 10^3$	$\rho_c \times 10^3$	$q \times 10^6$ $mol\ cm^{-3}$	$V_e \times 10^{-18}$ $cm^{-3}$	$\xi$ nm	$SD_{eq}$
20	0.37	5.06	4.7	1.87	7.37	4.44	115	567
30	0.89	20.9	3.4	0.45	4.28	2.57	260	328
40	0.60	1.73	11.9	5.49	34.8	21.0	49.2	138

Iz datih podataka se vidi da se navedeni parametri menjaju kompleksno sa porastom koncentracije monomera: parametri  $\rho_c$ ,  $u_{2,s}$ ,  $q$  i  $V_e$  imaju minimum na 30 mas% monomera, dok  $\xi$  i  $M_c$  imaju maksimum na istoj koncentraciji. I pored ovakvih kompleksnih zavisnosti osnovnih strukturnih parametara od koncentracije MAA, njen porast izaziva monotono opadanje ravnotežnog stepena bubrenja što je posledica uticaja primenjenog mikrotalasnog polja.

### 5.2.4. Uticaj koncentracije inicijatora

Kako bi se ispitaio uticaj koncentracije inicijatora na svojstva PMAA hidrogelova sintetisanih u mikrotalasnom polju koncentracija inicijatora u reakcionoj smeši je varirana od 0.04 mol% do 0.1 mol%, u odnosu na monomer. Količine ostalih reaktanata su konstantne i iznose redom ND=40%, X=0.0040,  $C_{MAA}=20$  mas%.

Osnovni strukturni parametri i ravnotežni stepen bubrenja PMAA hidrogelova sintetisanih u mikrotalasnom polju izračunati su pomoću jednačina datih u Poglavlju 1.6., odnosno 1.4.1., i predstavljeni u Tabeli 5.16. u funkciji koncentracije inicijatora.

**Tabela 5.16.** Strukturni parametri i  $SD_{eq}$  PMAA hidrogelova sa različitom koncentracijom inicijatora sintetisanih u mikrotalasnom polju

$C_{in}$ mol%	$\rho_{xg}$ $g\ cm^{-3}$	$M_c \times 10^{-4}$ $g\ mol^{-1}$	$U_{2,s} \times 10^3$	$\rho_c \times 10^4$	$q \times 10^6$ $mol\ cm^{-3}$	$V_e \times 10^{-18}$ $cm^{-3}$	$\xi$ nm	$SD_{eq}$
0.04	0.67	147	0.9	0.65	0.46	0.28	1075	1658
0.06	0.37	5.06	4.7	18.7	7.37	4.44	115	567
0.08	0.57	20.1	2.7	4.71	2.82	1.70	277	665
0.1	0.47	9.86	3.6	9.61	4.78	2.88	175	581

Iz podataka prikazanih u Tabeli 5.16. vidi se da se svi dati parametri menjaju kompleksno sa porastom koncentracije inicijatora, kao i da je najveće odstupanje vrednosti svih parametara uočeno kod hidrogela sa najmanjom koncentracijom inicijatora što ukazuje da je formiranje mreže pri tako niskoj koncentraciji inicijatora, neefikasno. Iako se kao jedna od prednosti sinteza u mikrotalasnom polju često navodi mogućnost dobijanja proizvoda željenih svojstava i sa do duplo manjim koncentracijama inicijatora nego pri konvencionalnoj sintezi, u slučaju ispitivanih hidrogelova to nije slučaj. Preostala tri hidrogela imaju sličnije vrednosti strukturnih parametara kao i  $SD_{eq}$  čime se još jednom pokazuje da promena koncentracije inicijatora u datom opsegu ima najmanji uticaj na promenu svojstava hidrogelova, sa ili bez uticaja mikrotalasnog polja.

Analizom svih uzoraka sintetisanih u Poglavlju 5. primenom konvencionalne i sinteze pod dejstvom mikrotalasnog polja, došlo se do zaključka da hidrogelovi sintetisani konvencionalno imaju predvidljivija svojstva i jasnije definisane zavisnosti između reakcionih parametara i svojstava dobijenih hidrogelova. Pored toga, zadržavaju određeni trodimenzioni oblik i prilikom vrlo velikih stepena bubrenja. S druge strane, kod sinteza u mikrotalasnom polju primećen je veći broj parametara koji utiču na ishod sinteze, veća osetljivost na njihovu promenu koja otežava kontrolu dobijanja unapred zadatih svojstava i teškoće sa održavanjem temperature i sprečavanjem lokalnog pregrevanja. Na osnovu iznetih zaključaka termičke sinteze su izabrane kao pogodnije za sintezu kompozita PMAA/zeolit.

## Poglavlje VI

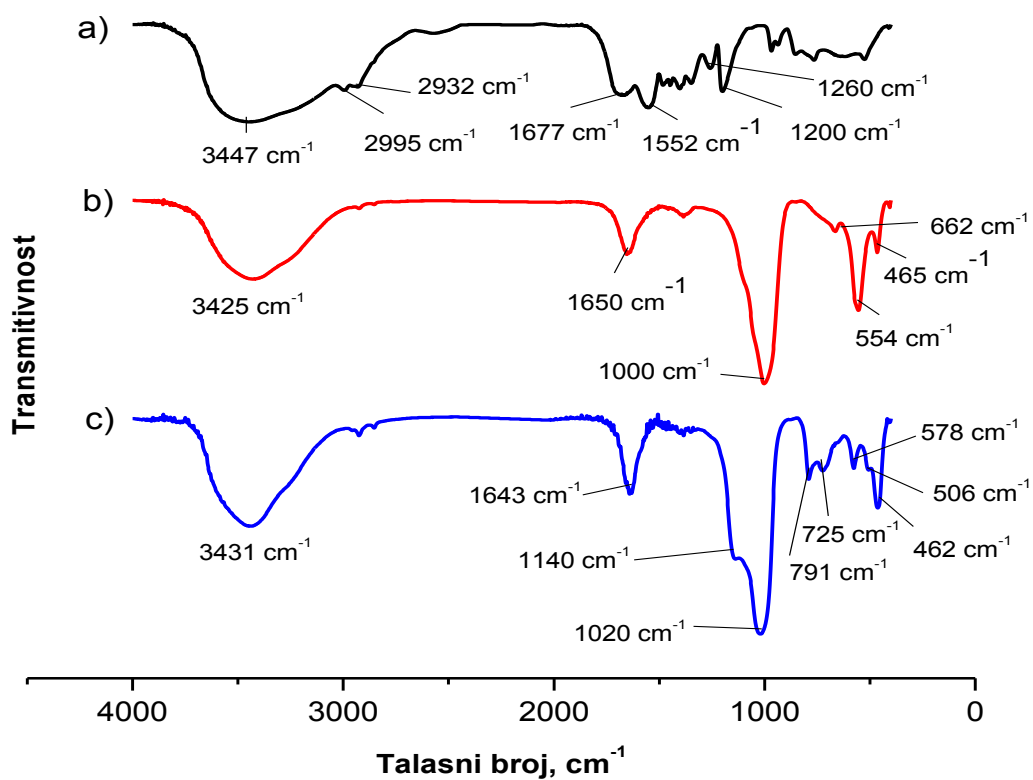
### 6. Kompozitni hidrogelovi na bazi PMAA i zeolita

Nakon analize i optimizacije rezultata dobijenih u Poglavlju 5., sa ciljem da se dobiju novi materijali boljih mehaničkih svojstava i povećane brzine odziva pri bubrenju, u ovom poglavlju su konvencionalnom radikalnom polimerizacijom sintetisani kompozitni hidrogelovi na bazi PMAA sa stepenom neutralizacije monomera od 80% ( $C_{\text{MAA}} = 20 \text{ mas\%}$ ,  $X = 0.004 \text{ mol MBA/mol MAA}$  i  $C_{\text{in}} = 0.06 \text{ mol\%}$ ) i neorganskih punila, zeolita A i ZSM-5 u koncentracijama 10-30 mas%. Karakterisanje dobijenih kompozita izvedeno je FTIR, TGA i DMA analizom, SEM mikroskopijom i praćenjem ponašanja pri bubrenju i dehidraciji pod uticajem različitih eksperimentalnih uslova: prirode i pH medijuma, temperature, dejstva ultrazvučnog i mikrotalasnog polja.

#### 6.1. FTIR analiza kompozita PMAA/zeolit

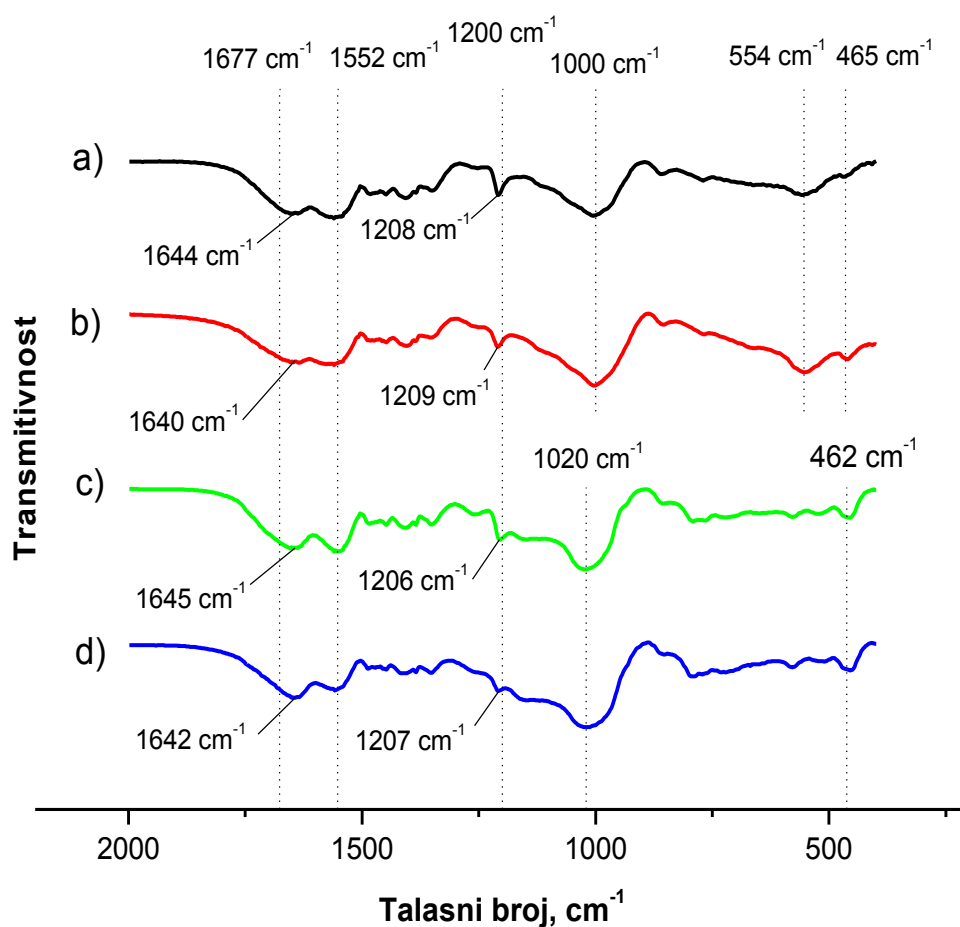
FTIR spektri čistog PMAA/0 hidrogela i zeolita tipa A i ZSM-5 prikazani su na Slici 6.1. Mogu da se uoče svi pikovi karakteristični za navedene materijale. PMAA/0 hidrogel je delimično neutralisan (80 %ND), pa njegov spektar pokazuje traku na  $1677 \text{ cm}^{-1}$  koja odgovara C=O vibraciji rastezanja karboksilne grupe i trake na  $1260 \text{ cm}^{-1}$  i  $1200 \text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju karboksilnom (C-O) rastezanju, kao i jak signal na  $1552 \text{ cm}^{-1}$ , koji je karakterističan za karboksilatni anjon [53, 255]. Traka koja potvrđuje uspešnost procesa polimerizacije delimično neutralisane MAA javlja se oko  $2999 \text{ cm}^{-1}$  i predstavlja C-H vibracije rastezanja -CH- mostova u PMAA mreži. Ovo je potvrđeno i odsustvom signala na  $1637 \text{ cm}^{-1}$  koji odgovara C=C rastezanju vinilnog monomera [53]. U spektrima zeolita signali mogu da se podele u dve grupe koje se odnose na veze unutra tetraedara i eksterne veze. Osnovni signali koji se javljaju na oko  $1000 \text{ cm}^{-1}$  u slučaju zeolita A i  $1140 \text{ cm}^{-1}$  i  $1020 \text{ cm}^{-1}$  u slučaju zeolita ZSM-5, odnose se na asimetrična rastezanja T-O-T (T je Si ili Al) veza. Trake na nižim talasnim brojevima označavaju simetrična eksterna ( $870\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ ) i interna ( $720\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ ) rastezanja, eksterne dvostruko- kružne vibracije ( $650\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ ) i T-O savijanja ( $500\text{-}420 \text{ cm}^{-1}$ ) [271].

U sva tri spektra, intenzivan pik oko  $3450 \text{ cm}^{-1}$  odnosi se na istežanje hidroksilnih grupa, C-O-H u slučaju PMAA/0 hidrogela i H-O-H u slučaju zeolita, što zajedno sa naglašenom deformacionom trakom oko  $1640 \text{ cm}^{-1}$  ukazuje na prisustvo zaostale vode u porama zeolita.



**Slika 6.1.** FTIR spektri a) PMAA/0 hidrogela, b) zeolita A i c) zeolita ZSM-5.

Kako su trake O-H i C-H rastezanja jedine prisutne iznad  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , spektri sintetisanih PMAA/zeolit kompozita su ograničeni na opseg od  $2000 \text{ cm}^{-1}$  do  $400 \text{ cm}^{-1}$  (Slika 6.2.).

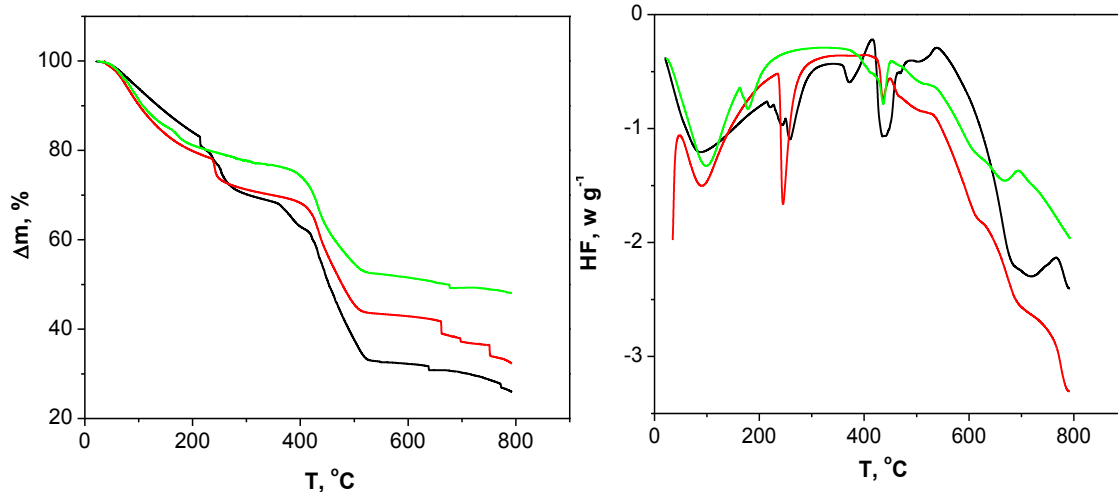


**Slika 6.2.** FTIR spektri a) PMAA/15A, b) PMAA/30A, c) PMAA/15Z i d) PMAA/30Z kompozita. Isprekidane linije označavaju trake koje odgovaraju PMAA/0 hidrogelu i zeolitima A i ZSM-5.

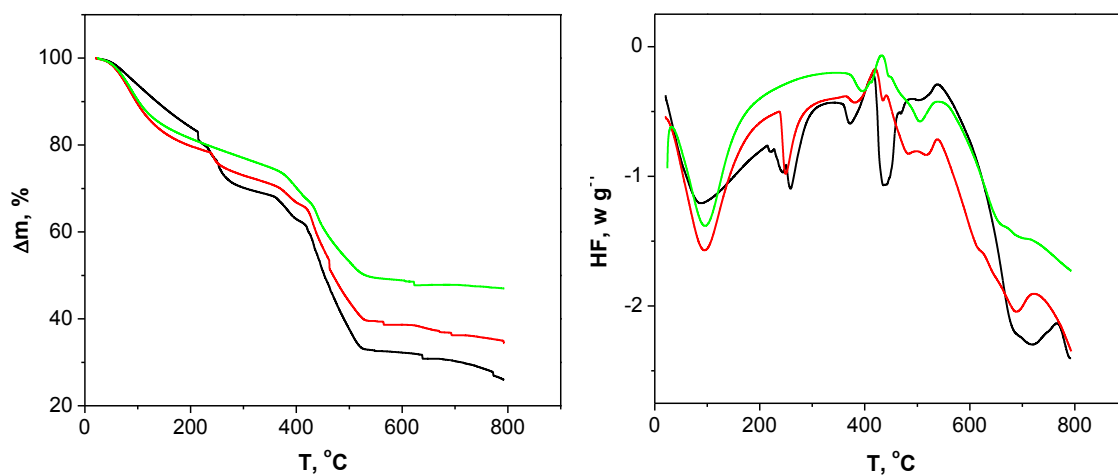
Spektri prikazani na Slici 6.2., pokazuju pikove karakteristične i za PMAA i za odgovarajući tip zeolita, potvrđujući time da su kompoziti uspješno sintetisani. Može da se primeti i da nema novih pikova i da su pomeranja signala koji odgovaraju C=O i C-O vibracijama rastezanja karboksilnih grupa veoma mala. Ovo ukazuje da su interakcije između polimerne matrice i zeolita fizičke, najverovatnije vodonične veze.

## 6.2. TG analiza kompozita PMAA/zeolit

Na Slici 6.3. su prikazane TGA i DSC krive ispitivanih kompozita PMAA/zeolit kao i referentnog PMAA/0 hidrogela, dobijene pri ispitivanju u inertnoj atmosferi azota i u opsegu temperature od 20 °C do 800 °C.



a)



b)

**Slika 6.3.** TGA (levo) i DSC (desno) krive za kompozitne PMAA hidrogelove punjene zeolitom a) A i b) ZSM-5, u koncentracijama od (---) 0 mas%, (- - -) 15 mas% i (- - -) 30 mas% (brzina grejanja  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ).

Na prikazanim termogramima se vidi da se degradacija svih ispitivanih sistema odvija u više faza. Temperaturni opseg, najveća brzina degradacije i gubitak mase u svakoj fazi dati su u Tabeli 6.1.

**Tabela 6.1.** Termogravimetrijski podaci za degradaciju PMAA/zeolit kompozita i referentnog PMAA/O hidrogela.

Hidrogel	Etapa I			Etapa II			Etapa III			Etapa IV		
	$\Delta T$	$T_{max}$	$\Delta m$	$\Delta T$	$T_{max}$	$\Delta m$	$\Delta T$	$T_{max}$	$\Delta m$	$\Delta T$	$T_{max}$	$\Delta m$
PMAA/O	25-214	86	17.2	214-345	220, 244, 257	14.3	345-400	373	6.7	400-530	439	30.0
PMAA/15A	25-238	90	21.1	238-340	244	8.9				340-530	436.3	26.6
PMAA/30A	25-165	100	16	165-326	179	7.1				326-530	436.5	25.3
PMAA/15Z	25-230	95.7	21.1	230-360	250	8.2	360-410	382	4.7	410-550	483.4	26.5
PMAA/30Z	25-368	95.7	25.6				368-420	397	7.4	420-550	505	18.2

$\Delta T$  – temperaturni opseg u kom se odvija navedena etapa degradacije, °C

$T_{max}$  - temperatura kojoj odgovara najveća brzina degradacije, °C (odgovara pikovima na DSC dijagramima)

$\Delta m$  – gubitak mase, %



Kod svih uzoraka prva faza označava uklanjanje fizički vezane vode, koja je zaostala adsorbovana usled blagih uslova sušenja (na sobnoj temperaturi) kojima su hidrogelovi bili izloženi pre TGA, a kako se ne bi narušila njihova struktura. Prava degradacija počinje u drugoj etapi, kada dolazi do raskidanja veza u bočnim –COOH grupama uz oslobađanje molekula vode i formiranja polianhidrida [272, 273]. Kod PMAA/0 hidrogela može da se primeti razdvajanje pikova na DSC krivoj u okviru ove faze. Prema McNeil-u i saradnicima koji su izveli detaljnu analizu termičke degradacije neumrežene poli(metakrilne kiseline) koristeći, pored TGA, DTG i DTA, i termičku analizu isparljivih komponenti (TVA) i FTIR spektroskopiju za analiziranje proizvoda svake faze degradacije, ovo razdvajanje se dešava usled sukcesivnog formiranja intra- i intermolekulskih anhidridnih struktura [274]. Druga faza kod oba kompozita sa 15 mas% zeolita počinje na nešto višim temperaturama i u ovoj oblasti se vidi jedan jasan pik. Sa porastom koncentracije zeolita A na 30 mas% početak faze formiranja anhidrida je značajno pomeren ka nižim temperaturama, dok se kod kompozita PMAA/30Z formiranje anhidrida najverovatnije dešava paralelno sa isparavanjem vode i ne uočavaju se dva, već samo jedan pik. Kako je u čitavom primenjenom temperaturnom opsegu zeolit stabilan i gubitak mase potiče isključivo od razgradnje PMAA, vrednost  $\Delta m$  u fazi II opada sa porastom koncentracije zeolita. U ovoj fazi termičke razgradnje neumrežene PMAA osim vode detektovano je i izdvajanje CO<sub>2</sub> i monomera MAA, usled reakcija dekarboksilacije i depolimerizacije koje su prisutne u dosta manjoj meri, kao i naknadno izdvajanje CO<sub>2</sub> i monomera i po prestanku formiranja polianhidrida [274, 275]. Analiza termičke razgradnje neumreženih alkalnih soli poli(metakrilne kiseline) pokazala je da je dekarboksilacija dominantan proces degradacije kod ovih polimera, kao i da se u značajnijoj meri formiraju odgovarajući monomeri i izobutirati [276]. Takođe je pokazano i da su soli poli(akrilne kiseline) i poli(metakrilne kiseline) značajno termički stabilnije u odnosu na odgovarajuće polikiseline, kao i da sa porastom stepena neutralizacije kiseline raste i termička stabilnost polimera [277, 278]. Kompleksan izgled predstavljenih TG i DSC krivih može da se pripíše činjenici da je polimerna matrica u ispitivanim kompozitima, kao i sam PMAA/0 hidrogel, kopolimer metakrilne kiseline (20%) i Na-metakrilata (20%). Na osnovu navedenih literaturnih podataka, predpostavlja se da se treća faza degradacije odnosi upravo na dekarboksilaciju, ali delom i na razgradnju anhidrida i raskidanje veza u osnovnom lancu. Kompoziti sa zeolitom A su stabilni u ovoj oblasti, pa se navedeni procesi verovatno odvijaju u narednoj etapi, ali su zamaskirani daljom razgradnjom i nestajanjem anhidridnih grupa. U fazi IV dolazi do intenzivne degradacije gde je kidanje osnovnog lanca dominantan vid razgradnje, ali i aromatizacije i nastajanja katrana koji se sastoji od velikih fragmenata polimera,  $\alpha$  i  $\beta$ - nezasićenih ketona i aromatičnih struktura (Slika 6.4.) čime mogu da se objasne blago egzotermni pikovi u oblasti iznad 530 °C [274, 277].

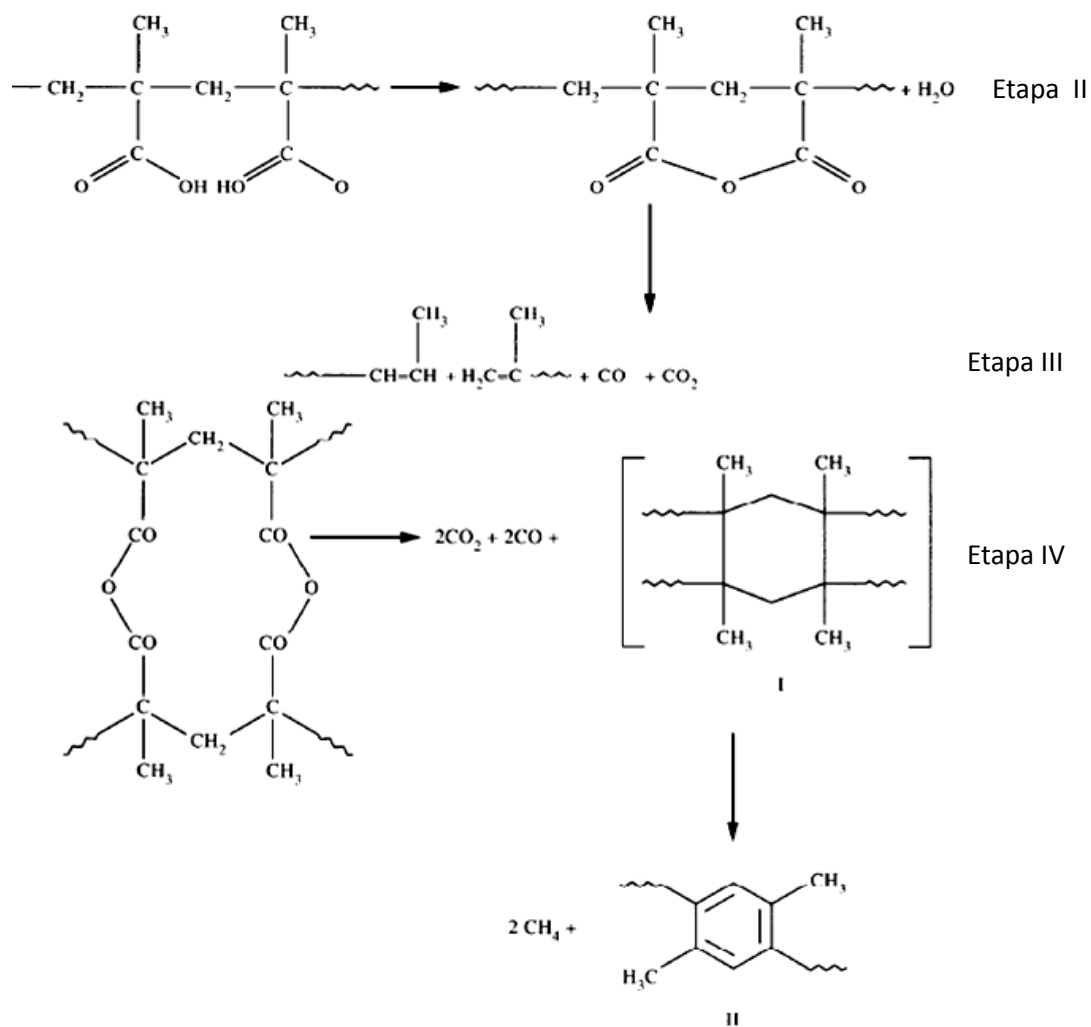
U Tabeli 6.2. su prikazane temperature na kojima je došlo do gubitka 10 mas%, odnosno 40 mas%, kao i ostaci na 600 °C i 800 °C, pri TG analizi PMAA/zeolit kompozita.

**Tabela 6.2.** Temperature na kojima je došlo do gubitka 10 mas% ( $T_{10}$ ), odnosno 40 mas% ( $T_{40}$ ), kao i ostaci na 600 °C i 800 °C, pri TG analizi PMAA/zeolit kompozita.

Hidrogel	$T_{10}, ^\circ\text{C}$	$T_{40}, ^\circ\text{C}$	Ostatak na 600 °C, %	Ostatak na 800 °C, %
PMAA/0	135.7	423.3	32.3	25.8
PMAA/15A	101.1	438.9	42.8	32.3
PMAA/30A	107.3	463.6	51.6	48.1
PMAA/15Z	97.0	437.1	38.7	34.5
PMAA/30Z	101.7	454.9	48.8	47.0

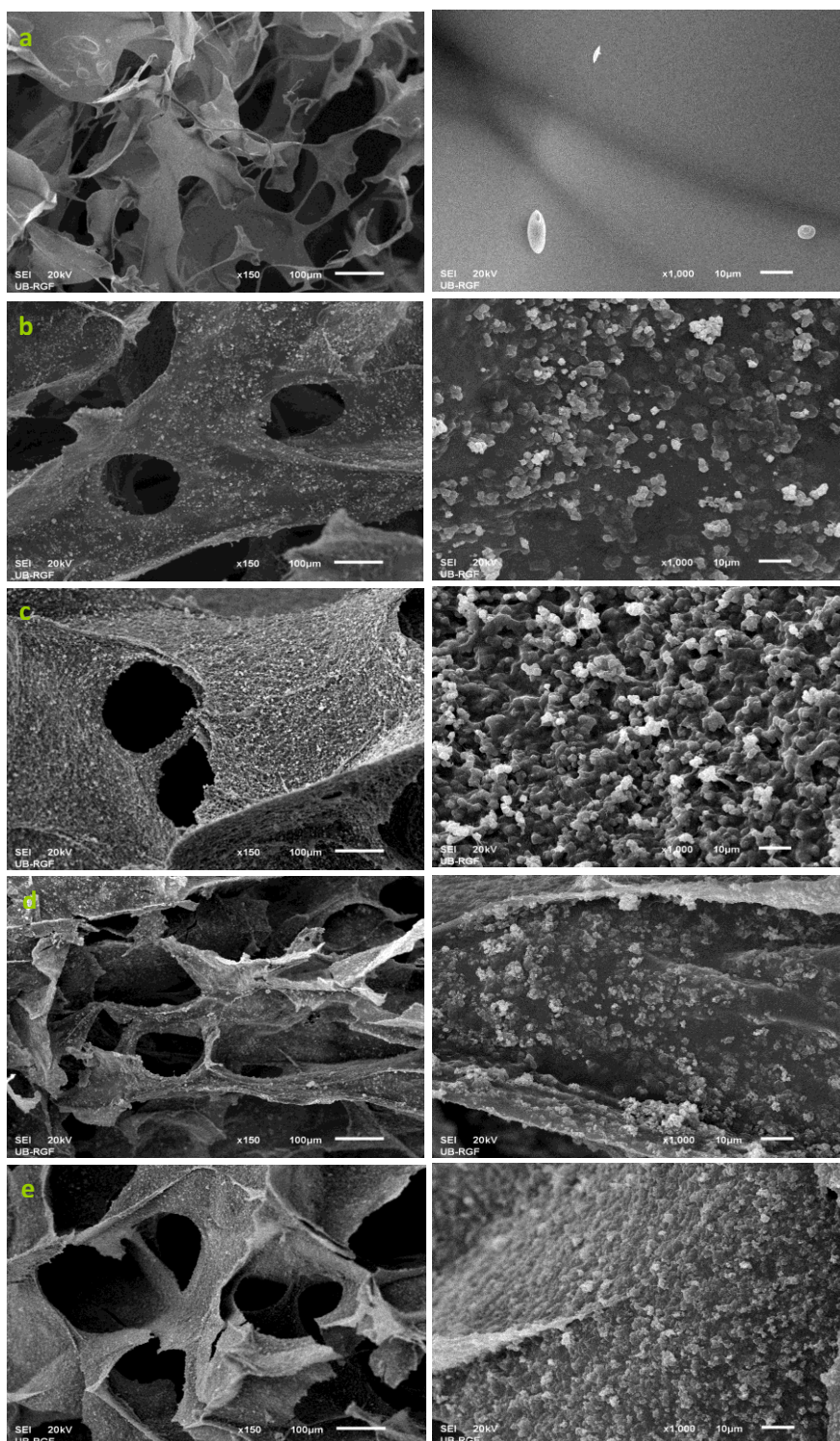
$T_{10}$  koja je najveća za PMAA/0 hidrogel, veća kod PMAA/zeolit A nego kod PMAA/zeolit ZSM-5 kompozita i opada sa porastom koncentracije zeolita, spada u fazu isparavanja adsorbovane vode, pa u suštini ne oslikava meru termičke stabilnosti materijala, ali ukazuje na jače vezivanje vode od strane PMAA/0 hidrogela nego kompozita, verovatno usled okupiranosti potencijalnih aktivnih centara u interakcijama polimer-zeolit. S druge strane,  $T_{40}$  može da se posmatra kao mera termičke stabilnosti ispitivanih sistema. Kako sa povećanjem koncentracije obe vrste zeolita  $T_{40}$  raste, termička stabilnost sintetisanih kompozita je povećana u odnosu na PMAA/0 hidrogel. Dobijeni rezultati jasno pokazuju da se obe vrste zeolita ponašaju kao aktivna punila u ispitivanim kompozitima, odnosno da su uspostavljene neke interakcije između polimera i zeolita. Aruchamy i saradnici su predložili da ostvarivanje vodoničnih interakcija između karbonilnih grupa u PMMA i Si-OH grupa na površinama silikatnog punila može da objasni poboljšanu termičku stabilnost tih kompozita [279, 280]. Korišćena neorganska punila u ovom radu nemaju površinske Si-OH grupe, ali vodonične interakcije kojima bi se objasnila povećana termička stabilnost, mogu da se ostvare između -COOH grupa u polimernoj matrici i T-O-T (T=Si ili Al) grupa zeolita. Na osnovu datih vrednosti za  $T_{40}$  i ostataka na 600 °C može da se zaključi da su PMAA/zeolit A kompoziti termički stabilniji od PMAA/zeolit ZSM-5 kompozita sa istom koncentracijom punila. Udeli ostatka na 800 °C kod kompozita dosta su veći od odgovarajućeg masenog udela zeolita i mogli bi da budu posledica nehomogenosti kompozita, ali s obzirom da je i za PMAA/0 hidrogel ostatak veliki, verovatnije je da je

to posledica složenih reakcija razgradnje i nastajanja katrana,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  itd.[255].



**Slika 6.4.** Šema termičke razgradnje PMAA po McNeill-u i primer aromatizacije [274].

### 6.3. SEM analiza kompozita PMAA/zeolit



**Slika 6.5.** SEM mikrografi kompozitnih hidrogelova: a) PMAA/0, b) PMAA/15A, c) PMAA/30A, d) PMAA/15Z i e) PMAA/30Z, sa uvećanjem 150x (levo) i 1000x (desno).

SEM mikrografi poprečnih preseka ispitivanih kompozita PMAA/zeolit, kao i referentnog PMAA/0 hidrogela, prethodno nabubrelih do ravnoteže u destilovanoj vodi i liofilizovanih, prikazani su na Slici 6.5. Jasno se vidi da je zeolit ravnomerno raspoređen u PMAA matrici i to u slučaju obe vrste i koncentracije zeolita. Za razliku od glatke površine zidova kod referentnog PMAA/0 hidrogela, kompoziti imaju prilično grube i hrapave površine, pri čemu ovaj efekat raste sa porastom koncentracije zeolita. Može da se primeti i da ni u jednom kompozitu nije došlo do značajnije aglomeracije zeolita s tim da su površine hrapavije kod kompozita PMAA i hidrofilnog zeolita A, što se može pripisati i većim česticama zeolita A u odnosu na zeolit ZSM-5, mada je u u sistemu poli(metilmetakrilat)/modifikovani  $\text{SiO}_4$  slično ponašanje pripisano hidrofobnosti neorganskog punila; veća hidrofobnost, bolja disperzija [269]. Inkorporiranje 15 mas% neorganskih punila nije promenilo strukturu kompozita u odnosu na čist PMAA/0 hidrogel; iskidana struktura sa velikim šupljinama je u ovim slučajevima zadržana. Veća koncentracija zeolita, ipak, čini strukturu odgovarajućih kompozita mnogo krućom, sa jasnije izraženim porama.

#### 6.4. Strukturni parametri kompozita PMAA/zeolit

Uticaj koncentracije i vrste zeolita, inkorporiranog u polimernu matricu, na osnovne strukturne parametre sintetisanih kompozita predstavljen je u Tabeli 6.3.

**Tabela 6.3.** Osnovni strukturni parametri i ideo gel faze kompozita PMAA/zeolit

Kompozit	G %	$\rho_{xg}$ g/cm <sup>3</sup>	$v_{2,s} \times 10^3$	$M_c \times 10^{-4}$ g/mol	$\rho_c \times 10^4$	$q \times 10^6$ mol/cm <sup>3</sup>	$\xi$ nm
PMAA/0	69	1.42	1.68	110	1.0	1.3	710
PMAA/10A	86	1.54	5.38	17	6.2	9.2	190
PMAA/15A	87	1.62	6.62	12	8.3	13	154
PMAA/20A	88	1.68	7.14	11	9.1	15	143
PMAA/30A	90	1.69	15.6	3.1	34	55	57.5
PMAA/10Z	89	1.50	2.71	51	2.0	2.9	420
PMAA/15Z	92	1.57	4.26	25	4.1	6.2	253
PMAA/20Z	93	1.64	5.77	16	6.5	10	180
PMAA/30Z	95	1.66	14.1	3.6	29	46	64

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 6.3., može da se zaključi da su dodavanjem i variranjem koncentracija punila sintetisani materijali sa veoma različitim svojstvima.

Evidentno je da sa dodatkom obe vrste zeolita dolazi do porasta udela gel faze, gustine, udela kompozita u ravnotežno nabubrelom stanju, kao i gustine i stepena umreženja, i do opadanja molarne mase između dve susedne tačke umreženja i veličine pora. Sve navedeno ukazuje na formiranje kompaktnijih materijala u poređenju sa PMAA/0 hidrogelom. Promene navedenih strukturnih parametara su značajne i monotono rastuće ili opadajuće sa porastom koncentracije zeolita. Ipak, može da se primeti da one nisu ravnomerne i da je promena npr. gustine dosta izraženija pri porastu koncentracije zeolita u kompozitima do 20 mas%, dok se zatim vrlo malo menja. Kod kompozita na bazi poli(dimetilsiloksana) i zeolita A (0 mas% - 50 mas%) pokazano je da uticaj koncentracije zeolita može da se podeli u dve faze; prvu, gde je koncentracija zeolita  $\leq 20$  mas% i gde porast koncentracije zeolita izaziva značajne promene ispitivanih svojstava kompozita ( $SD_{eq}$ , tvrdoće itd.) i drugu, sa koncentracijama zeolita  $>20$  mas%, gde je efekat promene koncentracije zeolita na svojstva kompozita manje izražen [167]. Ovakvi rezultati su objašnjeni time da sa porastom koncentracije zeolita raste broj ostvarenih interakcija polimer-zeolit, ali gustina interakcija opada tj. sve je veći udeo zeolita koji nije ostvario interakcije sa polimerom već je prosto zarobljen u polimernoj matrici i ne utiče bitno na promene nekih svojstava sintetisanog materijala.

## **6.5. Bubrenje kompozita PMAA/zeolit**

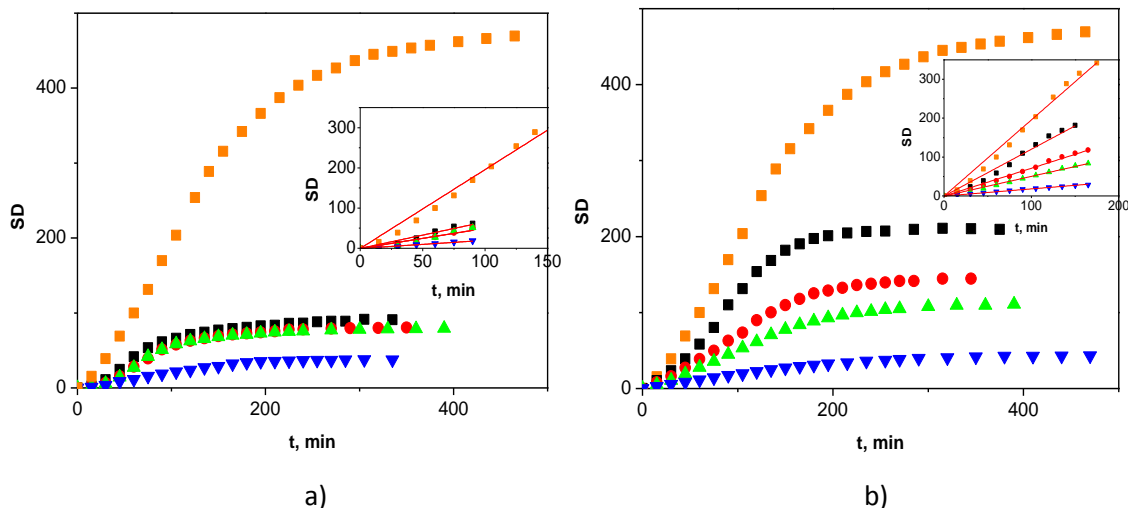
Kako je bubrenje jedna od najvažnijih karakteristika ove vrste materijala i utiče na mogućnosti njihove primene, bubrenje kompozita PMAA/zeolit i referentnog PMAA/0 hidrogela praćeno je u destilovanoj vodi, puferima pH vrednosti 4.0; 5.0; 6.4 i 7.4, kao i pod dejstvom ultrazvučnog i mikrotalasnog polja.

### **6.5.1. Kinetika bubrenja u destilovanoj vodi**

Na Slici 6.6. su prikazane krive bubrenja sintetisanih kompozitnih hidrogelova PMAA/zeolit u destilovanoj vodi na 25 °C.

U slučaju obe vrste punila i u svim primenjenim koncentracijama, mogu da se uoče tri oblika promene stepena bubrenja sa vremenom: linearan, nelinearan i konstantan deo ili plato. Opadanje brzine bubrenja sa napredovanjem procesa, može da se pripiše povećanju osmotskog pritiska, koji je na početku procesa mali zbog male elastičnosti mreže i jakih odbojnih interakcija između istoimeno naelektrisanih jona, a zatim kako se količina vode u polimernoj mreži povećava, odbijanje ovih grupa je sve slabije usled zaklonjenosti molekulima vode i voda koja ulazi treba da savlada sve veći osmotski

pritisak, što za posledicu ima smanjenje brzine bubrenja i konačno dostizanje ravnoteže [281].



**Slika 6.6.** Krive bubrenja kompozitnih hidrogelova: a) PMAA/zeolit A i b) PMAA/zeolit ZSM-5, sa različitim koncentracijama punila: (■) 0 mas%, (■) 10 mas%, (●) 15 mas%, (▲) 20 mas% i (▼) 30 mas%; mali dijagrami: linearni delovi prikazanih krivih bubrenja.

Porast koncentracije zeolita izaziva opadanje ravnotežnog stepena bubrenja, kao što je prikazano u Tabeli 6.4. i Slici 6.7. Rezultati SEM analize i vrednosti strukturnih parametara ukazuju na stvaranje jačih interakcija unutar kompozitnih materijala, koje su uzrok značajno manjeg bubrenja. Vrednost ravnotežnog stepena bubrenja je za čak 90 % manja kod kompozita sa 30 mas% zeolita u odnosu na PMAA/0 hidrogel. Interesantno je da kompoziti sa 10, 15 i 20 mas%, punjeni hidrofobnim zeolitom ZSM-5 imaju značajno veće vrednosti  $SD_{eq}$  nego analozi punjeni hidrofilnim zeolitom A. Ovaj efekat hidrofobnosti zeolita se gubi pri njegovoj najvećoj koncentraciji od 30 mas%.

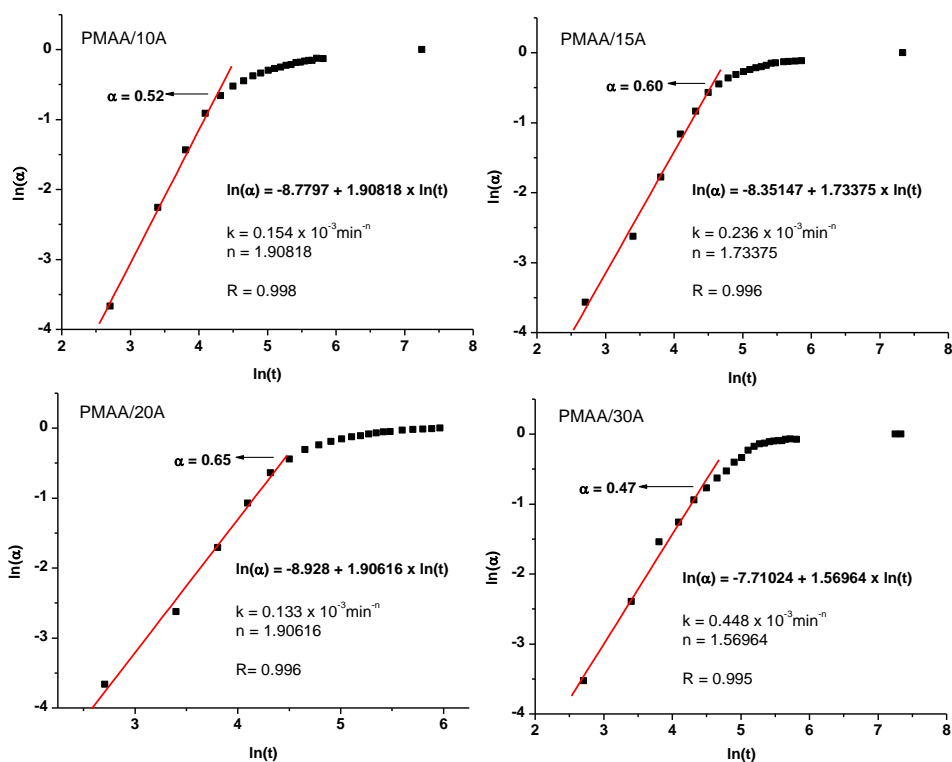
### 6.5.1.1. Peppas-ov model kinetike bubrenja

Ispitana je mogućnost primene polu-empirijske Peppas-ove jednačine (4) za opisivanje kinetike bubrenja PMMA/zeolit hidrogelova. Prema rezultatima prikazanim na Slici 6.8. zavisnosti  $\ln\alpha$  vs.  $\ln t$  su prave linije u ograničenoj oblasti procesa bubrenja, takozvanoj „oblasti primenljivosti” ( $\Delta\alpha$ ), čije su gornje granice, zajedno sa vrednostima kinetičkih parametara,  $n$  i  $k$ , dati u Tabeli 6.4.

Inkorporiranje zeolita A u polimernu matricu izazvalo je značajno opadanje konstante brzine bubrenja,  $k$ , u odnosu na referentni hidrogel, dok je dodatak zeolita ZSM-5

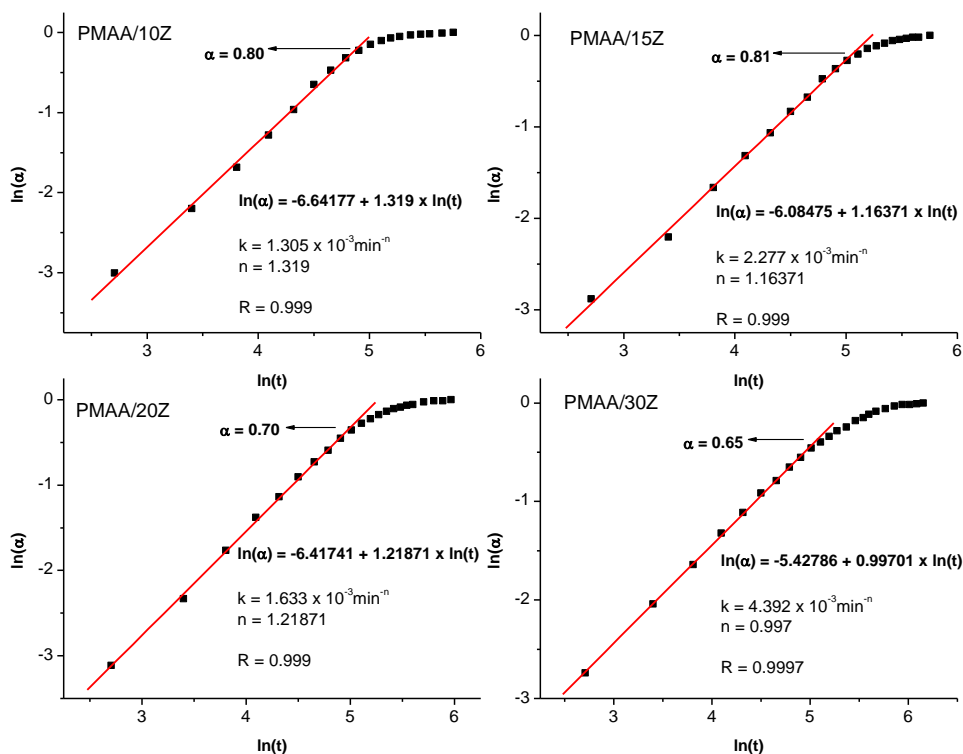


izazvao suprotan efekat, ubrzavši proces bubrenja. Povećanje koncentracije i jednog i drugog zeolita, u ispitivanom opsegu, vodi povećanju vrednosti parametra  $k$ . Eksponent  $n$  je kod svih sintetisanih kompozita i referentnog PMAA/0 hidrogela veći od 1 što ukazuje na super-tip II difuziju, pri kojoj je kinetika bubrenja kontrolisana brzinom širenja polimerne mreže. Izuzetak je kompozit PMAA/30Z koji najbrže bubri, i za koji je eksponent  $n=1$ , što takođe ukazuje da je bubrenje kontrolisano brzinom relaksacije polimerne mreže, ali i da brzina bubrenja ne zavisi od vremena (reakcija nultog reda). Oblast primenljivosti jednačine (4) opada sa dodatkom zeolita A, dok je kod sistema PMAA/zeolit ZSM-5 pri manjim koncentracijama punila veća u odnosu na referentni hidrogel i postepeno opada sa povećanjem koncentracije zeolita.



a)



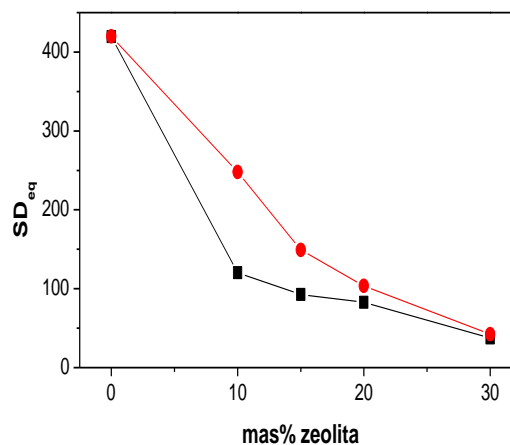


b)

**Slika 6.8.** Dijagram  $\ln\alpha$  vs.  $\ln t$  za bubrenje a) PMAA/zeolit A i b) PMAA/zeolit ZSM-5 kompozita

**Tabela 6.4.** Vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja kompozita PMAA/zeolit, parametri  $n$  i  $k$  i  $\Delta\alpha$

Kompozit	$SD_{eq}$	$k \times 10^3$ $min^{-n}$	$n$	$\Delta\alpha$
PMAA/0	420	1.0	1.3	0.70
PMAA/10A	104	0.15	1.9	0.50
PMAA/15A	90	0.24	1.7	0.60
PMAA/20A	80	0.13	1.9	0.65
PMAA/30A	41	0.45	1.6	0.50
PMAA/10Z	245	1.3	1.3	0.80
PMAA/15Z	149	2.3	1.2	0.80
PMAA/20Z	105	1.6	1.2	0.70
PMAA/30Z	42	4.4	1.0	0.65

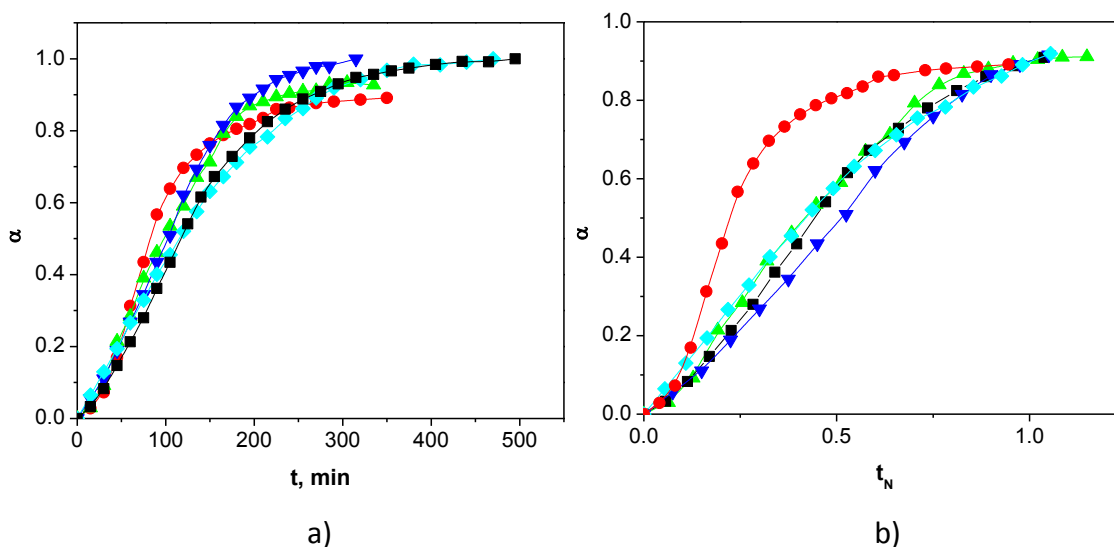


**Slika 6.7.** Uticaj koncentracije zeolita (■) A i (●) ZSM-5 na ravnotežni stepen bubrenja u destilovanoj vodi na 25 °C.

### 6.5.1.2. Metoda normalizovanog vremena

Kako bi se metodom normalizovanog vremena ispitala kinetika bubrenja sintetisanih uzoraka izračunate su zavisnosti normalizovanog stepena bubrenja ( $\alpha$ ) od vremena, a zatim svedene na zavisnost od normalizovanog vremena  $t_N$  čime je omogućeno da se grafičkim poređenjem sa master krivim prikazanim na Slici 1.4. predlože potencijalni modeli kinetike bubrenja kompozita PMAA/zeolit u destilovanoj vodi. Na Slici 6.9. su prikazane dobijene zavisnosti  $\alpha$  vs.  $t$  i  $\alpha$  vs.  $t_N$  za bubrenje kompozita PMAA/zeolit i referentnog hidrogela u destilovanoj vodi na 25 °C.

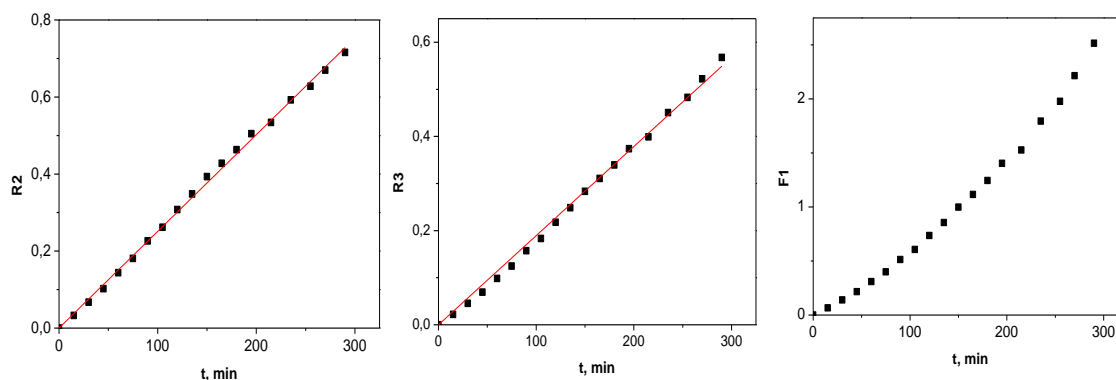
Na osnovu oblika normalizovanih krivih konverzije (Slika 6.9.b)) može da se pretpostavi da bubrenje referentnog PMAA/0 hidrogela, oba kompozita sa 30 mas% zeolita, pa čak i PMAA/15Z kompozita, može da se opiše istim kinetičkim modelom, dok se ponašanje kompozita PMAA/15A bitno razlikuje, ukazujući na drugačiji model.



**Slika 6.9.** Zavisnosti a)  $\alpha$  vs.  $t$  i b)  $\alpha$  vs.  $t_N$  za bubrenje (■) PMAA/0, (●) PMAA/15A, (▲) PMAA/30A, (▼) PMAA/15Z i (◆) PMAA/30Z hidrogelova u destilovanoj vodi na 25 °C.

Grafičkim poređenjem prikazanih rezultata sa master krivim, kao i na osnovu vrednosti parametra korelacije  $R^2$ , izračunatih za sve modele iz Tabele 1.2., predloženi su F1 ili R modeli, odnosno model kinetike prvog reda ili modeli kontrolisani promenom na granici faza, redom. Ispravnost odabranih modela utvrđena je analizom zavisnosti odgovarajućih funkcija  $g(\alpha)$  od vremena na način prikazan na Slici 6.10. za reprezentativni kompozit PMAA/30Z. Dobijena linearna zavisnost potvrđuje dobar izbor modela i omogućava izračunavanje konstante brzine  $k$  iz njenog nagiba, kao i

određivanje oblasti primenljivosti datog modela. Na isti način je ispitana i mogućnost primene predloženih modela za opis kinetike bubrenja ostalih hidrogelova, a dobijeni rezultati su dati u Tabeli 6.5.



**Slika 6.10.** Zavisnosti  $g(\alpha)$  vs.  $t$  za predložene modele za opis kinetike bubrenja u destilovanoj vodi kompozita PMAA/30Z.

**Tabela 6.5.** Odgovarajući parametri korelacije ( $R^2$ ), oblast primenljivosti ( $\Delta\alpha$ ) i kinetički parametar,  $k$ , za modele kinetike bubrenja predložene metodom normalizovanog vremena.

Model	Parametri	PMAA/0	PMAA/15A	PMAA/30A	PMAA/15Z	PMAA/30Z
R2	$R^2$	0.997	/	0.996	0.994	0.999
	$\Delta\alpha$	0.90	/	0.88	0.90	0.90
	$k, \text{min}^{-1}$	0.0026	/	0.0032	0.0033	0.0025
R3	$R^2$	0.996	/	0.992	0.989	0.998
	$\Delta\alpha$	0.90	/	0.88	0.90	0.90
	$k, \text{min}^{-1}$	0.0020	/	0.0024	0.0025	0.0019
F1	$R^2$	/	0.991	0.975	/	/
	$\Delta\alpha$	/	0.80	0.88	/	/
	$k, \text{min}^{-1}$	/	0.0090	0.0091	/	/

Očekivane razlike između kompozita PMAA/15A i ostalih hidrogelova potvrđene su prikazanim rezultatima. Bubrenje kompozita PMAA/15A najbolje se opisuje kinetičkim modelom reakcije prvog reda (F1), odnosno jednačinom:

$$-\ln(1 - \alpha) = kt \quad (109)$$

Proces bubrenja ostalih hidrogelova je u najboljoj korelaciji sa modelom R2, kontrolisanim promenom na granici faza, odnosno reakcijom kontrahujuće površine, opisanim jednačinom:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = kt \quad (110)$$

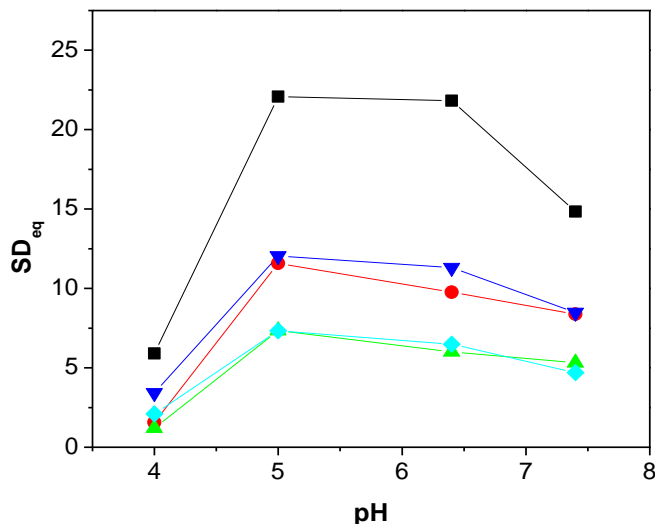
Prikazana jednačina označava model reakcije za čvrsto stanje, prvobitno razvijen za opis heterogenog procesa koji se dešava na reaktivnoj graničnoj površini, kada se nukleacija preko cele površine cilindričnog reaktanta dešava trenutno. Primenjen za opis procesa bubrenja hidrogelova, ovaj model ukazuje da je kinetika bubrenja određena pomeranjem sloja formiranog između hidrogela i vode i pokazao se kao veoma dobar za opis bubrenja hidrogelova akrilne kiseline u vodi [58].

### 6.5.2. Kinetika bubrenja u puferima

Uticaj pH medijuma na ravnotežni stepen bubrenja kompozita PMAA/zeolit A, odnosno PMAA/zeolit ZSM-5, kao i referentnog PMAA hidrogela, predstavljen je na Slici 6.11.

Na najnižoj vrednost pH, H<sup>+</sup> joni u spoljašnjem medijumu efikasno sprečavaju jonizaciju prisutnih –COOH grupa, ali i protonuju prisutne –COO<sup>-</sup> jone. Na taj način se eliminišu odbojne sile između karboksilatnih anjona, a time i makromolekulskih lanaca, što vodi ka malom stepenu bubrenja sintetisanih hidrogelova. Povećanje pH medijuma sa 4 na 5 vodi povećanju ravnotežnog stepena bubrenja usled povećanog broja disosovanih –COOH grupa, što je u skladu sa ponašanjem umrežene poli(metakrilne kiseline) čija je pK<sub>a</sub> oko 5.5. Dalje povećanje pH kod poli(metakrilne kiseline) vodi značajnom porastu SD<sub>eq</sub> na pH5.5, dok se daljim povećanjem pH dostignuta vrednost SD<sub>eq</sub> ne menja usled konstantnog stepena disocijacije –COOH grupa [282]. Ponašanje sintetisanih kompozita i referentnog PMAA/0 hidrogela, u ovoj oblasti pH, značajno se razlikuje od navedenog ponašanja umrežene poli(metakrilne kiseline). Kao što je prikazano, kod svih hidrogelova, u ispitivanom opsegu pH, javlja se maksimalna vrednost ravnotežnog stepena bubrenja na pH5, a zatim dolazi do njenog opadanja postepeno do pH6.4, a zatim izraženije. Osim činjenice da je polimerna matrica u ispitivanim kompozitima, kao i sam referentni hidrogel, kopolimer metakrilne kiseline i Na-metakrilata u odnosu 20:80, ovo može da se objasni i pretpostavkom da se između kompozita i jona prisutnih u korišćenim puferima ostvaruju interakcije koje ometaju odbijanje –COO<sup>-</sup> grupa, širenje mreže i vezivanje molekula vode. U prilog ovome idu i višestruko veće

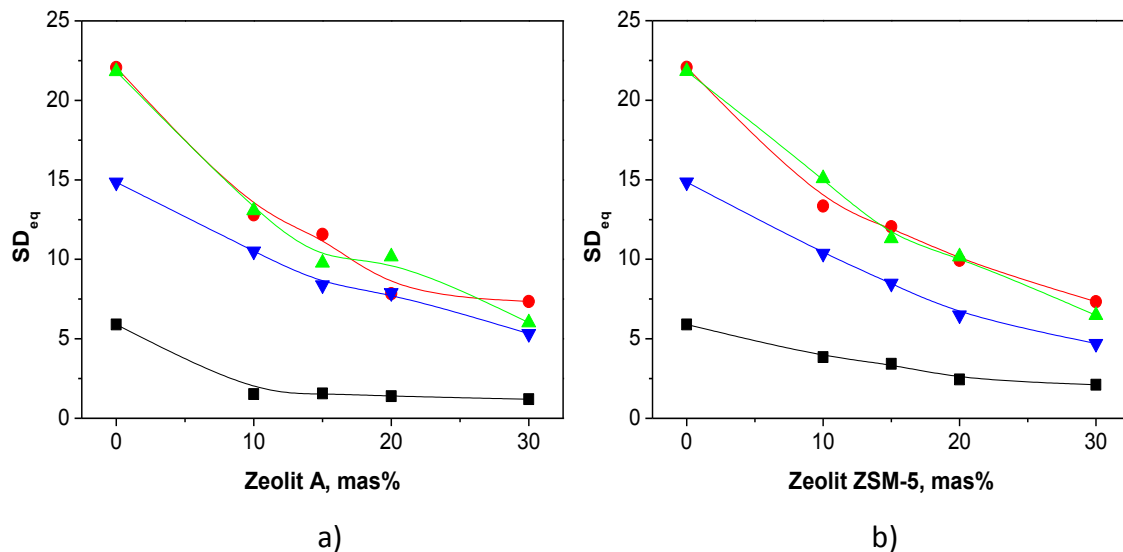
vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja u destilovanoj vodi (Tabela 6.4.) u odnosu na sve ispitivane puferne.



**Slika 6.11.** Uticaj pH medijuma na ravnotežni stepen bubrenja kompozita: (■) PMAA/0, (●) PMAA/15A, (▲) PMAA/30A, (▼) PMAA/15Z i (◆)PMAA/30Z.

Da bi se pokazao uticaj koncentracije zeolita A, odnosno ZSM-5, na bubrenje PMAA/zeolit kompozita u navedenim puferima, koncentracija punila je u oba slučaja varirana od 0 mas% do 30 mas%, a dobijeni rezultati su prikazani na Slici 6.12.

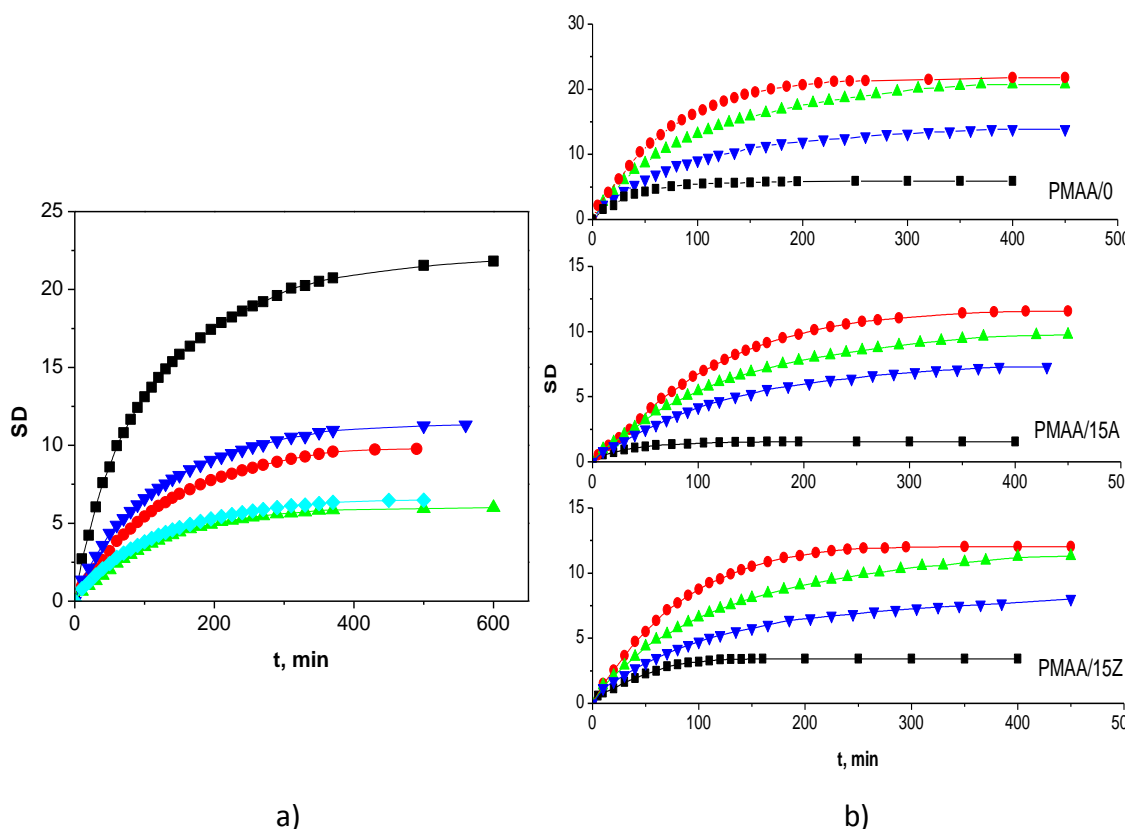
Kao i kod bubrenja u vodi, vidi se da se sa porastom koncentracije zeolita ravnotežni stepen bubrenja u korišćenim puferima smanjuje. Takvo ponašanje može da se objasni stvaranjem dodatnog fizičkog umreženja, prostim zauzimanjem slobodne zapremine u polimernoj matrici ili nastankom interakcija polimer-neorgansko punilo. Trend opadanja  $SD_{eq}$  sa porastom koncentracije punila u kompozitima polimer/neorgansko punilo zabeležen je i za mnoge druge sisteme [283].



**Slika 6.12.** Uticaj koncentracije a) zeolita A i b) zeolita ZSM-5 na ravnotežni stepen bubrenja kompozita PMAA/zeolit u puferima pH vrednosti: (■) 4, (●) 5, (▲) 6.4 i (▼) 7.4.

Kinetika bubrenja kompozita PMAA/zeolit u puferima praćena je na uzorcima sa 0 mas%, 15 mas% i 30 mas% zeolita. Na Slici 6.13.a) su predstavljene izotermne krive bubrenja na pH6.4 dok je na Slici 6.13.b) prikazan uticaj promene pH pufera na izotermne krive bubrenja za kompozite PMAA/15A i PMAA/15Z, kao i referentni PMAA/0 hidrogel.

Na slici se vidi da su sve krive sličnog oblika i da se na svim mogu razlikovati tri oblika promene stepena bubrenja sa vremenom: linearna, nelinearna i oblast platoa. Dobijeni eksperimentalni podaci su dalje korišćeni za utvrđivanje modela kinetike bubrenja pomoću Peppas-ove jednačine i metode normalizovanog vremena.

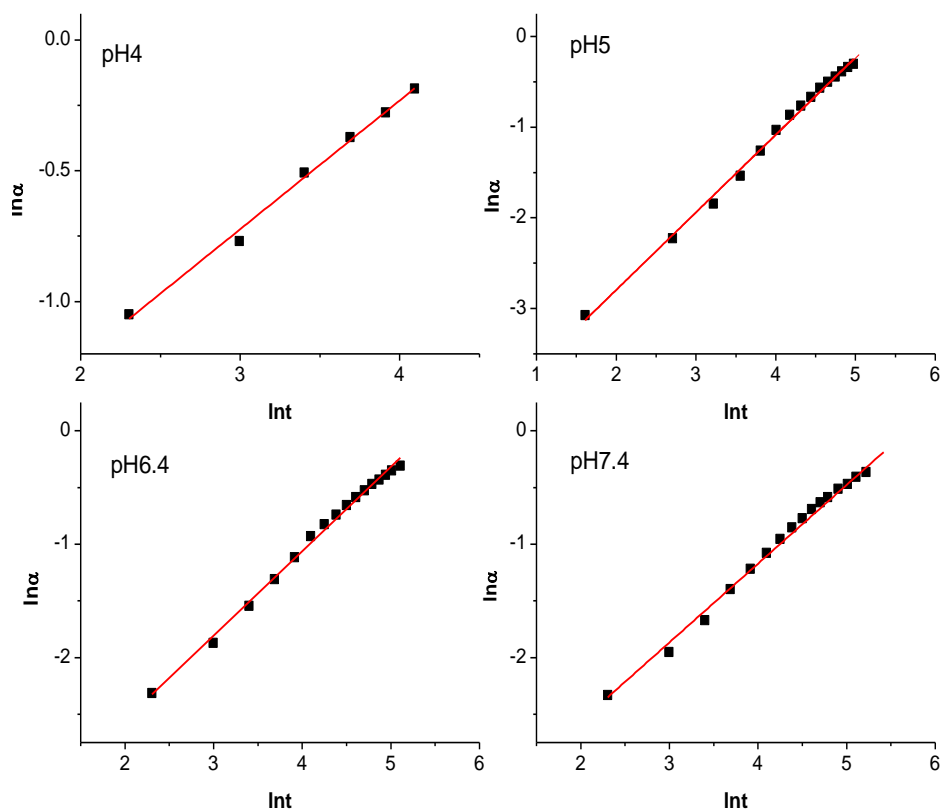


**Slika 6.13.** a) Izotermne krive bubrenja kompozita: (■) PMAA/0, (●) PMAA/15A, (▲) PMAA/30A, (▼) PMAA/15Z i (◆) PMAA/30Z u puferu pH vrednosti 6.4 ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) i b) Izotermne krive bubrenja kompozita PMAA/zeolit u puferima pH vrednosti: (■) 4, (●) 5, (▲) 6.4 i (▼) 7.4.

### 6.5.2.1. Peppas-ov model kinetike bubrenja

Radi ispitivanja primenljivosti Peppas-ovog modela za opis kinetike bubrenja kompozita PMAA/zeolit, kao i referentnog PMAA/0 hidrogela, analizirana je zavisnost  $\ln\alpha$  vs.  $\ln t$  za sve uzorke, i u sva četiri pufera. Na Slici 6.14. su prikazane navedene zavisnosti za kompozit PMAA/15A, dok su u Tabeli 6.6. date vrednosti parametra korelacije ( $R^2$ ), oblast primenljivosti ( $\Delta\alpha$ ) i kinetički parametri ( $n$  i  $k$ ) za sve uzorke.

Kao što može da se vidi na Slici 6.14. zavisnost  $\ln\alpha$  vs.  $\ln t$  je pravolinijska na svim pH vrednostima, i to u oblasti primenljivosti od 0-0.60 do 0-0.90 što je znatno širi opseg u odnosu na većinu ispitivanih sistema gde je model uglavnom primenljiv do  $\alpha=0.60$ .



**Slika 6.14.** Zavisnost  $\ln \alpha$  vs.  $\ln t$  za kompozit PMAA/15A na ispitivanim pH: 4, 5, 6.4 i 7.4

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 6.6. može da se zaključi da su vrednosti parametra  $n$ , koji ukazuje na mehanizam transporta penetranta, u svim slučajevima između 0.5 i 1. To znači da je reč o ne-Fick-ovoj difuziji i da na brzinu procesa bubrenja istovremeno utiču i proces difuzije penetranta i proces relaksacije polimerne mreže. Takođe, može da se primeti da su vrednosti parametra  $n$  veće kod kompozita nego kod čistog PMAA/0 hidrogela, osim u slučaju kompozita PMAA/30Z na  $\text{pH} \geq 5$ , čije su vrednosti parametra  $n$  iste kao kod referentnog uzorka. Ovo povećanje parametra  $n$  ukazuje da je uticaj brzine širenja polimerne mreže na ukupnu brzinu procesa bubrenja veći kod kompozita, posebno kod PMAA/zeolit A tipa čije su vrednosti parametra  $n$  nešto veće. Kod svih uzoraka parametar  $n$  dostiže maksimalne vrednosti u puferu čije je pH 5, a u kom su dostignute i najveće vrednosti  $SD_{\text{eq}}$ , dok istovremeno parametar  $k$ , odnosno konstanta brzine bubrenja, dostiže minimum. Najveća vrednost parametra  $k$  je u puferu sa najnižom pH vrednošću, što, ako se uporedi sa rezultatima za  $SD_{\text{eq}}$ , pokazuje da u medijumu u kom je ravnotežni stepen bubrenja najniži, kompoziti PMAA/zeolit i referentni PMAA/0 hidrogel, najbrže bubre. Inkorporiranje obe vrste zeolita smanjuje vrednosti parametra  $k$  u svim puferima u odnosu na vrednosti koje odgovaraju referentnom hidrogelu, sa izuzetkom kompozita PMAA/15A na pH4 kom

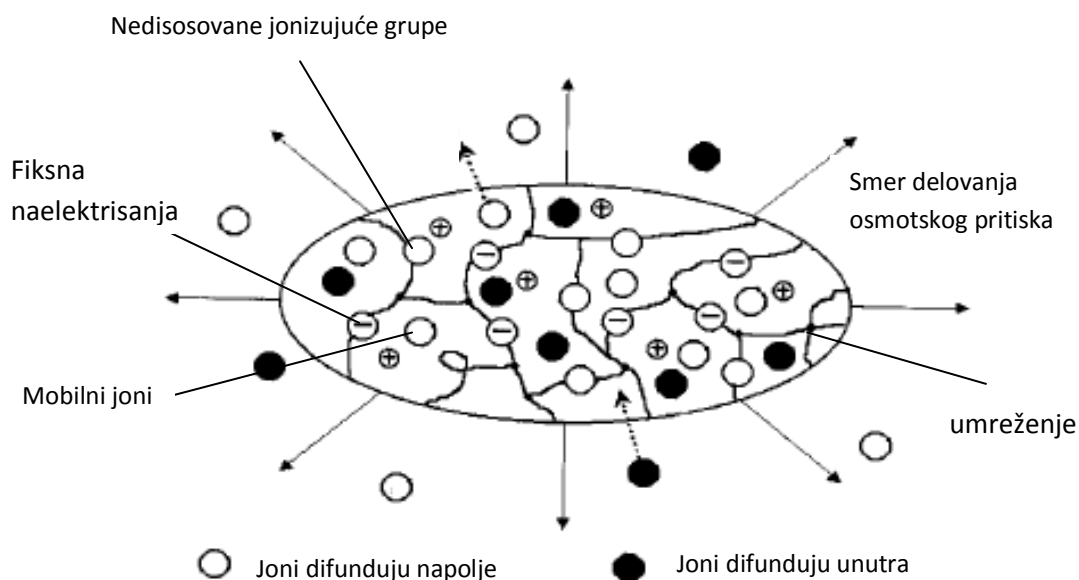


odgovara maksimalna vrednost parametra  $k$  od  $0.11 \text{ min}^{-n}$ . Evidentno je i da u puferima  $\text{pH} \geq 5$  povećanje koncentracije zeolita u oba slučaja vodi povećanju brzine procesa bubrenja na šta ukazuje porast parametra  $k$ , dok je u puferu  $\text{pH} 4$  situacija obrnuta; veća koncentracija zeolita, manja brzina bubrenja. Očigledno je i da kompoziti sa zeolitom ZSM-5 vidno brže bubre, kao i da porastom  $\text{pH}$  u opsegu od 5 do 7.4 kod svih kompozita dolazi do ubrzavanja procesa bubrenja.

**Tabela 6.6.** Vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja, koeficijenta korelacije ( $R^2$ ), oblasti primenljivosti ( $\Delta\alpha$ ) i kinetičkih parametara ( $n$  i  $k$ ) za ispitivane hidrogelove.

$\text{pH}$	$R^2$	$\Delta\alpha$	$n$	$k \times 10^2$ $\text{min}^{-n}$	$SD_{eq}$
<i>PMAA/0</i>					
4	0.96	0.90	0.58	7.2	5.9
5	0.995	0.70	0.71	2.9	22.1
6.4	0.993	0.66	0.67	2.8	21.8
7.4	0.995	0.70	0.61	3.7	14.8
<i>PMAA/15A</i>					
4	0.994	0.83	0.51	11.1	1.6
5	0.996	0.75	0.85	1.1	11.6
6.4	0.995	0.75	0.74	1.8	9.8
7.4	0.994	0.70	0.71	1.8	8.4
<i>PMAA/30A</i>					
4	0.985	0.80	0.63	5.3	1.2
5	0.996	0.75	0.77	1.6	7.3
6.4	0.995	0.80	0.73	1.9	6.0
7.4	0.992	0.70	0.70	2.0	5.3
<i>PMAA/15Z</i>					
4	0.994	0.92	0.61	6.0	3.4
5	0.997	0.73	0.77	2.1	12.0
6.4	0.997	0.60	0.70	2.4	11.3
7.4	0.997	0.71	0.61	3.4	8.5
<i>PMAA/30Z</i>					
4	0.998	0.98	0.63	5.7	2.1
5	0.997	0.77	0.71	2.6	7.3
6.4	0.996	0.73	0.67	2.6	6.5
7.4	0.995	0.75	0.60	3.7	4.7

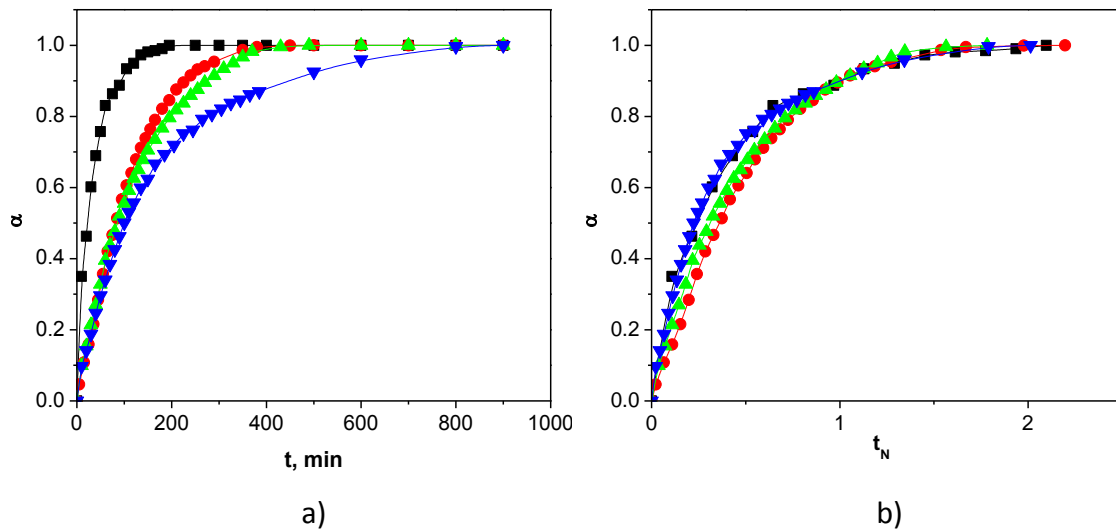
Ako se uporede vrednosti kinetičkih parametara  $n$  i  $k$  dobijenih za bubrenje ispitivanih hidrogelova u vodi i puferima, može da se zaključi da su vrednosti eksponenta  $n$  znatno manje u svim puferima i za sve hidrogelove, što je posledica različitog mehanizma transporta fluida; u vodi je reč o super tipu II gde je brzina određena brzinom širenja mreže hidrogela, dok je u puferima značajan i uticaj difuzije penetranta, odnosno reč je o ne-Fick-ovoj difuziji. Parametar  $k$  je značajno manji za bubrenje u vodi, ukazujući da ispitivani hidrogelovi brže bubre u puferima, što je u skladu sa podacima iz literature i pripisuje se povećanju osmotskog pritiska usled dodatnog puta difuzije  $H^+$  jona koje konjugovana baza pufera vezuje u oblastima veće koncentracije i otpušta posle difuzije u oblast manje koncentracije (Slika 6.15.) [43].



**Slika 6.15.** Šematski prikaz bubrenja hidrogela u puferu.

### 6.5.2.2. Metoda normalizovanog vremena

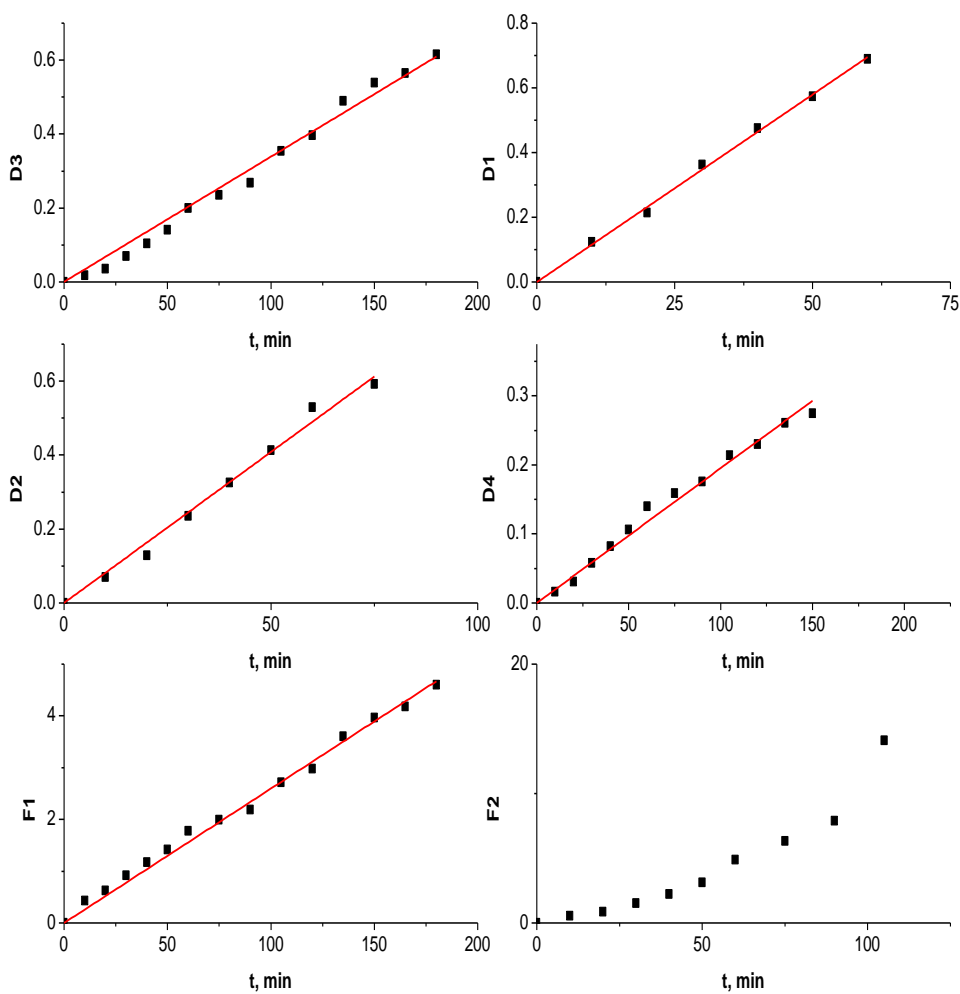
Na isti način kao i pri praćenju bubrenja sintetisanih hidrogelova u destilovanoj vodi, primenom metode normalizovanog vremena, dobijene su zavisnosti normiranog stepena bubrenja ( $\alpha$ ) od vremena, a zatim svedene na zavisnost od normiranog vremena  $t_N$ , kao što je prikazano na Slici 6.16. za uzorak PMAA/15A. Zavisnosti  $\alpha$  vs.  $t$  i  $\alpha$  vs.  $t_N$  za ostale kompozite su sličnog oblika i stoga nisu ovde prikazane.



**Slika 6.16.** Zavisnosti a)  $\alpha$  vs.  $t$  i b)  $\alpha$  vs.  $t_N$  za kompozit PMAA/15A u puferima različitih pH vrednosti: (■) 4, (●) 5, (▲) 6.4 i (▼) 7.4.

Iz prikazanog na Slici 6.16.b) se vidi da su univerzalne krive bubrenja slične za sve puferne, dok se na osnovu grafičke analize njihovog oblika zaključuje da se radi o nekom od usporavajućih modela iz Tabele 1.2.: najverovatnije modelu F1 ili nekom od modela iz grupe D.

Kako bi se dokazalo o kom se modelu ili modelima radi ispitane su zavisnosti odgovarajućih funkcija  $g(\alpha)$  od vremena. Ukoliko se dobije pravolinijska zavisnost onda su navedene pretpostavke tačne. Na Slici 6.17. su prikazane zavisnosti  $g(\alpha)$  vs.  $t$  za bubrenje kompozita PMAA/15A u acetatnom puferu pH vrednosti 4, dok su u Tabeli 6.7. date vrednosti odgovarajućih parametara korelacije ( $R^2$ ), oblasti primenljivosti ( $\Delta\alpha$ ) i kinetičkih parametara ( $k$ ) za sve uzorke i u svim puferima, izračunate na identičan način.



**Slika 6.17.** Zavisnosti  $g(\alpha)$  vs.  $t$  za kompozit PMAA/15A u acetatnom puferu pH vrednosti 4.

Iz podataka, prikazanih u Tabeli 6.7. može da se zaključi da se u nekim slučajevima javlja dosta dobra korelacija sa više modela, dok je u slučaju pufera pH vrednosti 5 i 6.4 jasno da je model F1, koji opisuje reakciju prvog reda, najprihvatljiviji. S obzirom na veliku sličnost normiranih krivih bubrenja (Slika 6.16.b)), od kojih se polazi u daljoj analizi, može da se pretpostavi da je kinetički model isti za sve uzorke i na svim pH, tj. da je bubrenje kompozita PMAA/zeolit A, odnosno PMAA/zeolit ZSM-5, kao i referentnog PMAA hidrogela, proces koji prati kinetiku prvog reda. Ipak, ako se imaju u vidu rezultati dobijeni primenom Peppas-ove jednačine i u nekim slučajevima dobra korelacija sa difuziono kontrolisanim (D) modelima, ne bi trebalo da se zanemari uticaj koji difuzija molekula medijuma ima na kinetiku bubrenja sintetisanih hidrogelova.

**Tabela 6.7.** Ispitivani modeli bubrenja kompozita PMAA/zeolit u puferima i odgovarajući parametri korelacije ( $R^2$ ), oblast primenljivosti ( $\Delta\alpha$ ) i kinetički parametar ( $k, \text{min}^{-1}$ )

pH=4	Parametri	PMAA/0	PMAA/15A	PMAA/30A	PMAA/15Z	PMAA/30Z
D1	$R^2$	-	0.999	0.997	0.994	0.995
	$\Delta\alpha$	-	0.85	0.90	0.95	0.98
	$k, \text{min}^{-1}$	-	0.012	0.0074	0.0090	0.0096
D2	$R^2$	0.994	0.996	0.996	-	-
	$\Delta\alpha$	0.90	0.85	0.95	-	-
	$k, \text{min}^{-1}$	0.0077	0.0082	0.0057	-	-
D3	$R^2$	0.995	0.995	-	-	-
	$\Delta\alpha$	0.99	0.99	-	-	-
	$k, \text{min}^{-1}$	0.0031	0.0034	-	-	-
D4	$R^2$	0.993	0.996	0.997	-	-
	$\Delta\alpha$	0.95	0.98	0.99	-	-
	$k, \text{min}^{-1}$	0.0020	0.0019	0.0016	-	-
F1	$R^2$	0.998	0.998	0.998	0.997	0.996
	$\Delta\alpha$	0.95	0.98	0.95	0.75	0.75
	$k, \text{min}^{-1}$	0.026	0.026	0.0206	0.022	0.022
pH=5						
F1	$R^2$	1.0	0.997	0.999	0.999	0.999
	$\Delta\alpha$	0.95	0.90	0.95	0.90	0.90
	$k, \text{min}^{-1}$	0.014	0.0094	0.0094	0.013	0.012
pH=6.4						
D1	$R^2$	0.997	-	-	0.998	0.997
	$\Delta\alpha$	0.80	-	-	0.80	0.85
	$k, \text{min}^{-1}$	0.0035	-	-	0.0033	0.0034
D2	$R^2$	0.998	-	-	0.998	0.997
	$\Delta\alpha$	0.90	-	-	0.95	0.95
	$k, \text{min}^{-1}$	0.0024	-	-	0.0024	0.0025
D3	$R^2$	0.985	-	-	-	-
	$\Delta\alpha$	0.90	-	-	-	-
	$k, \text{min}^{-1}$	0.00091	-	-	-	-
D4	$R^2$	0.998	-	-	0.994	0.995
	$\Delta\alpha$	0.95	-	-	0.95	0.98
	$k, \text{min}^{-1}$	6.3E-4	-	-	6.51E-4	6.92E-4
F1	$R^2$	0.998	0.999	1.0	0.999	0.999
	$\Delta\alpha$	0.95	0.95	0.95	0.95	0.98
	$k, \text{min}^{-1}$	0.0082	0.0083	0.0090	0.0083	0.0089

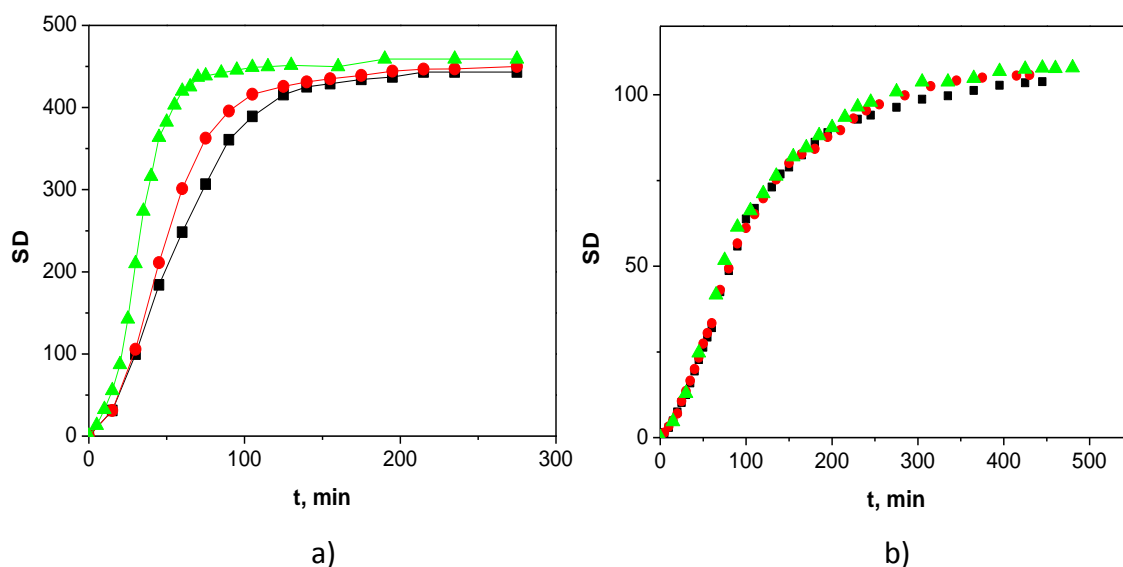
pH=7.4						
D1	$R^2$	0.998	-	-	0.998	0.997
	$\Delta\alpha$	0.80	-	-	0.75	0.85
	$k, \text{min}^{-1}$	0.0036	-	-	0.0030	0.0034
D2	$R^2$	0.997	-	0.995	0.997	0.998
	$\Delta\alpha$	0.85	-	0.80	0.85	0.90
	$k, \text{min}^{-1}$	0.0024	-	0.0018	0.0020	0.0024
D3	$R^2$	0.995	-	-	0.995	0.997
	$\Delta\alpha$	0.95	-	-	0.95	0.90
	$k, \text{min}^{-1}$	0.00089	-	-	7.5E-4	6.3E-4
D4	$R^2$	0.998	0.996	0.995	0.997	0.995
	$\Delta\alpha$	0.99	0.95	0.85	0.90	0.98
	$k, \text{min}^{-1}$	5.9E-4	4.2E-4	4.5E-4	5.2E-4	6.9E-4
F1	$R^2$	0.995	0.994	0.993	0.994	0.997
	$\Delta\alpha$	0.80	0.87	0.80	0.80	0.90
	$k, \text{min}^{-1}$	0.0092	0.0059	0.0065	0.0077	0.0084

Poređenjem prikazanih rezultata sa rezultatima dobijenim primenom metode normalizovanog vremena na podatke za bubrenje u destilovanoj vodi, dolazi se do zaključka da se procesi bubrenja u puferima opisuju potpuno drugačijim modelima. To može da se pripiše uticaju jonskih vrsta u puferima na mehanizam bubrenja, a što je u skladu i sa zaključcima dobijenim primenom Peppas-ovog modela.

### 6.5.3. Uticaj temperature na bubrenje PMAA/zeolit kompozita

Uticaj pH medijuma na ponašanje hidrogelova poli(metakrilne kiseline) detaljno je ispitan i opisan u literaturi, a uticaj na ponašanje kompozita PMAA/zeolit i referentnog delimično neutralisanog PMAA hidrogela pokazan je u prethodnim delovima ovog poglavlja. S druge strane, podaci o uticaju temperature na bubrenje hidrogelova na bazi PMAA, najčešće su izučavana u vidu uticaja udela MAA na ponašanje temperaturno osetljivijih kopolimera, npr. na bazi poli(N-izopropilakrilamida) [284]. U ovakvim istraživanjima utvrđeno je da homopolimer PMAA nije temperaturno osetljiv u smislu promene ravnotežnog stepena bubrenja, ali da promena temperature utiče na promenu brzine dostizanja ravnoteže. Analiza ponašanje čistog PMAA/0 hidrogela pri bubrenju u vodenim rastvorima na tri različite temperature (Slika 6.18.a)) pokazala je da sa porastom temperature u ispitivanom opsegu 25 °C-40 °C konstanta brzine (k), određena primenom Peppas-ovog modela, raste, dok je istovremeni porast  $SD_{eq}$  zanemarljivo mali (<4%) (Tabela 6.8.). Mnogo interesantniji rezultat dobijen je pri

analizi uticaja temperature na kompozit PMAA/10A (Slika 6.18.b)), gde je dobijena potpuna uniformnost u ponašanju na sve tri temperature. Nameće se pretpostavka da je ovakav rezultat posledica jačih interakcija, rigidnije strukture i dodatnog umreženja u kompozitu i da se povećanjem temperature u datom opsegu ne obezbeđuje dovoljno energije za povećanje pokretljivosti segmenata polimernih lanaca između tačaka umreženja, pa da stoga ne olakšava transport molekula vode u polimernu mrežu. U prilog ovom objašnjenju ide i vrednost konstante  $n$  koja, iako je u svim slučajevima veća od 1 i ukazuje na super tip II transporta koji je kontrolisan i brzinom difuzije i relaksacije polimerne mreže, kod kompozita je značajno veća u odnosu na referentni hidrogel, pokazujući da je u tom slučaju veći uticaj brzine ekspanzije mreže. Pored toga i vrednost konstante brzine bubrenja kompozita višestruko je manja od konstanti brzina referentnog hidrogela na svim temperaturama.



**Slika 6.18.** Krive bubrenja a) PMAA/0 hidrogela i b) PMAA/10A kompozita, na različitim temperaturama: (■) 25 °C, (●) 35 °C i (▲) 40 °C.

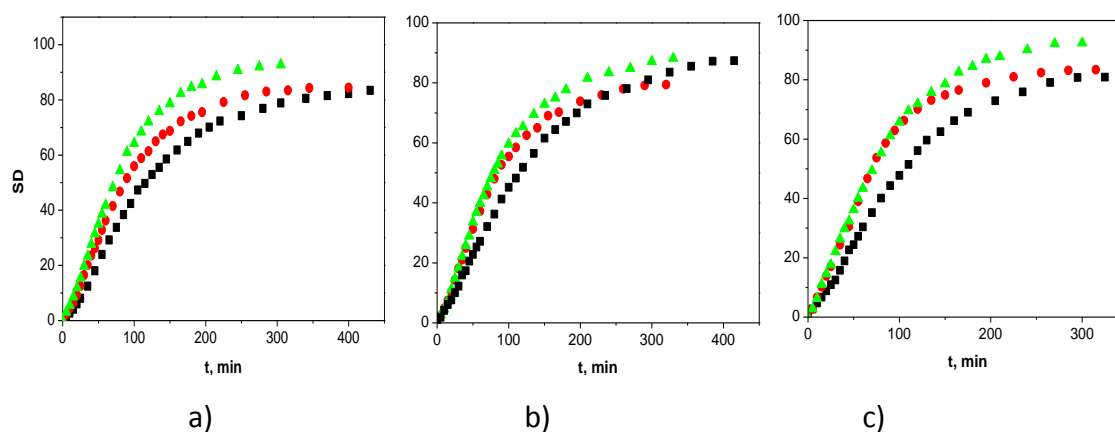
Zbog utvrđene eksponencijalne zavisnosti konstante  $k$  od temperature, primenom Arenijusove jednačine, određena je energija aktivacije bubrenja referentnog PMAA/0 hidrogela i njena vrednost je data u Tabeli 6.8.

**Tabela 6.8.** Uticaj temperature na vrednost ravnotežnog stepena bubrenja, kinetičkih parametara ( $n$  i  $k$ ) i oblast primenljivosti Peppas-ovog modela ( $\Delta\alpha$ ) za PMAA/O hidrogel i kompozit PMAA/10A ; energija aktivacije bubrenja

Parametri	PMAA/O			PMAA/10A		
	25	35	40	25	35	40
Temperatura, °C	25	35	40	25	35	40
$SD_{eq}$	420	427	436	104	106	110
$n$	1.3	1.5	1.6	1.9		
$k \times 10^3, \text{min}^{-1}$	1.0	1.53	1.9	0.15		
$\Delta\alpha$	0.70	0.80	0.70	0.50		
$E_a, \text{kJ mol}^{-1}$		33.0		/		

#### 6.5.4. Uticaj ultrazvučnog polja na bubranje PMAA/zeolit kompozita

Promenom frekvencije ultrazvučnog polja u opsegu 40 kHz- 100 kHz ispitan je uticaj ultrazvučnog polja na bubranje kompozita PMAA/10A na temperaturama od 25°C, 35°C i 40°C. Dobijene izotermne krive bubrenja prikazane su na Slici 6.19.



**Slika 6.19.** Krive bubrenja kompozita PMAA/10A u ultrazvučnom polju frekvencije a) 40 kHz, b) 60 kHz i c) 100 kHz i na temperaturama od (■) 25 °C, (●) 35 °C i (▲) 40 °C

Analiza dobijenih rezultata izvedena je primenom Peppas-ovog modela kinetike bubrenja, a dobijeni kinetički parametri su zajedno sa ravnotežnim stepenom bubrenja prikazani u Tabeli 6.9. u funkciji frekvencije ultrazvučnog polja i temperature.



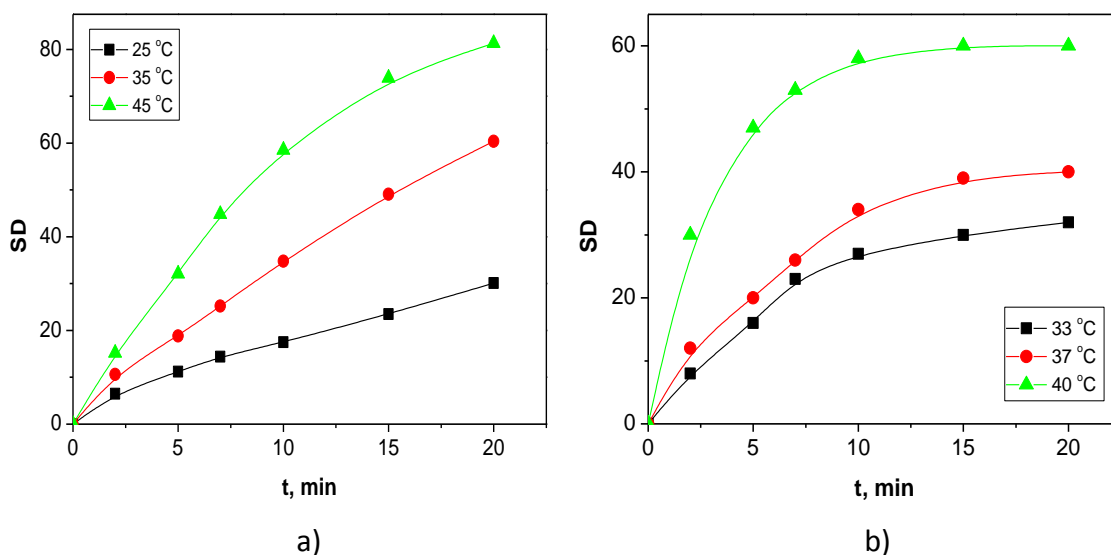
**Tabela 6.9.** Ravnotežni stepen bubrenja kompozita PMAA/10A u ultrazvučnom polju, odgovarajući kinetički parametri  $n$  i  $k$ , i  $\Delta\alpha$

$\omega$ , kHz	25 °C				35 °C				40 °C			
	$SD_{eq}$	$k \times 10^3$ $min^{-n}$	$n$	$\Delta\alpha$	$SD_{eq}$	$k \times 10^3$ $min^{-n}$	$n$	$\Delta\alpha$	$SD_{eq}$	$k \times 10^3$ $min^{-n}$	$n$	$\Delta\alpha$
40	83.5	2.4	1.2	0.70	84.4	3.8	1.1	0.65	92.7	5.6	1.1	0.65
60	87.4	4.1	1.1	0.65	79.4	5.05	1.1	0.60	88.2	4.7	1.1	0.60
100	80.9	5.7	1.0	0.60	83.4	6.3	1.1	0.60	92.4	6.4	1.1	0.70

Iz prikazanih rezultata se vidi da sa porastom frekvencije ultrazvučnog polja konstanta brzine bubrenja ispitivanog kompozita vidno raste. Ako se uporede vrednosti konstanti  $k$  iz Tabele 6.9. sa onom dobijenom pri klasičnom bubrenju u sušnici (Tabela 6.8.), jasno je da je pod dejstvom ultrazvučnog polja proces bubrenja višestruko ubrzan, čak i u odnosu na čist PMAA/0 hidrogel. Takođe, očigledno je da ukoliko je kompozit PMAA/10A izložen dejstvu ultrazvučnog polja konstantne frekvencije, porast temperature utiče na ubrzanje procesa bubrenja (raste konstanta  $k$  u Tabeli 6.9.) i izaziva malo povećanje stepena bubrenja, što nije bio slučaj sa uticajem temperature pri klasičnom bubrenju u sušnici, prikazanom u poglavlju 6.5.3. Pošto je utvrđeno da je zavisnost  $k$  od temperature eksponencijalna, primenom Arenijusove jednačine izračunate su energije aktivacije bubrenja u ultrazvučnom polju frekvencija 40 kHz, 60 kHz i 100 kHz, i iznose  $42.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $8.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  i  $6.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , redom. Date vrednosti  $E_a$  ukazuju da porast frekvencije ultrazvučnog polja drastično snižava energiju aktivacije. Parametar  $n$  ima praktično konstantnu vrednost (oko 1.1) pri svim uslovima temperature i frekvencije i ukazuje na super tip II difuzije. I u ovom slučaju na brzinu procesa bubrenja istovremeno utiču difuzija molekula vode i relaksacija polimerne mreže, ali s obzirom na dosta manju vrednost u odnosu na klasično bubrenje, gde je  $n=1.9$ , uticaj relaksacije polimerne mreže je manje izražen. Iz svega navedenog može da se zaključi da je kompozitni hidrogel PMAA/10A osetljiv na dejstvo ultrazvučnog polja, pri čemu se ono ogleda u povećanju pokretljivosti segmenata polimernih lanaca između tačaka umreženja i bržoj ekspanziji mreže, kao i značajnom smanjenju energije aktivacije bubrenja pri višim frekvencijama. Ovakvo ponašanje je posledica kavitacije, odnosno rasta i praskanja mehurića gasa koji stvaraju sekundarne udarne talase koji rastresu polimernu mrežu i zaslužni su za povećanje pokretljivosti njenih lanaca.

### 6.5.5. Uticaj mikrotalasnog polja na bubrenje PMAA/zeolit kompozita

Na Slici 6.20. su prikazane krive bubrenja kompozita PMAA/10A i čistog PMAA/0 pod dejstvom mikrotalasnog polja promenljive snage (0 -30 W) na različitim temperaturama.



**Slika 6.20.** Krive bubrenja a) PMAA/0 hidrogela i b) PMAA/10A kompozita u mikrotalasnom polju promenljive jačine (max 30 W) na navedenim temperaturama

Iz prikazanog se vidi da je usled brojnih termalnih i netermalnih efekata i velikog broja komponenti u ispitivanim sistemima koje reaguju na dejstvo mikrotalasnog polja, u datim sistemima bilo moguće održati konstantnu temperaturu samo 20 min, što je bilo dovoljno da se na sve tri temperature uravnoteži kompozit PMAA/10A, ali ne i referentni hidrogel bez punila. Iz tog razloga dati eksperimentalni podaci su analizirani metodom početne brzine koja u obzir uzima samo linearni deo zavisnosti SD vs. t, pri čemu je veličina početne brzine ( $v_{in}$ ) određena upravo nagibom te zavisnosti. U Tabeli 6.10. su date vrednosti  $v_{in}$ , perioda linearnosti u vidu maksimalne vrednosti stepena bubrenja u linearnom delu ( $SD_{in}$ ) i odgovarajućeg vremena ( $t_{in}$ ), kao i energije aktivacije ( $E_a$ ). Energija aktivacije je određena primenom Arenijusove jednačine, pošto je utvrđeno da početna brzina raste eksponencijalno sa porastom temperature. Bubrenje kompozita i referentnog hidrogela nije praćeno na istim temperaturama, jer je u sistemu hidrogel/zeolit/voda bilo posebno teško kontrolisati zadatu temperaturu. Zato su uzete približne temperature na kojim su eksperimenti uspešno izvedeni.

**Tabela 6.10.** Kinetički parametri bubrenja u mikrotalasnom polju određeni metodom početne brzine

Parametri	PMAA/0			PMAA/10A		
Temperatura, °C	25	35	45	33	37	40
$SD_{in}$	31.5	36	46	23	12	30
$t_{in}, min$	14.3	10	7.5	7.0	2.0	2.0
$v_{in}, min^{-1}$	2.2	3.6	6.1	3.3	6.0	15
$E_a, kJ mol^{-1}$	40.1			169.0		

Na osnovu prikazanih rezultata uočava se da pod dejstvom mikrotalasnog polja kompozit PMAA/10A brže bubri u odnosu na referentni hidrogel iako je energija aktivacije bubrenja kompozita veća četiri puta.

Kako bi se omogućilo poređenje efekata mikrotalasnog i ultrazvučnog polja na proces bubrenja, eksperimentalni podaci za bubrenje kompozita PMAA/10A analizirani su i primenom Peppas-ove jednačine (4). Dobijeni rezultati prikazani su u Tabeli 6.11.

**Tabela 6.11.** Ravnotežni stepen bubrenja kompozita PMAA/10A u mikrotalasnom polju, odgovarajući kinetički parametri  $n$  i  $k$ , i  $\Delta\alpha$

Parametri	PMAA/10		
Temperatura, °C	33	37	40
$SD_{eq}$	32	40	60.2
$k \times 10, min^{-n}$	1.46	1.88	3.82
$n$	0.78	0.64	0.42
$\Delta\alpha$	0.85	0.85	0.95
$E_a, kJ mol^{-1}$	106.0		

Prvo se uočava da su pod dejstvom mikrotalasnog polja vrednosti  $SD_{eq}$  značajno smanjene u odnosu na klasično bubrenje u sušnici ili pod dejstvom ultrazvučnog polja, dok je istovremeno ovde uticaj temperature izraženiji; sa porastom temperature od 33 °C do 40 °C, ravnotežni stepen bubrenja poraste blizu 100%. Najznačajniji efekat mikrotalasnog polja, koji je i zaslužan za izuzetnu popularnost i sve veću primenu u velikom broju oblasti, jeste ubrzanje procesa. Vrednost konstante  $k$  koje su za tri, odnosno dva, reda veličine veće u odnosu na odgovarajuće vrednosti dobijene pri klasičnom bubrenju i bubrenju pod dejstvom ultrazvučnog polja, jasno pokazuju da je ovaj efekat mikrotalasnog polja ispoljen pri bubrenju PMAA/10A kompozita. Usled

uticaja mikrotalasnog polja, eksponent  $n$  opada sa porastom temperature, u datom opsegu, od 0.78 do 0.42, ukazujući na promenu mehanizma transporta penetranta od ne-Fick-ove ka Fick-ovoj difuziji, odnosno na promenu procesa koji kontroliše brzinu bubrenja u mikrotalasnom polju od konkurentno difuziono-relaksacionog do potpuno difuziono kontrolisanog procesa. Može da se zaključi da je kompozit PMAA/0 kao i referentni hidrogel osetljiv na dejstvo mikrotalasnog polja.

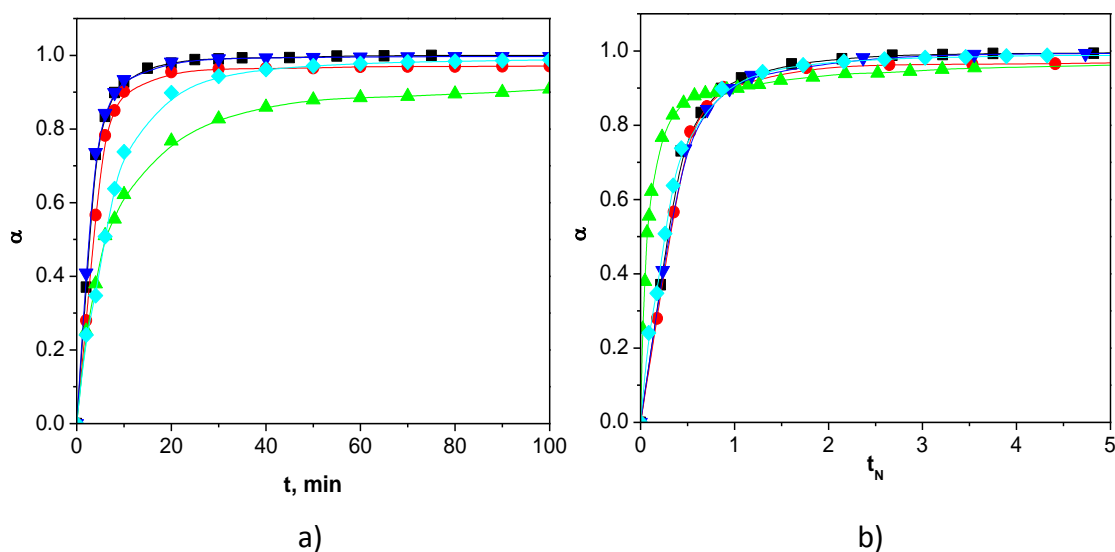
Energija aktivacije bubrenja kompozita u mikrotalasnom polju je veća u odnosu na  $E_a$  u ultrazvučnom polju, dok su  $E_a$  bubrenja referentnog PMAA/0 hidrogela u sušnici i mikrotalasnom polju približnije. I iz ovih podataka može da se zaključi da je inkorporiranje zeolita u PMAA matricu značajno uticalo na svojstva sintetisanih materijala.

## **6.6. Dehidracija kompozita PMAA/zeolit**

Za primenu hidrogelova osetljivih na spoljašnje stimulanse koji na promenu u okolini reaguju promenom zapremine, odnosno stepena bubrenja u kontaktu sa fluidom, veoma je važno i poznavanje suprotnog procesa, kontrahovanja, odnosno dehidracije. S obzirom na pH osetljivost hidrogelova i kompozita koji su predmet ovog rada, prvi tip dehidracije koji je ispitan odnosi se na dehidraciju izazvanu promenom vrste i pH medijuma, odnosno stavljanjem hidrogela nabubrelog do ravnoteže u destilovanoj vodi u pufer čije je  $\text{pH} < \text{pK}_a$ . Drugi tip dehidracije ispitan je putem praćenja gubitka vode na konstantnoj temperaturi.

### **6.6.1. Kinetika dehidracije pri promeni vrste i pH medijuma**

Na Slici 6.21. su predstavljene eksperimentalne i normirane izotermne krive konverzije procesa dehidracije kompozita PMAA/zeolit nabubrelih do ravnoteže u destilovanoj vodi ( $\text{pH} 6.8$ ), a zatim premeštenih u acetatni pufer ( $\text{pH} 4$ ).



**Slika 6.21.** a) Eksperimentalne i b) normirane krive dehidracije kompozita: (■) PMAA/0, (●) PMAA/15A, (▲) PMAA/30A, (▼) PMAA/15Z i (◆)PMAA/30Z.

Kompoziti sa 15 mas% zeolita ponašaju se vrlo slično referentnom hidrogelu i već posle 30 minuta uspostavljaju novu ravnotežu, dok se kompoziti sa većim sadržajem zeolita, posebno tipa A, sporije kontrahuju u skladu sa svojom krućom i kompaktnijom strukturom. Primenom metode normalizovanog vremena, na način opisan u prethodnom poglavlju, dobijeni podaci su analizirani i upoređivani sa modelima iz Tabele 1.2., a dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 6.12.

Na osnovu najvećih vrednosti parametra korelacije, može da se zaključi da proces dehidracije najverovatnije prati kinetiku I reda, ali i da je slaganje sa predloženim modelima slabije nego kod procesa bubrenja. Konstanta brzine,  $k$ , kod ovog modela opada sa porastom koncentracije zeolita, osim u slučaju uzorka sa 15 mas% ZSM-5 gde je blago povećana u odnosu na referentni uzorak. Ovo ukazuje na jače vezivanje vode u prisustvu zeolita, što se objašnjava građenjem vodoničnih veza između molekula vode i slobodnih T-O-T (T= Si ili Al) grupa zeolita.

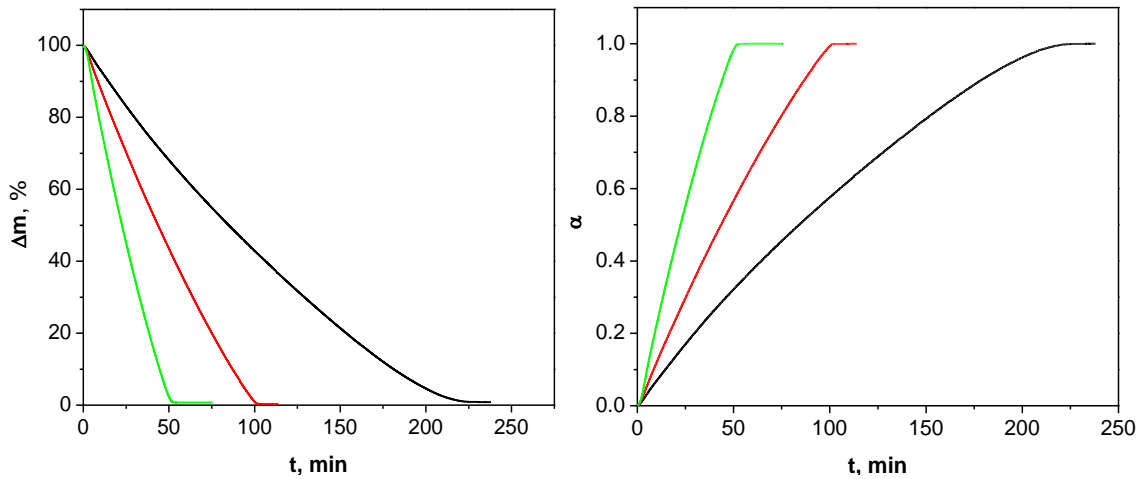
Poređenjem konstanti brzine procesa dehidracije, izvedenog na prethodno opisan način, i procesa bubrenja u destilovanoj vodi i navedenim puferima kompozita PMAA/zeolit i referentnog hidrogela, može da se zaključi da je proces dehidracije značajno brži od procesa bubrenja za sve ispitane uzorke.

**Tabela 6.12.** Ispitivani modeli dehidracije za sve uzorke, odgovarajući parametri korelacije ( $R^2$ ), oblast primenljivosti ( $\Delta\alpha$ ) i kinetički parametar ( $k$ ).

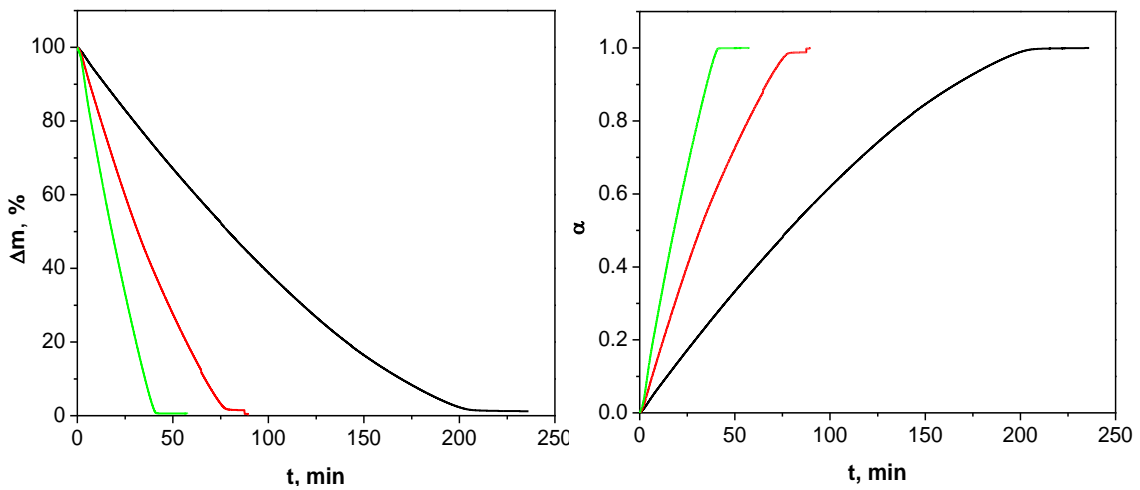
Modeli	Parametri	PMAA/0	PMAA/15A	PMAA/30A	PMAA/15Z	PMAA/30Z
D1	$R^2$	0.981	0.984	0.996	0.98	0.97
	$\Delta\alpha$	0.90	0.90	0.62	0.90	0.74
	$k, \text{min}^{-1}$	0.11	0.086	0.039	0.11	0.05
D2	$R^2$	0.985	0.98	0.991	0.987	-
	$\Delta\alpha$	0.93	0.90	0.80	0.93	-
	$k, \text{min}^{-1}$	0.08	0.067	0.023	0.082	-
D3	$R^2$	0.99	-	0.998	0.99	0.983
	$\Delta\alpha$	0.95	-	0.85	0.90	0.90
	$k, \text{min}^{-1}$	0.032	-	0.0069	0.035	0.013
D4	$R^2$	0.988	0.978	0.995	0.991	-
	$\Delta\alpha$	0.93	0.90	0.77	0.93	-
	$k, \text{min}^{-1}$	0.022	0.018	0.0057	0.022	-
F1	$R^2$	0.993	0.995	0.988	0.995	0.995
	$\Delta\alpha$	0.90	0.90	0.60	0.93	0.90
	$k, \text{min}^{-1}$	0.28	0.23	0.10	0.29	0.12

### 6.6.2. Kinetika izotermne dehidracije

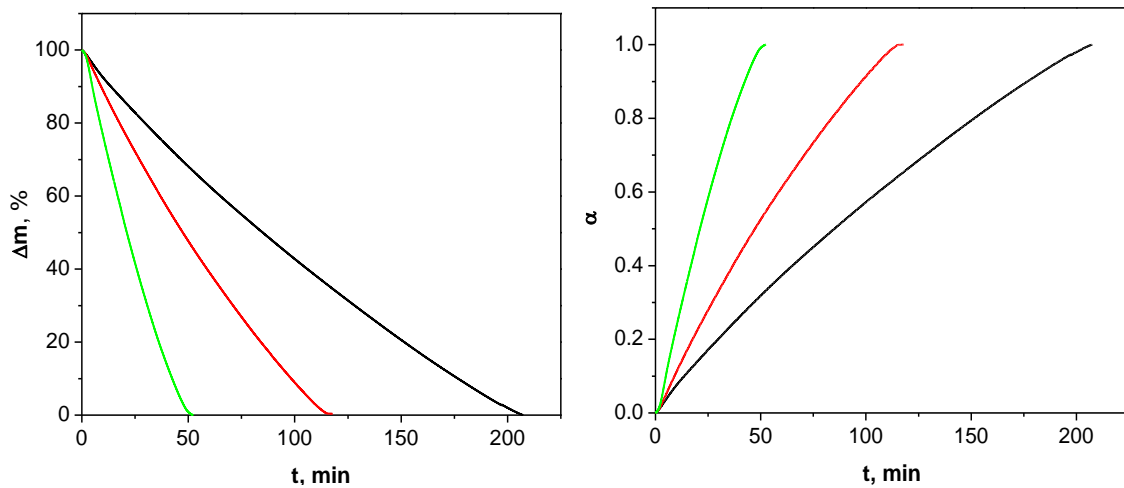
Na Slici 6.22. su predstavljene zavisnosti gubitka mase (levo), odnosno stepena dehidracije (desno), od vremena, za kompozite PMAA/10A i PMAA/10Z i referentni hidrogel PMAA/0 na temperaturama od 30°C, 45°C i 60°C.



a)



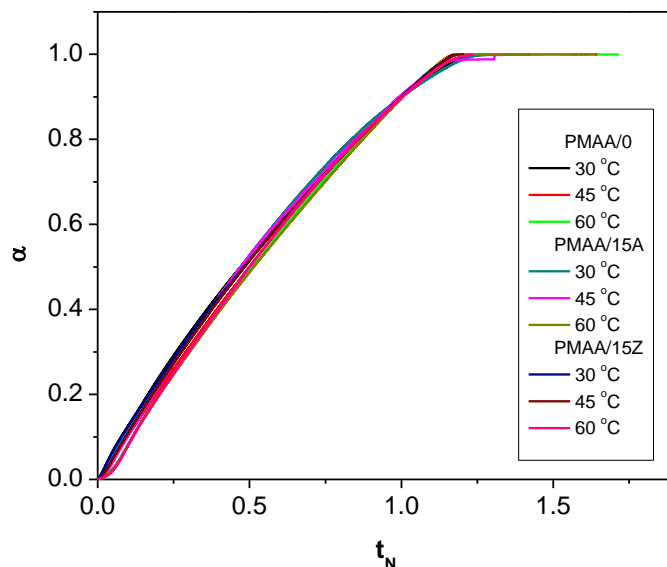
b)



c)

**Slika 6.22.** Zavisnosti gubitka mase (levo), odnosno stepena dehidracije (desno), od vremena za hidrogelove: a) PMAA/0, b) PMAA/10A i c) PMAA/10Z na temperaturi od (---) 30 °C, (---) 45 °C i (---) 60 °C.

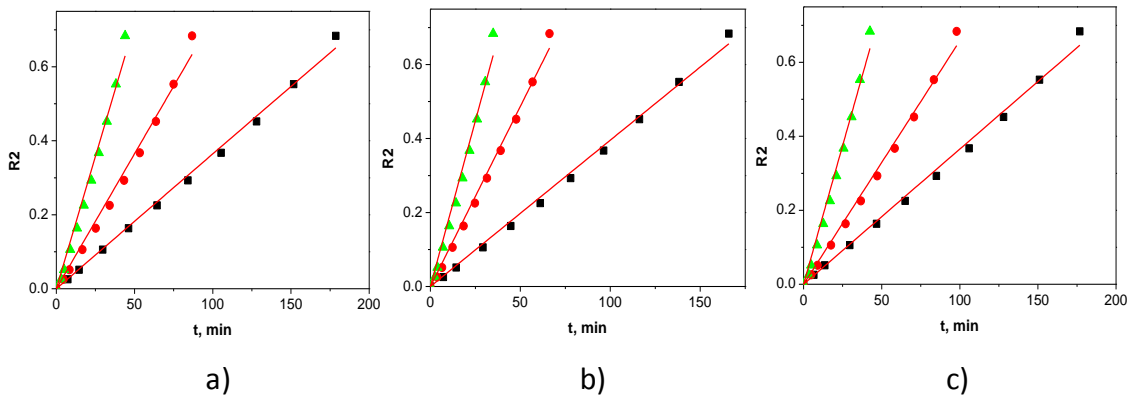
Sa povećanjem temperature vreme potrebno da apsorbovana voda ispari se značajno smanjuje kod sva tri hidrogela. Analiza procesa dehidracije izvedena je primenom metode normalizovanog vremena. Na Slici 6.23. su prikazane dobijene normalizovane krive konverzije za sva tri hidrogela i na sve tri temperature.



**Slika 6.23.** Normalizovane krive konverzije procesa dehidracije za hidrogelove PMAA/0, PMAA/10A i PMAA/10Z na temperaturama od 30 °C, 45 °C i 60 °C.

Na osnovu oblika prikazanih zavisnosti  $\alpha$  vs.  $t_N$  može da se zaključi da je reč o nekom od fazno kontrolisanih procesa, kontrahujuća površina (R2) ili kontrahujuća zapremina (R3), kao i da je u svim slučajevima reč o istom modelu jer se normalizovane krive konverzije potpuno poklapaju. Izračunavanjem koeficijenata korelacije ( $R^2$ ) za modele iz Tabele 1.2., kao i dobijanjem pravolinijske zavisnosti  $1-(1-\alpha)^{0.5}$  vs.  $t$  (Slika 6.24.), potvrđeno je najbolje poklapanje sa modelom R2, koji označava da je proces dehidracije ispitivanih hidrogelova kontrolisan promenama na granici faza, tj da je brzina procesa određena brzinom smanjenja površine pora hidrogela [285].





**Slika 6.24.**  $R^2 = 1 - (1 - \alpha)^{0.5}$  vs.  $t$  za hidrogelove: a) PMAA/0, b) PMAA/10A i c) PMAA/10Z na temperaturi od (■) 30 °C, (●) 45 °C i (▲) 60 °C.

Koeficijenti korelacije ( $R^2$ ) i konstante brzine dehidracije ( $k$ ) za hidrogelove PMAA/10A, PMAA/10Z i PMAA/0 određeni primenom modela R2 dati su u Tabeli 6.13.

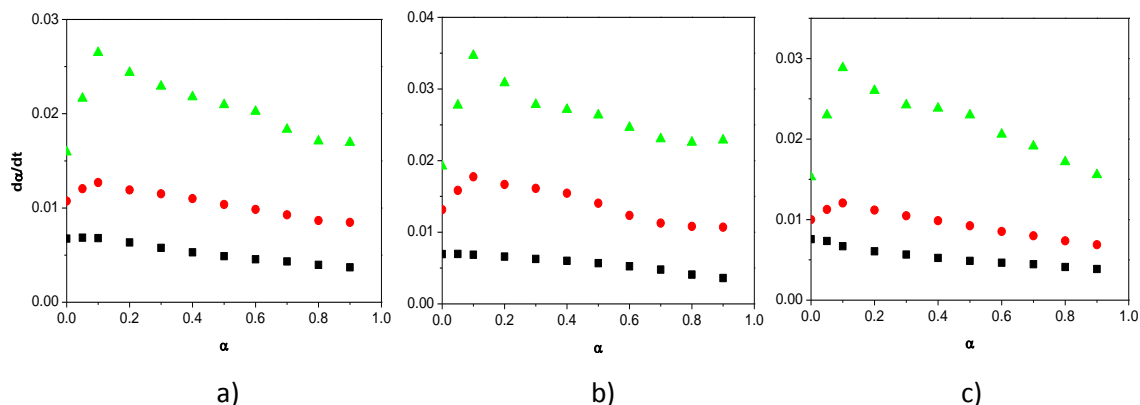
Kako konstante  $k$  rastu eksponencijalno sa porastom temperature, primenom Arenijusove jednačine moguće je odrediti vrednosti energija aktivacije procesa dehidracije ( $E_a$ ) za sva tri hidrogela. Dobijene vrednosti navedenog kinetičkog parametra takođe su date u Tabeli 6.13.

**Tabela 6.13.** Koeficijenti korelacije ( $R^2$ ) i konstante brzine dehidracije ( $k$ ) za hidrogelove PMAA/10A, PMAA/10Z i PMAA/0 određeni primenom modela R2 ( $\Delta\alpha=0.90$  u svim slučajevima), energija aktivacije dehidracije.

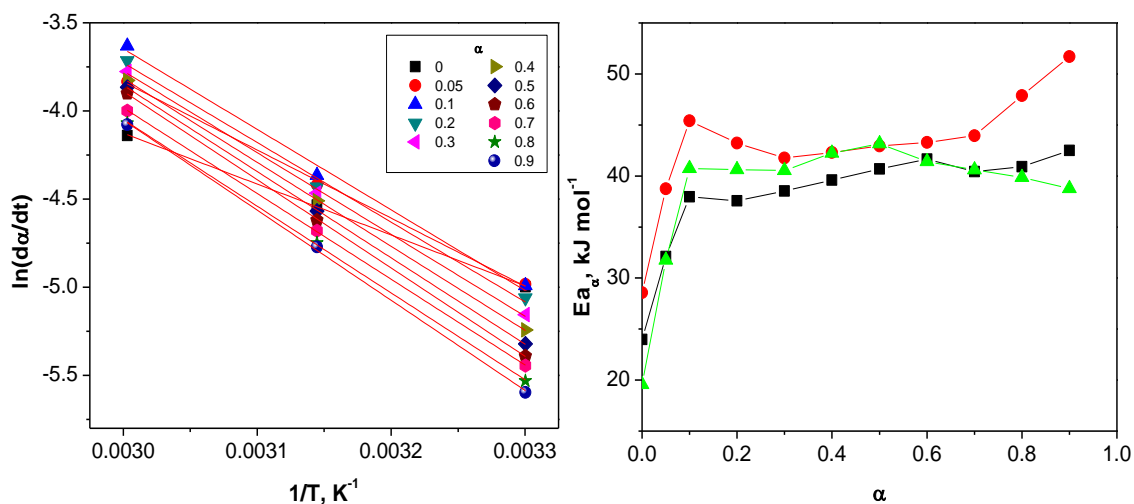
Model	Parametri	PMAA/0			PMAA/10A			PMAA/10Z		
		30°C	45°C	60°C	30°C	45°C	60°C	30°C	45°C	60°C
R2	$R^2$	0.998	0.996	0.994	0.998	0.997	0.993	0.998	0.997	0.999
	$k \times 10^3, \text{ min}^{-1}$	3.7	7.3	14	4.0	9.7	18	3.7	6.6	15
	$E_a, \text{ kJ mol}^{-1}$	37.8			42.0			39.0		

Kako bi se ispitaio uticaj stepena dehidracije ispitivanih procesa dehidracije na njihov tok, primenom izo-konverzije metode je određena zavisnost  $E_a$  od stepena dehidracije. Prvo su izračunate zavisnosti brzine dehidracije ( $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_T$ ) od stepena dehidracije ( $\alpha$ ) (Slika 6.25.), a zatim za svako  $\alpha$  određene zavisnosti  $\ln\left(\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_T\right)$  vs.  $\frac{1}{T}$ . Kako su dobijene zavisnosti pravolinijske za svako  $\alpha$  (Slika 6.26.), iz njihovih nagiba je

određena energija aktivacije za svaki stepen dehidratacije ( $E_{a,\alpha}$ ), a dobijena zavisnost je prikazana na Slici 6.27.



**Slika 6.25.** Promena brzine dehidratacije a) PMAA/0, b) PMAA/10A i c) PMAA/10Z hidrogelova sa stepenom dehidratacije  $\alpha$ , na temperaturama: (■) 30°C, (●) 45°C i (▲) 60°C.



**Slika 6.26.** Zavisnost  $\ln(da/dt)$  vs.  $1/T$  za različite stepene dehidratacije, za hidrogel PMAA/0.

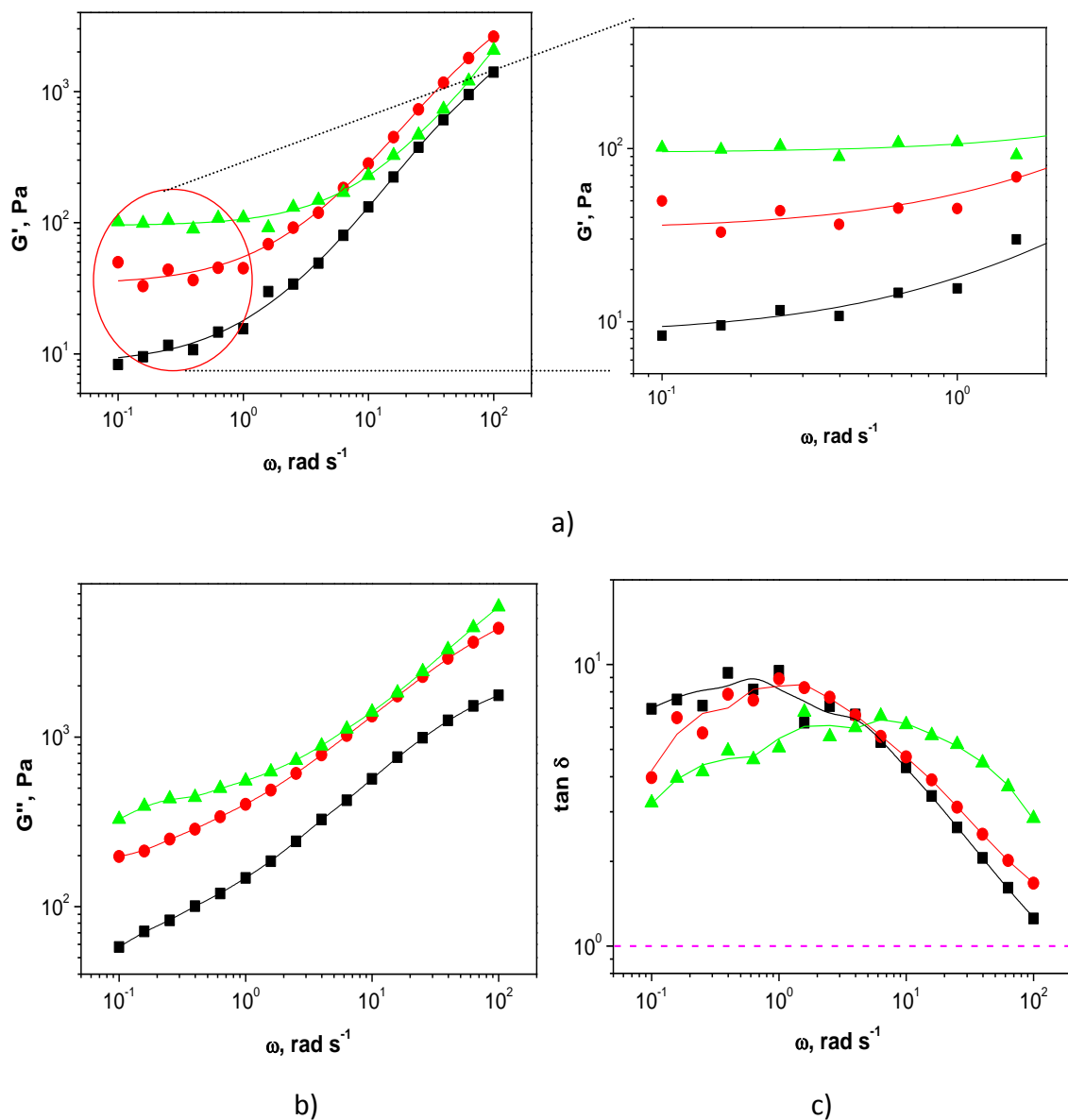
**Slika 6.27.** Zavisnost  $E_a$  od stepena dehidratacije  $\alpha$  za hidrogelove: (■) PMAA/0, (●) PMAA/10A i (▲) PMAA/10Z.

Sa Slike 6.27 se vidi da su dobijene zavisnosti slične za sva tri hidrogela i da energija aktivacije dehidratacije u početku brzo raste sa porastom stepena dehidratacije do  $\alpha=0.1$ , a da je zatim praktično nezavisna od  $\alpha$  do  $\alpha=0.7$ , nakon čega blago raste kod kompozita PMAA/10A i referentnog hidrogela, dok kod kompozita PMAA/10Z blago opada. U oblasti nezavisnosti  $E_a$  od  $\alpha$ , srednje vrednosti  $E_a$  su  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $43 \text{ kJ mol}^{-1}$  i

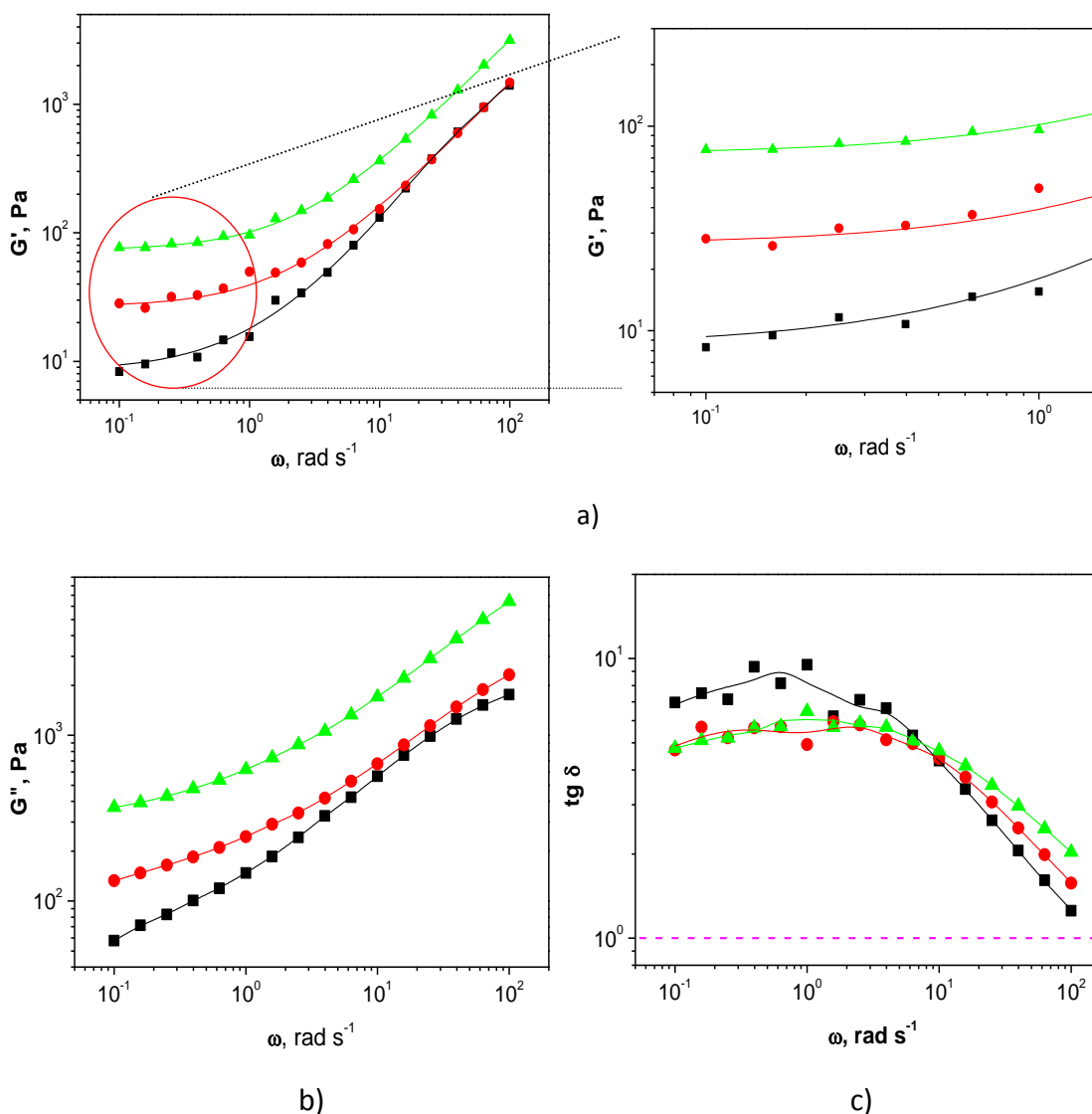
41 kJ mol<sup>-1</sup> za hidrogelove PMAA/0, PMAA/10A i PMAA/10Z, redom i vrlo su bliske vrednostima  $E_a$  određenim primenom modela R2. Ovo slaganje i nezavisnost  $E_a$  od  $\alpha$  tokom većeg toka procesa dehidratacije ukazuje na validnost predloženog modela R2 za opis procesa dehidratacije, kao i da jedan stupanj određuje ukupnu brzinu procesa dehidratacije kod sva tri hidrogela.

## 6.7. Dinamičko-mehanička analiza kompozita PMAA/zeolit

Dinamičko-mehanička analiza sintetisanih PMAA/zeolit kompozitnih hidrogelova izvedena je u linearnoj viskoelastičnoj oblasti i obuhvatila je određivanje modula sačuvane ( $G'$ ) i izgubljene energije ( $G''$ ), kao i tangensa gubitaka ( $\tan\delta=G''/G'$ ) u funkciji ugaone brzine ( $\omega$ ) i u zavisnosti od koncentracije zeolita (0 mas%, 15 mas% i 30 mas%). Dobijene promene za kompozite PMAA/zeolit A i PMAA/zeolit ZSM-5 prikazane su na Slikama 6.28. i 6.29., redom, dok su vrednosti dinamičko-mehaničkih parametara  $G'_p$ ,  $G'_{red,teor}$ ,  $G'_{red}$ ,  $M_c$  i  $M_{c,teor}$  date u Tabeli 6.14.



**Slika 6.28.** Moduli a) sačuvane i b) izgubljene energije i c)  $\tan \delta$  u funkciji ugaone brzine za referentni hidrogel (■) PMAA/O i kompozite (●) PMAA/15A i (▲) PMAA/30A.



**Slika 6.29.** Moduli a) sačuvane i b) izgubljene energije i c)  $\tan \delta$  u funkciji ugaone brzine za referentni hidrogel (■) PMAA/O i kompozite (●) PMAA/15Z i (▲) PMAA/30Z.

Sa Slika 6.28. i 6.29. može da se konstatuje da kod svih hidrogelova sa porastom ugaone brzine moduli sačuvane i izgubljene energije rastu, dok  $\tan \delta$  pri nižim ugaonim brzinama blago raste, a zatim sa daljim povećanjem  $\omega$  značajno opada. Takođe, očigledno je da sa porastom koncentracije zeolita veličina oba modula, i sačuvane i izgubljene energije, raste, pri čemu dodatak obe vrste punila značajnije utiče na  $G'$  i  $G''$  pri nižim vrednostima frekvencije. Prema teoriji linearne viskoelastičnosti,  $G'$  i  $G''$  moduli homogenih polimernih sistema ponašaju se u skladu sa zakonom proporcije sa nagibima 2 i 1, redom, a linearna viskoelastičnost pri nižim frekvencijama, koje označavaju termalnu zonu, ukazuje na potpuno relaksirane polimerne lance. Referentni PMAA/O hidrogel ima tipičan terminalni režim u kom važi  $G' \sim \omega^2$  i  $G'' \sim \omega$ .

Ponašanje modula  $G'$  i  $G''$  kompozitnih sistema polimer/punilo odstupa od ovog modela. Sa porastom koncentracije punila iznad kritične koncentracije u sistemu poli(etar etar keton)/ugljenične nanotube (PEEK/CNTs) navedeno termičko ponašanje nestaje i sistem teži režimu platoa koji označava prelazak iz bliskog tečnom u blisko čvrstom viskoelastično ponašanje [286]. Iako kod kompozita PMAA/zeolit ni pri koncentraciji od 30 mas%  $G'$  nije potpuno u režimu platoa, tj.  $G'$  nije konstantno sa promenom  $\omega$  u celom opsegu, može da se primeti da se oblast platoa proširuje sa porastom koncentracije zeolita kao i da se manje menja sa porastom  $\omega$ . Ovakav uticaj povećanja koncentracije zeolita na  $G'$  ukazuje na povećanje elastičnog odgovora materijala, što se može pripisati smanjenju rastojanja između čestica čvrstog zeolita, formiranju mreže zeolita i dominaciji interakcija zeolit-zeolit nad interakcijama polimer-polimer usled veće koncentracije zeolita.

Sa porastom koncentracije zeolita vrednosti  $\tan\delta$  opadaju (u oblasti 0.1-5 rad s<sup>-1</sup>), dok se maksimum zavisnosti  $\tan\delta$  vs.  $\omega$  pomeraju ka većim frekvencijama. Ovo je još jedan pokazatelj veće mehaničke stabilnosti sintetisanih kompozita u odnosu na referentni hidrogel, iako je kod svih ispitivanih materijala  $\tan\delta > 1$ , što znači da je viskozni odgovor materijala veći od elastičnog, verovatno usled i dalje velikih ravnotežnih stepena bubrenja.

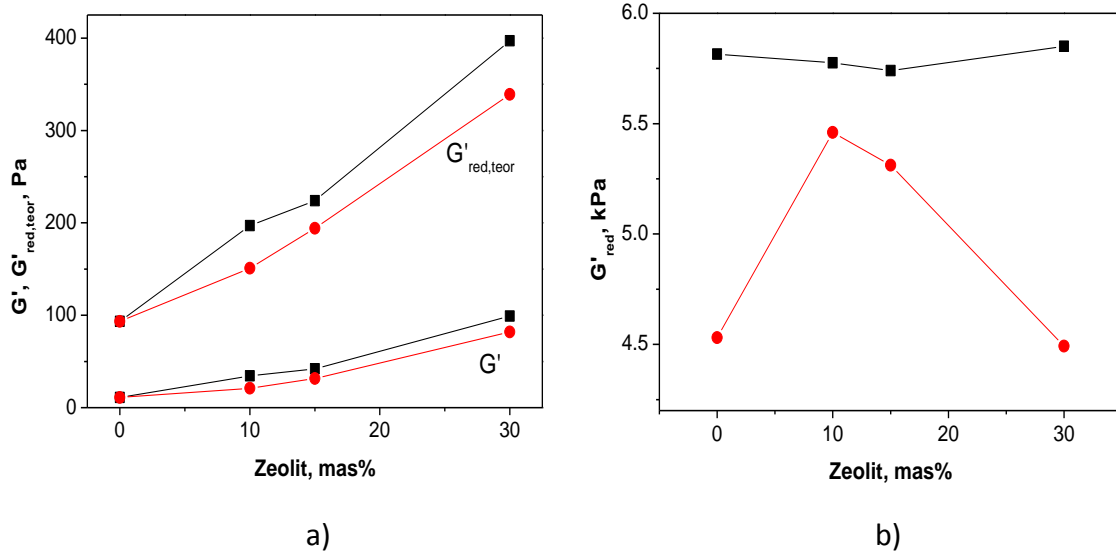
**Tabela 6.14.** Uticaj koncentracije zeolita A i ZSM-5 na  $G'$ ,  $G'_{red,teor}$ ,  $G'_{red}$ ,  $M_c$  i  $M_{c, teor}$  sintetisanih kompozita.

Kompozit	$G'_p$ Pa	$G'_{red}$ Pa, $a=0.98$	$M_c \times 10^{-5}$ $g\ mol^{-1}$	$G'_{red,teor}$ Pa, $a=1/3$	$M_{c,teor} \times 10^{-6}$ $g\ mol^{-1}$
PMAA/0	11.1	5815	2.97	93.4	18.5
PMAA/15A	42	5740	3.43	224	8.83
PMAA/30A	99.2	5850	3.50	397	5.17
PMAA/15Z	31.4	5312	3.60	194	8.83
PMAA/30Z	81.8	4492	4.50	339	5.17

Iz Tabele 6.14. se vidi da modul elastičnosti u oblasti platoa i teorijska vrednost redukovano modula rastu sa porastom koncentracija obe vrste zeolita, kao i da imaju veće vrednosti u slučaju kompozita PMAA/zeolit A. Vrednosti  $M_{c,teor}$  očekivano opadaju u istom smeru promene koncentracije zeolita, ali su im vrednosti nerealno velike za date sisteme i mogu da pruže informaciju samo o trendu promene, ali ne i o stvarnoj dužini lanaca između dve tačke umreženja.

Međusoban odnos veličina različitih modula sačuvane energije u funkciji koncentracije i vrste zeolita prikazan je na Slici 6.30. Očigledno je da inkorporiranje zeolita A u svim

koncentracijama u PMAA matricu više ojačava PMAA hidrogel, jer su odgovarajuće vrednosti za sve module sačuvane energije veće nego kod kompozita PMAA/zeolit ZSM-5.



**Slika 6.30.** a)  $G'$  i  $G'_{red,teor}$  i b)  $G'_{red}$  u funkciji koncentracije zeolita A (■) i ZSM-5 (●).

## Poglavlje VII

### 7. Sorpcija BY28 iz vodenih rastvora na PMAA hidrogelovima i kompozitima PMAA/zeolit

Na osnovu analize rezultata prikazanih u prethodnim poglavljima, u ovom delu rada je ispitana mogućnost primene PMAA hidrogelova i kompozita PMAA/zeolit za uklanjanje katjonske boje Basic Yellow 28 (BY28) sorpcijom iz vodenih rastvora. Ispitan je uticaj stepena neutralizacije monomera, prisustva, vrste i koncentracije zeolita u kompozitnim hidrogelovima, kao i eksperimentalnih uslova pri kojima se izvodi proces sorpcije, na uspešnost uklanjanja boje BY28. Za opis procesa sorpcije korišćeni su različiti modeli adsorpcionih izoterma, kao i kinetički modeli prikazani u Poglavljima 3.1. i 3.2.

#### 7.1. Sorpcija BY28 na PMAA hidrogelovima

U ovom poglavlju su PMAA hidrogelovi različitog stepena neutralizacije monomera (0 %ND kod PMAA/0N i 80 %ND kod PMAA/80N) primenjeni za uklanjanje boje Basic Yellow 28, sorpcijom iz vodenih rastvora. Ispitan je uticaj početne koncentracije boje, vrste i pH vrednosti medijuma, mase sorbenta i temperature na navedeni proces sorpcije. Nakon sorpcije eksperimentalni podaci su analizirani primenom različitih modela za opis kinetike sorpcije i adsorpcionih izoterma, a izvedeno je i karakterisanje korišćenih hidrogelova posle uklanjanja navedene boje.

##### 7.1.1. Uticaj eksperimentalnih uslova

Kako bi se ispitaio uticaj eksperimentalnih uslova na sorpciju boje BY28 na PMAA hidrogelovima, korišćenjem šaržne metode izvedeni su eksperimenti u kojima je varirana početna koncentracija boje (0.01, 0.02 i 0.05 mg dm<sup>-3</sup>), vrsta i pH vrednost rastvora (destilovana voda (pH6.8) i puferi pH vrednosti 4 i 9), masa sorbenta (0.02-0.08 g) i temperatura (8 °C, 20 °C i 40 °C). Uticaj navedenih parametara je analiziran preko procenta uklonjene boje. Dobijeni rezultati za uticaj promene C<sub>0</sub>, pH i T na procenat uklonjene boje su predstavljeni u Tabeli 7.1, dok je uticaj mase kserogela prikazan na Slici 7.1.



**Tabela 7.1.** Uticaj početne koncentracije boje, pH rastvora i temperature na sorpciju boje BY28 na PMAA hidrogelovima.

Hidrogel	Uklonjena boja, %								
	Početna koncentracija boje <sup>*</sup> , g dm <sup>-3</sup>			pH rastvora <sup>**</sup>			Temperatura <sup>***</sup> , °C		
	0.01	0.02	0.05	4	6.8	9	8	20	40
PMAA/ON	76	60	53	28	60	7.7	34	60	67
PMAA/80N	71	72	62	14	72	4.7	58	72	90

<sup>\*</sup> m<sub>s</sub>=0.04 g, pH= 6.8, t= 48 h, T=20 °C,

<sup>\*\*</sup> C<sub>0</sub>=0.02 g dm<sup>-3</sup>, m<sub>s</sub>=0.04 g, t= 48 h, T=20 °C,

<sup>\*\*\*</sup> C<sub>0</sub>=0.02 g dm<sup>-3</sup>, pH= 6.8, m<sub>s</sub>=0.04 g, t= 48 h.

Iz prikazanog se lako zaključuje da eksperimentalni uslovi pri kojima se izvodi sorpcija imaju značajan uticaj na sorpciju BY28 iz vodenih rastvora kako na PMAA/ON tako i na PMAA/80N hidrogelu. Takođe je očigledno da neutralizacija PMAA hidrogela menja njegove sorpcione karakteristike.

Povećanje početne koncentracije boje u ispitivanom opsegu vodi smanjenju sorpcije BY28 na PMAA hidrogelovima, i to za više od 30% u slučaju PMAA/ON hidrogela, odnosno oko 14% u slučaju PMAA/80N hidrogela. Prvi hidrogel se pokazao kao osetljiviji prema BY28 pri nižim koncentracijama, dok je suprotno pri njenim višim koncentracijama, gde je bolje uklanjanje ostvareno primenom PMAA/80N hidrogela.

Imajući u vidu da su PMAA hidrogelovi, kao i boja BY28, po prirodi jonski, očekivano je da pH rastvora ima značajan uticaj na površinske promene sorbenta, stepen jonizacije prisutnih funkcionalnih grupa, i kao posledicu toga i na sam proces sorpcije [206]. Pored toga, promena pH medijuma se reflektuje i na vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja, a time i na širenje polimerne mreže. Da bi se utvrdilo u kojoj meri pH ispitivanih medijuma utiče na bubrenje, određene su vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja u korišćenim puferima i prikazane su u Tabeli 7.2.

**Tabela 7.2.** Uticaj vrste i pH medijuma na ravnotežni stepen bubrenja PMAA hidrogelova korišćenih za uklanjanje BY28.

Hidrogel	SD <sub>eq</sub>		
	Destilovana voda (pH6.8)	Puferi	
		pH4	pH9
PMAA/ON	27	2.0	82.4
PMAA/80N	420	5.0	114

Evidentno je da neutralizacija MAA pokazuje jak uticaj na  $SD_{eq}$  PMAA hidrogelova. U slučaju PMAA/ON hidrogela povećanja pH vrednosti medijuma iz kiselih 4, preko 6.8, do baznih 9, dovodi do značajnog povećanja vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja zbog povećane jonizacije karboksilnih grupa. Uticaj vrste i pH vrednosti medijuma na  $SD_{eq}$  PMAA/80N hidrogela je prilično složen sa najvećim  $SD_{eq}$  u destilovanoj vodi. Ponašanje PMAA/80N hidrogela može da se pripíše konkurentnoj sorpciji molekula vode i katjona iz pufera, koji zbog većih dimenzija predstavljaju prepreku daljem upijanju vode. Poređenjem  $SD_{eq}$  PMAA/ON i PMAA/80N hidrogelova u određenom medijumu, može se videti da u svim upotrebljenim rastvorima PMAA/80N hidrogel dostiže značajno veće  $SD_{eq}$  vrednosti.

Kao što je prikazano u Tabeli 7.1., najveći procenat uklonjene boje na ispitivanih sorbentima, javlja se u neutralnoj sredini, odnosno destilovanoj vodi, gde oba hidrogela dosta bubre u prisustvu BY28, što molekulima boje omogućava lakši pristup aktivnim centrima. Pored toga, u pH6.8, koje je iznad vrednosti  $pK_a$  poli(metakrilne kiseline), negativno naelektrisane  $-COO^-$  grupe su slobodne da ostvare elektrostatičke interakcije sa katjonima boje. Postoji još nekoliko razloga koji mogu da se pripišu ovom ponašanju. Na pH4, postoji vrlo slaba disocijacija  $-COOH$  grupa PMAA/ON hidrogela, što ukazuje na mogućnost formiranja uglavnom vodoničnih veza sa BY28, kao i takmičenje između  $H^+$  jona i drugih pozitivnih jona prisutnih u acetatnom puferu, i BY28 katjona za ista sorpciona mesta, što za rezultat ima značajan pad u procentu uklonjene boje. Isto važi i za PMAA/80 hidrogel, osim što prisustvo  $COO^-$  grupa, usled neutralizacije MAA, smanjuje mogućnost formiranja vodoničnih veza sa BY28, i što su prisutni  $Na^+$  joni takođe uključeni u nadmetanje za zauzimanje aktivnih mesta, smanjujući mogućnost formiranja elektrostatičkih interakcija između  $COO^-$  i BY28 katjona. Iako je u Tris-HCl puferu  $SD_{eq}$  PMAA/ON hidrogela najviši i  $SD_{eq}$  PMAA/80N nije tako nizak, u tom medijumu je uklanjanje boje beznačajno, verovatno zbog takmičenja između Tris i BY28 katjona za ista sorpciona mesta.

Temperatura je još jedan eksperimentalni parameter koji je pokazao značajan uticaj na sorpciju BY28 iz vodenih rastvora na PMAA hidrogelovima. Porast temperature od 8 °C do 40 °C vodi porastu procenta uklonjene boje za oko 100% u slučaju PMAA/ON hidrogela i oko 55% u slučaju PMAA/80N hidrogela, dostižući maksimalnu vrednost od 90% uklonjene boje na PMAA/80N hidrogelu na 40 °C. Dobijeni rezultati ukazuju da je ispitivani proces sorpcije po prirodi endoterman i omogućavaju određivanje osnovnih termodinamičkih parametara, promenu entalpije ( $\Delta H$ ), promenu entropije ( $\Delta S$ ) i promenu slobodne Gibsove energije ( $\Delta G$ ), upotrebom sledećih jednačina:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (111)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (112)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \quad (113)$$

$$K_d = \frac{C_s}{C_e} \quad (114)$$

gde je  $C_s$  ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) masa uklonjene boje po  $\text{dm}^{-3}$  rastvora u ravnoteži i  $K_d$  koeficijent raspodele koji predstavlja meru sposobnosti sorbenta da zadrži molekule boje [220].

Iz dijagrama zavisnosti  $\ln K_d$  vs.  $1/T$ , određene su vrednosti  $\Delta H$  i  $\Delta S$  koje su zatim iskorišćene za izračunavanje  $\Delta G$  prema jednačini (111). Dobijene vrednosti termodinamičkih parametara date su u Tabeli 7.3.

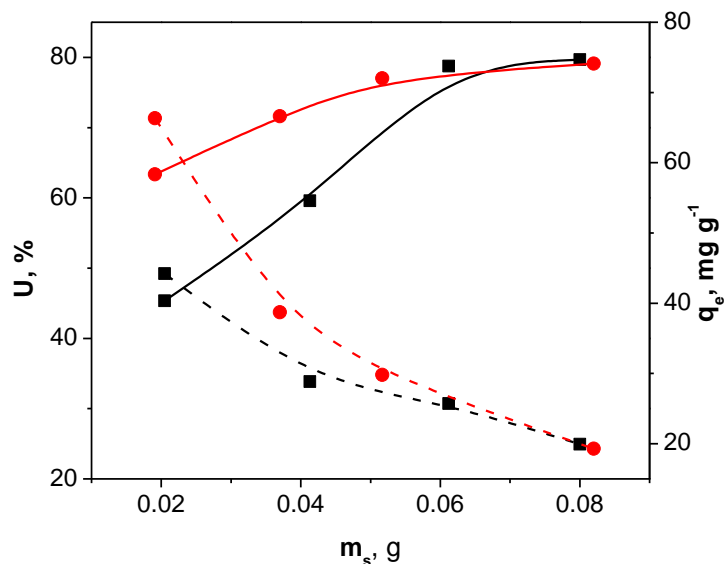
**Tabela 7.3.** Termodinamički parametri sorpcije BY28 na PMAA hidrogelovima ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $\text{pH}=6.8$ ,  $m_s=0.04 \text{ g}$ ,  $t=48 \text{ h}$ ).

Hidrogel	$\Delta H$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S$ $\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta G, \text{kJ mol}^{-1}$		
			8 °C	20 °C	40 °C
PMAA/ON	29.9	0.103	0.96	-0.28	-2.34
PMAA/80N	42.8	0.155	-0.80	-2.66	-5.76

Pozitivne vrednosti promene entalpije potvrđuju da je 153un a153a sorpcije boje BY28, na oba PMAA hidrogela, endoterman.  $\Delta H$  se odnosi na različite interakcije koje se uspostavljaju između hidrogela i uklonjene boje, tako da na osnovu njene vrednosti može da se zaključi da li je reč o fizisorpciji ( $\Delta H < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ili hemisorpciji ( $80 < \Delta H < 200 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [287]. Prema rezultatima prikazanim u Tabeli 7.3, promene entalpije sorpcije BY28 na oba hidrogela su veće od  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ali manje od  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ , što ukazuje na doprinos oba tipa procesa. U slučaju PMAA/ON hidrogela fizisorpcija je dominantna, dok su u slučaju PMAA/80N hidrogela, jednako prisutne obe, i fizisorpcija i hemisorpcija, što je posledica značajno veće koncentracije  $\text{COO}^-$  grupa u neutralizovanom hidrogelu 153un a153a i veće mogućnosti za uspostavljanje jonskih interakcija sa BY28 katjonima. Vrednosti  $\Delta G$  rastu sa porastom temperature i negativne su što pokazuje da su ispitivani procesi sorpcije spontani, osim sorpcije na PMAA/ON hidrogelu na 8 °C.

Ispitivanje uticaja mase sorbenta na efikasnost uklanjanja BY28 (Slika 7.1.), pokazalo je da porast mase kserogela od 0.020 g do 0.080 g izaziva porast procenta uklonjene boje od 45.3 % do 79.7 % i od 63.3 % do 79.1 % za PMAA/ON i PMAA/80N

hidrogelove, redom. Na Slici 7.1. može da se uoči da procenat uklonjene boje prvo linearno raste sa porastom mase kserogela, a zatim taj rast usporava, da bi dostigao maksimalnu vrednost koja odgovara ravnoteži između koncentracije boje uklonjene na hidrogelovima i rastvorene u 154un [288].



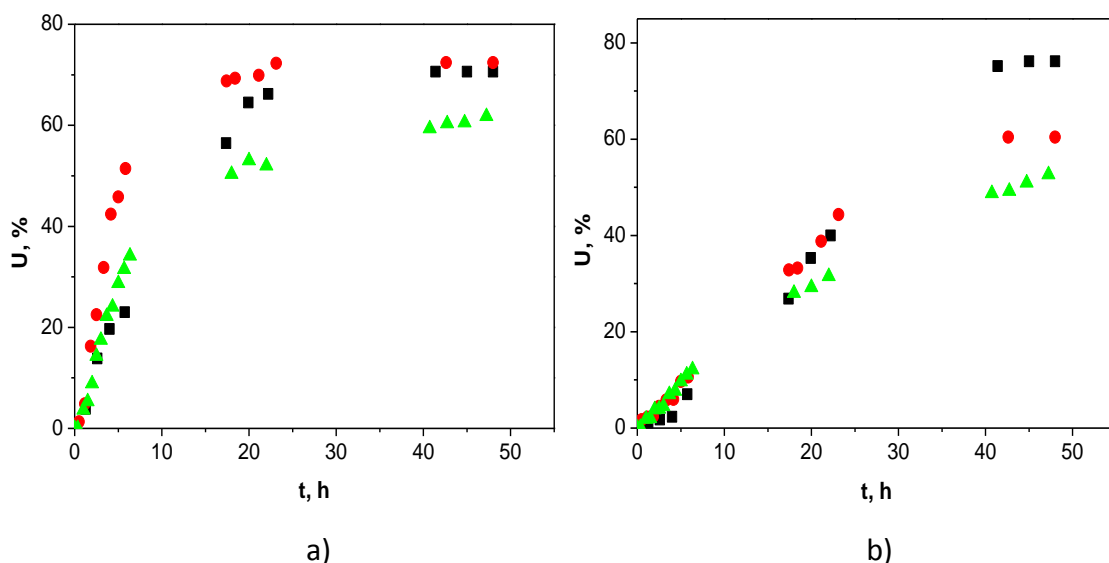
**Slika 7.1.** Uticaj mase sorbenta na uklanjanje BY28 iz vodenih rastvora na ■) PMAA/ON i ●) PMAA/80N hidrogelovima, u vidu procenta uklonjene boje  $U$  (linije) i ravnotežnog sorpcionog kapaciteta  $q_e$  (isprekidane linije) ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $pH=6.8$ ,  $t=48 \text{ h}$ ,  $T=20 \text{ °C}$ ).

Iako se uklanjanje BY28 povećava sa povećanjem mase hidrogelova usled veće koncentracije aktivnih mesta, kapacitet sorpcije je smanjen sa  $44.2 \text{ mg g}^{-1}$  na  $19.9 \text{ mg g}^{-1}$  za PMAA/ON hidrogel 154un  $66.3 \text{ mg g}^{-1}$  na  $19.3 \text{ mg g}^{-1}$  za PMAA/80N hidrogel. Znajući da je masa korišćenih kserogelova povećana, dok je istovremeno početna koncentracija boje konstanta, ovaj rezultat je očekivan i u skladu je sa podacima iz literature za mnoge druge sorpcione sisteme [289]. Takođe je interesantno da se primeti da pri manjim masama sorbenta, PMAA/80N hidrogel pokazuje mnogo bolje mogućnosti u vidu znatno većeg procenta uklonjene boje.

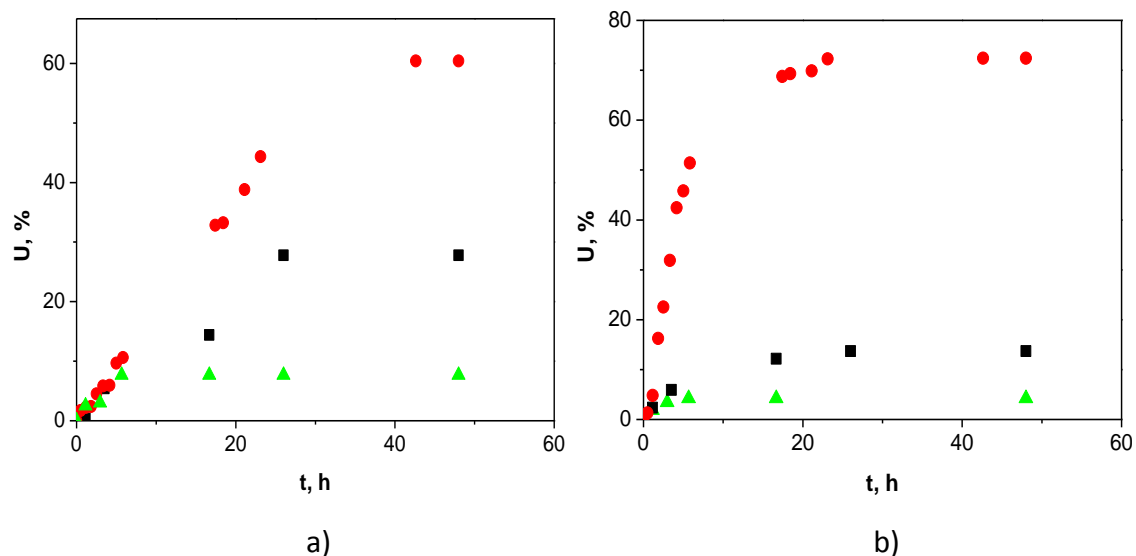
Nakon analize rezultata prikazanih u ovom poglavlju za dalji rad je odabrana destilovana voda kao medijum za odvijanje procesa sorpcije, početna koncentracija boje BY28 od  $0.02 \text{ g dm}^{-3}$ , masa sorbenta od 0.04 g i 154un a154ature od  $20 \text{ °C}$ .

### 7.1.2. Kinetika sorpcije

Kinetičke krive procesa sorpcije, tj. krive koje prikazuju promenu količine sorbovane (ili uklonjene) boje BY28 iz vodenih rastvora na PMAA hidrogelovima, izražene putem procenta uklonjene boje, sa vremenom, a u zavisnosti od početne koncentracije boje i pH vrednosti rastvora, prikazane su na Slikama 7.2. i 7.3., redom.



**Slika 7.2.** Kinetičke krive sorpcije BY28 na a) PMAA/ON i b) PMAA/80N hidrogelovima, pri početnim koncentracijama boje od: ■)  $0.01 \text{ g dm}^{-3}$ , ●)  $0.02 \text{ g dm}^{-3}$  i ▲)  $0.05 \text{ g dm}^{-3}$  ( $m_s=0.04 \text{ g}$ ,  $\text{pH}=6.8$ ,  $t=48 \text{ h}$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Slika 7.3.** Kinetičke krive sorpcije BY28 na a) PMAA/ON i b) PMAA/80N hidrogelovima, u rastvorima pH vrednosti: ■) 4, ●) 6.8 i ▲) 9 ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $m_s=0.04 \text{ g}$ ,  $t=48 \text{ h}$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Evidentno je da ispitivani eksperimentalni uslovi imaju jak uticaj na predstavljene kinetičke krive, ali i da na svima njima mogu da se razlikuju tri karakteristična oblika promene procenta uklonjene boje sa vremenom: linearan, nelinearan i oblast platoa. Nagib linearnog dela predstavlja početnu brzinu sorpcije, i generalno je veći za PMAA/80N hidrogel što ukazuje na veću brzinu sorpcije. Ravnoteža pri uklanjanju boje u slučaju kada je PMAA/80N hidrogel korišćen kao sorbent, postignuta je u roku od 24 časa, što je oko dva puta brže u odnosu na PMAA/0N hidrogel.

Kako bi se pronašao kinetički model koji bi najbolje opisao mehanizam sorpcije, dobijeni eksperimentalni podaci su dalje analizirani korišćenjem Lagergren-ovog kinetičkog modela pseudo-prvog reda, Ho-ovog kinetičkog modela pseudo-drugog reda, Elovich-evog kinetičkog modela, modela unutarčestične difuzije i Bangham-ovog modela, kao i grupe modela za opis kinetike reakcija u čvrstom stanju, datih u Tabeli 1.2.

Kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda prvi su primenjeni i njihovi karakteristični parametri su izračunati iz nagiba i odsečka zavisnosti  $\log(q_e - q_t)$  vs.  $t$  i  $\frac{t}{q_t}$  vs.  $t$ , redom. Dobijene vrednosti maksimalnih sorpcionih kapaciteta  $q_{e,cal}$  i odgovarajućih konstanti brzine  $k_f$  i  $k_s$ , kao i koeficijenta korelacije,  $R^2$ , prikazane su u Tabeli 7.4.

**Tabela 7.4.** Maksimalni sorpcioni kapacitet  $q_{e,exp}$  i parametri kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda u zavisnosti od početne koncentracije boje i pH rastvora.

Hidrogel	Početna koncentracija BY28*, $g\ dm^{-3}$	$q_{e,exp}$ $mg\ g^{-1}$	Pseudo-prvi red			Pseudo-drugi red		
			$q_{e,cal}$ $mg\ g^{-1}$	$k_f$ $h^{-1}$	$R^2$	$q_{e,cal}$ $mg\ g^{-1}$	$k_s$ $h^{-1}$	$R^2$
PMAA/0N	0.01	19.0	20.0	0.033	0.966	/	/	/
	0.02	30.2	32.0	0.050	0.973	/	/	/
	0.05	65.8	76.0	0.068	0.956	177	7.2E-5	0.760
PMAA/80N	0.01	30.2	20.4	0.122	0.966	26.3	1.9E-3	0.888
	0.02	36.2	35.2	0.166	0.988	54.6	1.3E-3	0.580
	0.05	77.2	70.8	0.084	0.990	98	8.4E-4	0.950
<b>pH rastvora**</b>								
PMAA/0N	4	13.9	13.8	0.044	0.978	/	/	/
	6.8	30.2	32.0	0.050	0.973	/	/	/
	9	3.8	3.5	0.16	0.610	/	/	/
PMAA/80N	4	6.9	6.5	0.128	0.997	7.7	0.033	0.939
	6.8	36.2	35.2	0.166	0.988	54.6	1.3E-3	0.580
	9	2.1	2.1	0.571	0.997	3.04	0.134	0.992

\*  $m_s=0.04\ g$ , pH=6.8, t=48 h, T=20 °C

\*\*  $C_0=0.02\ g\ dm^{-3}$ ,  $m_s=0.04\ g$ , t=48 h, T=20 °C

Iz prikazanih rezultata se vidi da kinetički model pseudo-prvog reda mnogo bolje odgovara eksperimentalnim podacima nego model pseudo-drugog reda u slučaju obe vrste hidrogelova i pri svim početnim koncentracijama boje i pH vrednostima rastvora. U slučaju primene modela pseudo-drugog reda na podatke za sorpciju BY28 na PMAA/ON hidrogelu dobijaju se negativne vrednosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta što jasno ukazuje na nemogućnost primene ovog modela za opis datog procesa sorpcije. Ispitivani eksperimentalni uslovi pokazuju značajan uticaj na vrednosti konstante brzine sorpcije,  $k_f$ , koja raste sa porastom i početne koncentracije boje i pH vrednosti rastvora. Navedeni rezultat dokazuje da početna koncentracija boje BY28 predstavlja veoma važnu pokretačku silu za prevazilaženje otpora transportu mase [236] i ukazuje da vrlo mali stepeni bubrenja u baznom puferu omogućavaju najbržu, ali uglavnom površinsku sorpciju. Takođe se primećuje da su vrednosti  $k_f$  za procese sorpcije BY28 na PMAA/80N hidrogelu 3-4 puta veće u odnosu na vrednosti  $k_f$  za procese sorpcije u kojima je PMAA/ON hidrogel korišćen kao sorbent. Poređenjem vrednosti maksimalnih sorpcionih kapaciteta određenih eksperimentalno i korišćenjem modela pseudo-prvog reda, može da se zaključi da su one vrlo bliske čime se potvrđuje dobar izbor modela.

Radi ispitivanja mehanizma procesa sorpcije BY28 na PMAA hidrogelovima eksperimentalno dobijeni podaci su takođe analizirani primenom Jelovič-evog, Bangham-ovog i modela unutarčestične difuzije (Tabela 7.5.).

Jelovič-ev model je u dobroj korelaciji samo sa podacima za procese sorpcije BY28 na PMAA/80N hidrogelu, ukazujući da su ti sorpcioni sistemi kontrolisani procesom hemisorpcije, odnosno da se u tim slučajevima najverovatnije odvija proces jonske izmene [290]. Parametri  $\alpha$  i  $\beta$  koji označavaju početnu brzinu sorpcije, odnosno stepen pokrivenosti sorbenta, potvrđuju da brzina sorpcije raste sa porastom početne koncentracije boje, kao i da je veća osetljivost ovog hidrogela prema BY28 pri njenim nižim koncentracijama, jer pri povećanju  $C_{0,BY28}$ , parametar  $\beta$  opada. Prihvatljive vrednosti koeficijenata korelacije za Bangham-ov i model unutarčestične difuzije, dozvoljavaju da se i oni uključe u analizu mehanizma procesa sorpcije. Kako su odgovarajuće zavisnosti  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$  i  $\log\left(\log\left(\frac{C_0}{C_0-C_s}\right)\right)$  vs.  $\log t$ , koje odgovaraju ovim modelima, mono-linearne i ne prolaze kroz koordinatni početak, unutarčestična difuzija tj. difuzija kroz pore sorbenta je jedan od procesa koji kontrolišu brzinu sorpcije ali ne i jedini i dominantan. Kao i u slučaju drugih konstanti brzina i difuzione konstante brzine,  $k_{id}$ , rastu sa porastom početne koncentracije boje, dok je uticaj promene pH na njihove vrednosti kompleksan.

**Tabela 7.5.** Parametri Jelovič-evog, Bangham-ovog i unutarčestičnog difuzionog kinetičkog modela u zavisnosti od početne koncentracije boje i pH rastvora.

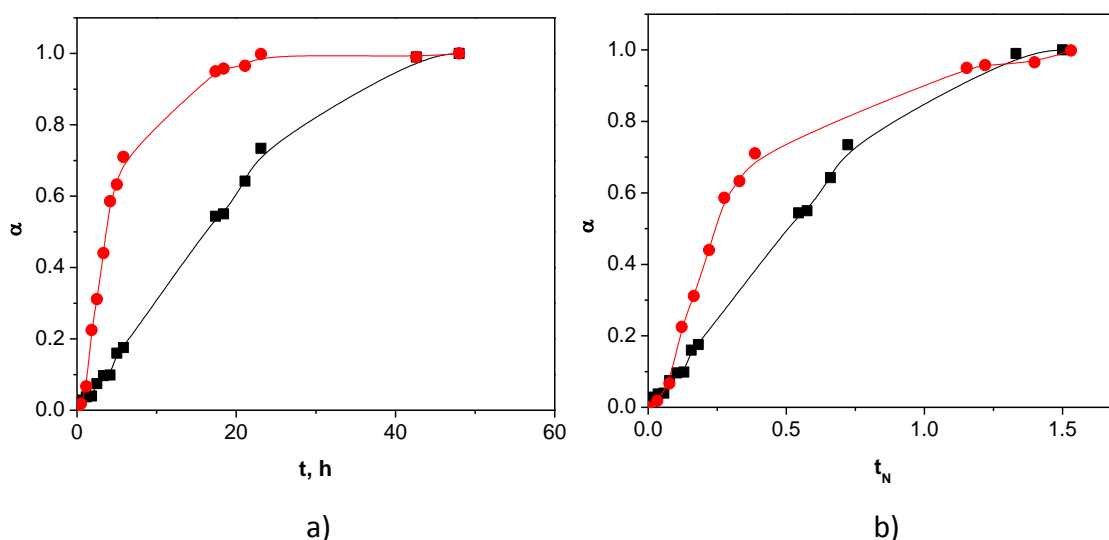
Hidrogel	Početna koncentracija BY28, $g\ dm^{-3}$	Jelovič-ev model			Bangham-ov model			Unutarčestični difuzioni model		
		$\alpha$ $mg\ g^{-1}h^{-1}$	$\beta$ $g\ mg^{-1}$	$R^2$	$k_0$ $g$	$\alpha$	$R^2$	$k_{id}$ $mg\ g^{-1}h^{-0.5}$	$   $ $mg\ g^{-1}$	$R^2$
PMAA/ON	0.01	2.2	0.18	0.837	0.0013	1.46	0.981	3.2	4.1	0.927
	0.02	4.9	0.15	0.821	0.005	1.0	0.966	5.1	4.8	0.952
	0.05	11.4	0.065	0.858	0.0045	0.98	0.991	10.7	9.7	0.983
PMAA/80N	0.01	4.1	0.19	0.959	0.013	0.89	0.937	2.9	0.4	0.915
	0.02	16.2	0.10	0.951	0.018	0.98	0.838	6.9	1.8	0.850
	0.05	25.4	0.054	0.965	0.017	0.75	0.892	12.2	1.1	0.927
<b>pH rastvora</b>										
PMAA/ON	4	2.8	0.26	0.806	0.0013	1.30	0.886	2.6	1.5	0.879
	6.8	4.9	0.15	0.821	0.005	1.0	0.966	5.1	4.8	0.952
	9	2.4	0.67	0.462	0.005	0.67	0.573	1.5	0.25	0.803
PMAA/80N	4	2.9	0.54	0.997	0.006	0.58	0.960	1.4	0.09	0.983
	6.8	16.2	0.10	0.951	0.018	0.98	0.838	6.9	1.8	0.850
	9	2.4	1.37	0.988	0.0045	0.52	0.946	0.9	0.01	0.985

\*  $m_s=0.04\ g$ ,  $pH=6.8$ ,  $t=48\ h$ ,  $T=20\ ^\circ C$

\*\*  $C_0=0.02\ g\ dm^{-3}$ ,  $m_s=0.04\ g$ ,  $t=48\ h$ ,  $T=20\ ^\circ C$



S ciljem da se na eksperimentalne podatke primeni set modela koji se koriste za opis kinetika reakcija čvrstog stanja, prema metodi normalizovanog vremena, kinetičke sorpcione izoterme dobijene pri početnoj koncentraciji boje u destilovanoj vodi od  $0.02 \text{ g dm}^{-3}$  su prvo transformisane u zavisnost  $\alpha$  vs.  $t$ , a zatim i  $\alpha$  vs.  $t_N$  (Slika 7.4.).



**Slika 7.4.** a) Eksperimentalne i b) normalizovane krive konverzije za sorpciju BY28 na  $\blacksquare$ ) PMAA/0N i  $\bullet$ ) PMAA/80N hidrogelovima ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $m_s=0.04 \text{ g}$ ,  $\text{pH}=6.8$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Poređenjem oblika dobijenih normalizovanih kinetičkih krivih sa master krivim predloženih modela (Slika 1.4.) može da se konstatuje da postoji sličnost sa modelima takozvanih usporavajućih procesa: modelima kontrolisanim promenama na granici faza (R1, R2, R3) i modelom reakcije prvog reda (F1) [251]. Koeficijent korelacije  $R^2$  i suma kvadrata devijacije  $\sigma$  su izračunati za date modele i dobijene vrednosti su prikazane u Tabeli 7.6.

**Table 7.6.** Konstanta brzine modela ( $k$ ),  $R^2$ ,  $\sigma$  i oblast primenljivosti R1, R2, R3 i F1 modela; eksperimentalni uslovi:  $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $m_s=0.04 \text{ g}$ ,  $t= 0-48 \text{ h}$ ,  $\text{pH}=6.8$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Modeli	PMAA/0				PMAA/80			
	$k, \text{h}^{-1}$	$\Delta\alpha$	$R^2$	$\sigma$	$k, \text{h}^{-1}$	$\Delta\alpha$	$R^2$	$\sigma$
R1/F0	0.031	0.80	0.999	0.018	0.127	0.75	0.991	0.562
R2	0.019	0.75	0.996	0.028	0.078	0.90	0.993	0.236
R3	0.014	0.75	0.993	0.065	0.056	0.90	0.993	0.156
F1	0.048	0.75	0.987	0.192	0.224	0.75	0.988	0.049

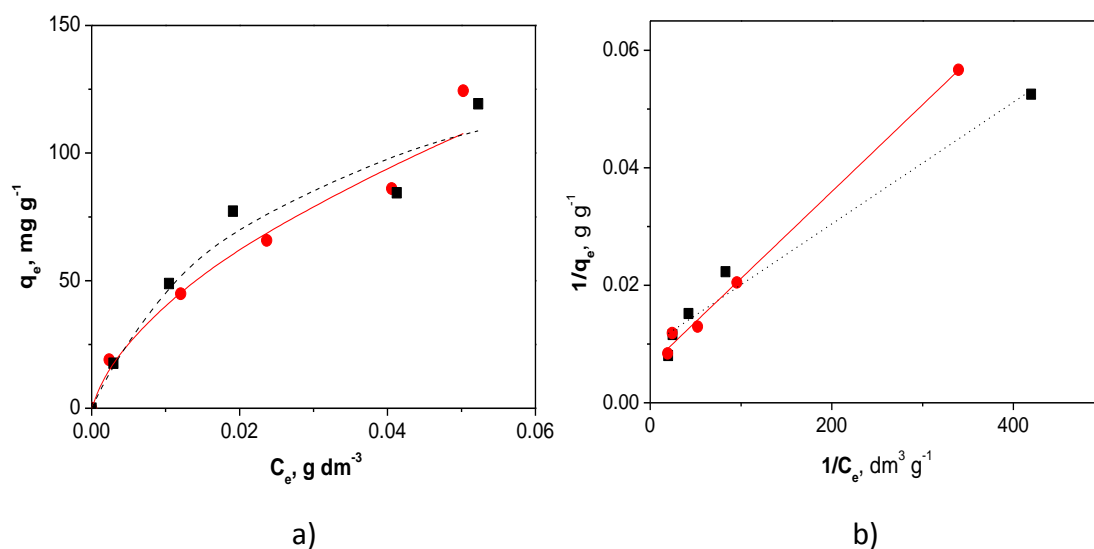
Najveće vrednosti koeficijenta korelacije su dobijene za R modele, tj. modele kontrolisane promenama na granici faza. Ovaj rezultat ukazuje da je brzina sorpcije BY28 na hidrogelovima na bazi PMAA određena brzinom pomeranja graničnog sloja sorbovane boje koji je formiran na površinama zidova pora hidrogelova [291]. Na osnovu vrednosti konstanti brzine modela može da se konstatuje da je sorpcija na PMAA/80N hidrogelu mnogo brža, što je u skladu sa gore navedenim rezultatima.

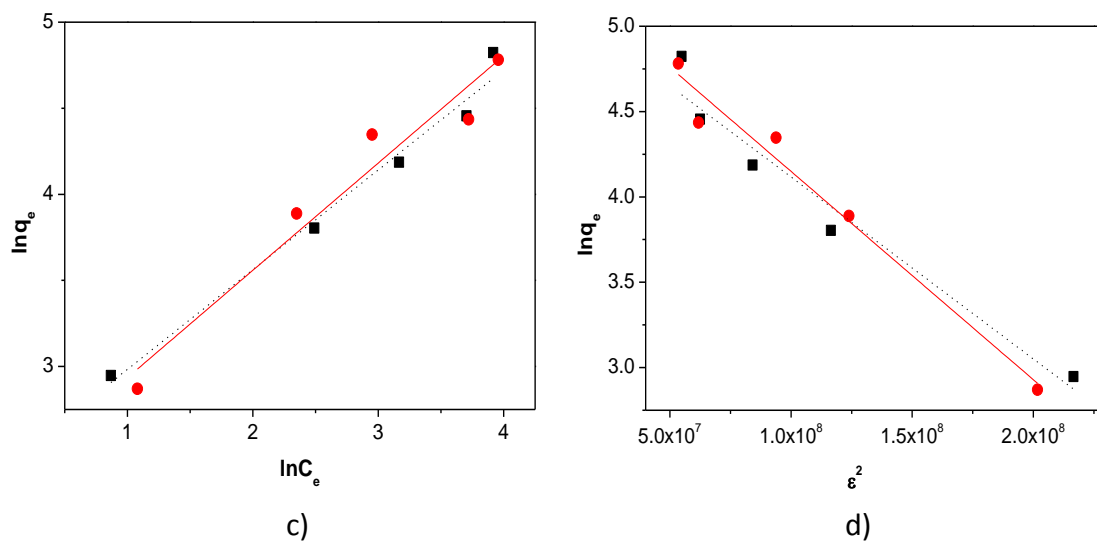
### 7.1.3. Adsorpcione izoterme

Eksperimentalne adsorpcione izoterme, dobijene za sorpciju BY28 iz vodenih rastvora na hidrogelovima na bazi poli(metakrilne kiseline), prikazane su na Slici 7.5.a).

Dobijeni eksperimentalni podaci su dalje korelisani sa linearnim formama tri modela adsorpcionih izotermi Langmuir-ovim, Freundlich-ovim i Dubinin-Raduškevič-evim, korišćenjem komercijalnog softverskog paketa Origin Microcal 8.0 (Slika 7.5. b), c) i d)).

Karakteristični parametri za sva tri modela su određeni i zajedno sa koeficijentima korelacije ( $R^2$ ) prikazani u Tabeli 7.7.





**Slika 7.5.** a) Eksperimentalne adsorpcione izoterme, b) Langmuir-ov, c) Freundlich-ov i d) Dubinin–Raduškevič-ev izotermni model za sorpciju BY28 na ■) PMAA/ON i ●)PMAA/80N hidrogelovima ( $C_0=0.01-0.1 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $m_s=0.04 \text{ g}$ ,  $t= 48 \text{ h}$ ,  $\text{pH}=6.8$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

**Tabela 7.7.** Langmuir-ovi, Freundlich-ovi i Dubinin–Raduškevič-evi karakteristični parametri i koeficijenti korelacije za sorpciju BY28 na PMAA hidrogelovima ( $C_0=0.01-0.1 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $m_s=0.04 \text{ g}$ ,  $t= 48 \text{ h}$ ,  $\text{pH}=6.8$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Hidrogel	Langmuir-ov model			
	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	$K_L, \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	$R_L$	$R^2$
PMAA/ON	102	93.8	0.35	0.967
PMAA/80N	157	43.1	0.54	0.995
Hidrogel	Freundlich-ov model			$R^2$
	$K_F, \text{mg}^{1-1/n} \text{dm}^{3/n} \text{g}^{-1}$	$n$		
PMAA/ON	11.1	1.7		0.976
PMAA/80N	10.1	1.6		0.938
Hidrogel	Dubinin-Raduškevič-ev model			
	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	$\beta \times 10^8$	$E, \text{kJ mol}^{-1}$	$R^2$
PMAA/ON	178	1.07	6.8	0.943
PMAA/80N	215	1.22	6.4	0.967

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 7.7., može da se zaključi da Freundlich-ov adsorpcioni model bolje koreliše sa ravnotežnim podacima za sorpciju BY28 na PMAA/ON hidrogelu, dok u slučaju sorpcije na PMAA/80N hidrogelu Langmuir-ov adsorpcioni model pokazuje bolje slaganje. Ovo ponovo ukazuje na veći doprinos hemisorpcije ukupnom procesu sorpcije BY28 na PMAA/80N hidrogelu, jer Langmuir-

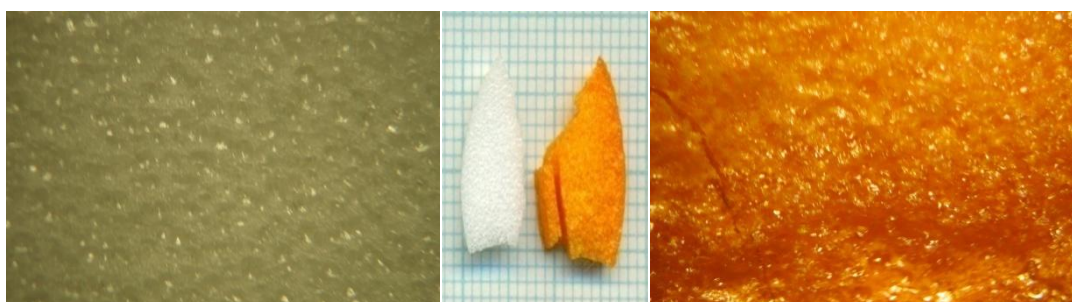
ov model kao i hemisorpcija pretpostavljaju formiranje monomolekulskog sloja. Langmuir-ov model daje veoma važan parametar,  $q_m$ , koji označava maksimalan adsorpcioni kapacitet koji odgovara potpunom pokrivanju sorbenta jednim slojem molekula sorbata. Vrednosti  $q_m$  dobijene u okviru ovog istraživanja su  $102 \text{ mg g}^{-1}$  i  $157 \text{ mg g}^{-1}$  za sorpciju na PMAA/0N i PMAA/80 hidrogelu, redom. Vrednosti separacionog faktora  $0 < R_L < 1$  i Freundlich-ovog eksponenta  $1/n < 1$  pokazuju da je proces sorpcije BY28 na ispitivanim hidrogelovima favorizovan.

Vrednosti sorpcionih kapaciteta dobijenih iz Dubinin-Raduškevič-eve jednačine su veće nego vrednosti  $q_m$  dobijeni primenom Langmuir-ovog modela, zato što D-R model u obzir uzima poroznu strukturu sorbenta. D-R model je veoma koristan za procenu srednje slobodne energije sorpcije po molekulu sorbata čije vrednosti u ovom slučaju,  $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ukazuju na fizičku sorpciju pre nego na jonsku izmenu ( $8 \text{ kJ mol}^{-1} < E < 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ili hemisorpciju ( $E > 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Navedeni rezultat nije u skladu sa termodinamičkim parametrima (Tabela 7.3.), posebno za sorpciju na PMAA/80N hidrogelu i trebalo bi da se uzme s rezervom jer su korelacioni koeficijenti za Dubinin-Raduškevič-evu jednačinu niži nego za preostala dva modela.

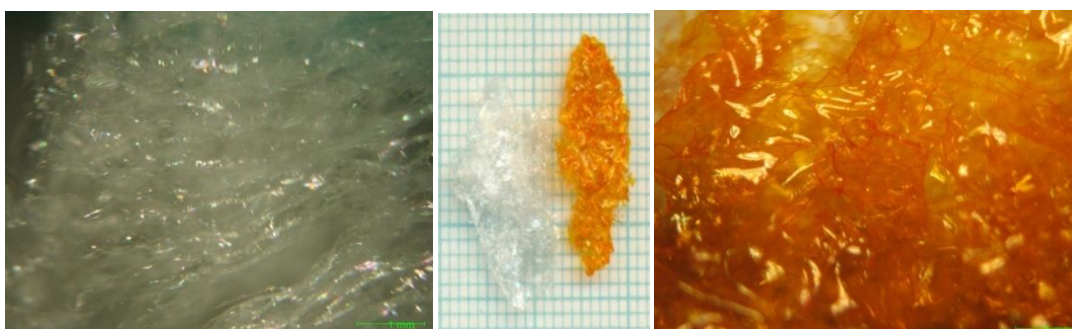
#### **7.1.4. Karakterisanje PMAA hidrogelova posle sorpcije boje BY28**

FTIR i SEM analiza hidrogelova nakon sorpcije BY28 su izvedene, ali uprkos očiglednoj obojenosti (Slika 7.6.), promene ni u FTIR spektrima ni na SEM mikrografima nisu primećene.

Nepromenjen FTIR spektar PMAA /0N hidrogela nakon sorpcije BY28 ukazuje da je dominantan tip vezivanja boje BY28 na ovaj hidrogel kroz fizičke interakcije, jer bi u suprotnom signal koji odgovara karboksilatnim  $\text{COO}^-$  anjonima mogao da se primeti. Raspoloživi FTIR podaci za PMAA/80N hidrogel, međutim, ne dozvoljavaju bilo kakav zaključak po ovom pitanju.



a)



b)

**Slika 7.6.** Optički mikrografi liofilizovanih a) PMAA/0N i b) PMAA/80N hidrogelova pre (levo) i posle (desno) sorpcije BY28 iz vodenog rastvora ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $m_s=0.04 \text{ g}$ ,  $t=48 \text{ h}$ ,  $\text{pH}=6.8$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

## 7.2. Sorpcija BY28 na PMAA/zeolit kompozitima

Kao što je pokazano u Poglavlju 6. inkorporiranje zeolita u polimernu PMAA matricu rezultiralo je dobijanjem materijala sa veoma različitim karakteristikama u odnosu na čiste PMAA hidrogelove. U ovom poglavlju su ispitane mogućnosti upotrebe PMAA/zeolit kompozita za uklanjanje boje BY28 iz vodenih rastvora pri različitim početnim koncentracijama boje, vrstama i pH vrednostima medijuma, masama sorbenta i temperaturama. Ispitan je uticaj vrste (zeolit A i zeolit ZSM-5) i koncentracije punila (0 mas%, 15 mas% i 30 mas%) na karakteristike sorbenata. Izvedeno je karakterisanje korišćenih materijala posle procesa sorpcije, kao i analiza kinetike i mogućnosti primene najpoznatijih modela adsorpcionih izoterma za opis sorpcije BY28 na datim hidrogelovima.

### 7.2.1. Uticaj eksperimentalnih uslova

Uticaj eksperimentalnih uslova na kojim se izvodi proces sorpcije na uklanjanje boje BY28 sorpcijom iz vodenih rastvora na PMAA/zeolit kompozitima je ispitan variranjem početne koncentracije boje, vrste i pH rastvora, mase sorbenta i temperature. Ovo je postignuto promenom jednog po jednog parametra uz istovremeno zadržavanje ostalih konstantnim.

U Tabeli 7.8. je predstavljen uticaj sastava PMAA/zeolit kompozita na vrednosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta ( $q_{e, \text{exp}}$ ) i procenta uklonjene boje (U), u zavisnosti od početne koncentracije boje BY28 u rastvoru, pH rastvora i temperature.

**Tabela 7.8.** Uticaj početne koncentracije boje BY28 u rastvoru, pH rastvora i temperature na sorpciju BY28 na PMAA/zeolit kompozitima i referentnom hidrogelu ( $m_s=0.04 \text{ g}$ ,  $t=48 \text{ h}$ )

Hidrogel	$q_{e, \text{exp}}, \text{ mg g}^{-1} (U, \%)$								
	Početna koncentracija boje, $\text{g dm}^{-3}$			pH			Temperatura, °C		
	0.01	0.02	0.05	4	6.8	9	8	20	40
PMAA/0	17.6 (71)	36.2 (72)	77.2 (62)	7.0 (14)	36.2 (72)	2.35 (4.7)	29 (58)	36.2 (72)	45 (90)
PMAA/15A	13.7 (55)	26.7 (53)	54.8 (44)	2.0 (4.0)	26.7 (53)	2.0 (4.0)	16.4 (33)	26.7 (53)	25.5 (51)
PMAA/30A	10.3 (41)	20.5 (41)	42.1 (34)	0.75 (1.5)	20.5 (41)	1.4 (2.8)	17.9 (36)	20.5 (41)	17.1 (34)
PMAA/15Z	16.8 (67)	33.7 (67)	69.8 (56)	7.25 (14.5)	33.7 (67)	2.5 (5.0)	25.5 (51)	33.7 (67)	34 (68)
PMAA/30Z	16.8 (67)	28.5 (57)	62.1 (50)	4.3 (8.6)	28.5 (57)	1.6 (3.2)	20.0 (40)	28.5 (57)	25.0 (50)
*Zeolit A	27.1 (54)								
Zeolit ZSM-5	28.4 (57)								

Kao što je prikazano u Tabeli 7.8., povećanje početne koncentracije BY28 dovodi do smanjenja procenta uklonjene boje, dok se istovremeno maksimalni sorpcioni kapaciteti povećavaju zbog konstantne mase sorbenta. Na osnovu datih

rezultata, može da se zaključi da svi testirani kompoziti, kao i referentni PMAA /0 hidrogel pokazuju veći sorpcioni potencijal za uklanjanje BY28 na nižim početnim koncentracijama, koje uglavnom odgovaraju realnim uslovima u otpadnim vodama. Takođe je evidentno da sa povećanjem koncentracije zeolita u kompozitima, maksimalni sorpcioni kapaciteti i procenti uklonjene boje opadaju, a u nekim slučajevima su dobijene ne samo niže vrednosti u odnosu na referentni hidrogel, već i u odnosu na čiste zeolite (Tabela 7.8.\*). Ovaj podatak ukazuje na prisustvo interakcija između zeolita i polimerne mreže, čime se blokiraju sorpcioni centri i zeolita i hidrogela.

U poglavlju 6.5. je pokazano da vrsta i pH vrednost rastvora značajno utiču na vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja ispitivanih kompozitnih hidrogelova, utičući na njihovu poroznost kao i na reaktivnost prisutnih hemijskih vrsta. Pored već ispitanih procesa bubrenja na pH4 i 6.8, za potrebe ovog dela istraživanja određeni su i ravnotežni stepeni bubrenja PMAA/zeolit kompozita u baznom Tris-HCl puferu pH vrednosti 9. Sve vrednosti  $SD_{eq}$  su sumirane u Tabeli 7.9.

**Tabela 7.9.** Uticaj vrste i pH medijuma na ravnotežni stepen bubrenja kompozita PMAA/zeolit i referentnog hidrogela

Hidrogel		PMAA/0	PMAA/15A	PMAA/30A	PMAA/15Z	PMAA/30Z
$SD_{eq}$	Destilovana voda (pH6.8)	420	90	41	149	42
	<i>Puferi</i>					
	pH4	5.9	1.6	1.2	3.4	2.1
	pH9	114	45.5	35.8	54.1	17.3

Očigledno je da u slabo kiseloj sredini svi hidrogelovi pokazuju zanemarljivo mali  $SD_{eq}$  jer su karboksilne grupe u velikoj meri protonovane, dok je u baznom medijumu bubrenje primetno, ali još uvek niže nego u destilovanoj vodi, verovatno zbog interakcije sa postojećim jonima u puferu.

Iz podataka datih u Tabeli 7.8. očigledno je da je sorpcija BY28 na svim ispitivanim kompozitnim hidrogelovima najviše favorizovana u neutralnoj sredini, odnosno destilovanoj vodi. Prisustvo zeolita ZSM-5 u koncentraciji od 15 mas% malo povećava mogućnost sorpcije BY28 iz oba pufera u odnosu na čist PMAA/0 hidrogel i kompozite sa zeolitom A, ali generalno, svi ispitivani materijali na datim uslovima pokazuju manji potencijal za uklanjanje BY28 sorpcijom iz razmatranih pufera nego u destilovanoj vodi. Ovo verovatno može da se pripiše smanjenju dostupnosti sorpcionih mesta u

hidrogelovima zbog slabog širenja mreže, kao i postojanju konkurencije između pozitivnih jona prisutnih u puferima i BY28 katjona za ista sorpciona mesta [292]. Takođe je značajno istaći da u prisustvu BY28 u Tris-HCl puferu svi hidrogelovi dostižu mnogo niže vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja od onih koji su prikazani u Tabeli 7.9., a posebno u odnosu na bubrenje u čistom Tris-HCl. Ovakvo ponašanje može da se pripíše istovremenom vezivanju katjona boje i molekula vode na PMAA i PMAA/zeolit hidrogelovima, što zbog velikih dimenzija BY28 čini katjone boje preprekom za dalje upijanje molekula medijuma. Ovaj fenomen je primećen i kod drugih vrsta hidrogelova i kompozita [293, 294].

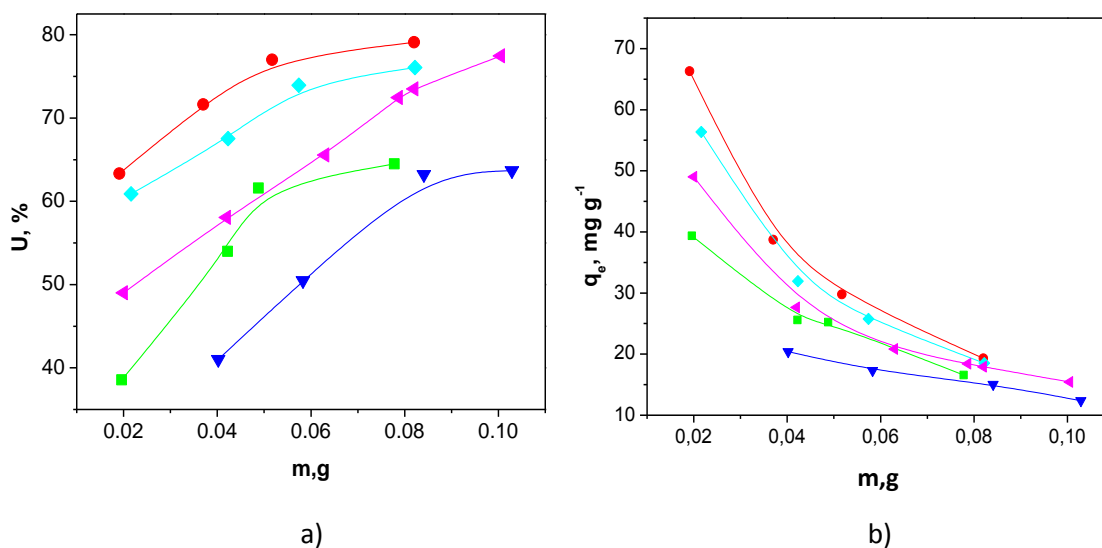
Tendencija opadanja procenta uklonjene boje sa porastom koncentracije zeolita u kompozitima zadržana je i ovde.

Rezultati prikazani u Tabeli 7.8. koji se odnose na uticaj temperature na sorpciju BY28, pokazuju da sa izuzetkom čistog PMAA/0 hidrogela, svi kompoziti imaju prilično kompleksnu promenu sorpcionih svojstva sa povećanjem temperature u ispitivanom opsegu. Povećanjem temperature od 8 °C do 20 °C, procenat uklonjene boje na svim hidrogelovima je porastao, najmanje 13.9% za PMAA/30A i najviše 60.6% za PMAA/15A, što ukazuje na endotermnu prirodu procesa sorpcije. Ipak, dalje povećanje temperature do 40 °C, neznatno menja sorpcione kapacitete obe vrste kompozita sa 15 mas% zeolita, dok u slučaju kompozita sa 30 mas% zeolita, čak smanjuje njihove vrednosti, ukazujući da je proces sorpcije po prirodi egzoterman. Primetno je da inkorporiranje zeolita utiče na mehanizam sorpcije u odnosu na čist PMAA/0 hidrogel.

Primenom dobro poznatih jednačina (111-114) koje povezuju termodinamičke parametre, promenu entalpije ( $\Delta H$ ), promenu entropije ( $\Delta S$ ) i promenu slobodne Gibbs-ove energije ( $\Delta G$ ), s jedne strane, i ravnotežne koncentracije boje u čvrstoj i tečnoj fazi, s druge strane, određene su vrednosti  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  i  $\Delta G$  na 20 °C za sorpciju na PMAA/0 hidrogelu i znose redom: 42.8 kJ mol<sup>-1</sup>, 0.155 kJ mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> i -2.66 kJ mol<sup>-1</sup>. Na osnovu dobijenih vrednosti može da se zaključi da je sorpcija BY28 iz vodenog rastvora na referentnom PMAA/0 hidrogelu spontan, endoterman proces i da se upotrebom ovog sorbenta najbolji rezultati uklanjanja postižu na najvišoj korišćenoj temperaturi.

Uticaj mase sorbenta na vrednosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta i procenat uklonjene boje prikazan je na Slici 7.7. Kao i za mnoge druge sorpcione sisteme povećanje mase sorbenta dovodi do povećanja količine uklonjene boje, dok istovremeno izaziva opadanje vrednosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta, za svih pet hidrogelova. Obe promene su prvo brze, a onda usporavaju, što ukazuje na blizinu uspostavljanja ravnoteže.





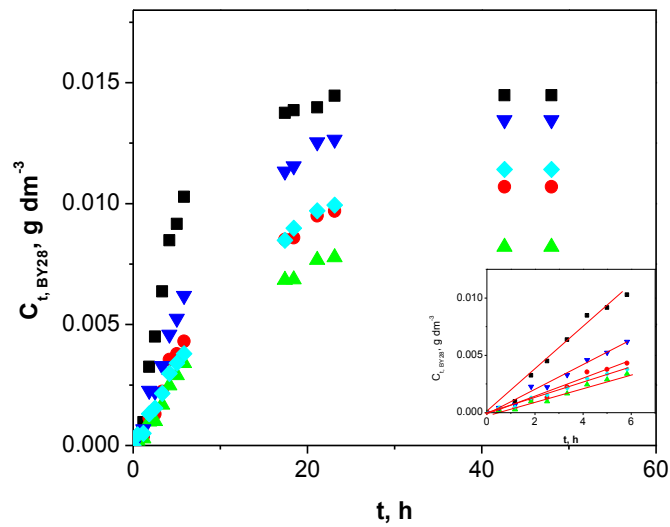
**Slika 7.7.** Uticaj mase sorbenta, (■) PMAA/0, (●) PMAA/15A, (▲) PMAA/30A, (▼) PMAA/15Z i (◆)PMAA/30Z hidrogela, na a) procenat uklonjene boje i b) maksimalan sorpcioni kapacitet ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $m=0.02-0.1 \text{ g}$ ,  $\text{pH}=6.8$ ,  $t=48 \text{ h}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ).

Nakon analize uticaja ispitanih eksperimentalnih uslova, za dalji rad je odabrana destilovana voda kao medijum za odvijanje procesa sorpcije, početna koncentracija boje BY28 od  $0.02 \text{ g dm}^{-3}$ , masa sorbenta od  $0.04 \text{ g}$  i temperatura od  $20^\circ\text{C}$ .

### 7.2.3. Kinetika sorpcije

Kinetičke krive sorpcije koje predstavljaju koncentraciju sorbovane boje u funkciji vremena date su na Slici 7.8.

Tri oblika promene koncentracije uklonjene boje s vremenom mogu da se primete: linearan, nelinearan i oblast platoa. Sa povećanjem koncentracije oba tipa zeolita, nagib linearne zavisnosti koja označava početnu brzinu sorpcije, se smanjuje, kao i maksimalna vrednost kapaciteta sorpcije.



**Slika 7.8.** Kinetičke krive sorpcije BY28 iz vodenih rastvora na (■) PMAA/0, (●) PMAA/15A, (▲) PMAA/30A, (▼) PMAA/15Z i (◆) PMAA/30Z hidrogelovima ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $m_s=0.04 \text{ g}$ ,  $\text{pH}=6.8$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ); mali dijagram: linearni deo prikazanih krivih.

Da bi se utvrdilo kako se odvija proces sorpcije BY28 na PMAA hidrogelu i kompozitima sa zeolitom, Lagergren-ov kinetički model pseudo-prvog reda, Ho-ov kinetički model pseudo-drugog reda i Jelovič-ev kinetički model su prvi primenjeni za analizu eksperimentalnih podataka.

Primenom linearnih oblika navedenih kinetičkih modela, određeni su odgovarajući parametri, kao i korelacioni koeficijenti,  $R^2$ , i zajedno sa eksperimentalnim vrednostima maksimalnih sorpcionih kapaciteta,  $q_{e, \text{exp}}$ , prikazani u Tabeli 7.10.

**Tabela 7.10.** Kinetički parametri modela pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Jelovič-evog modela za sorpciju BY28 na PMAA/0 hidrogelu i kompozitima i odgovarajući koeficijenti korelacije ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $m_s=0.04 \text{ g}$ ,  $\text{pH}=7$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ )

Model	Parametri	PMAA/0	PMAA/15A	PMAA/30A	PMAA/15Z	PMAA/30Z
	$q_{e, \text{exp}}, \text{ mg g}^{-1}$	36.20	26.75	20.53	33.66	28.52
Pseudo-prvog reda	$R^2$	0.988	0.991	0.976	0.988	0.994
	$k_f, \text{ h}^{-1}$	0.166	0.101	0.123	0.121	0.089
	$q_{e, \text{cal}}, \text{ mg g}^{-1}$	35.2	28.66	23.38	36.50	30.28
Pseudo-drugog reda	$R^2$	0.580			0.773	0.755
	$k_s, \text{ g mg}^{-1}\text{h}^{-1}$	$1.3 \times 10^{-3}$	/	/	$9.0 \times 10^{-4}$	$6.6 \times 10^{-4}$
	$h, \text{ mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$	3.88			2.75	1.83
	$q_{e, \text{cal}}, \text{ mg g}^{-1}$	54.6			55.40	52.47
Jelovič	$R^2$	0.951	0.935	0.924	0.940	0.913
	$\beta, \text{ g mg}^{-1}$	0.103	0.140	0.176	0.110	0.136
	$\alpha, \text{ mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$	16.18	6.91	5.46	9.94	6.97

Jasno je da od tri primenjena modela kinetički model pseudo-prvog reda ima najveće vrednosti koeficijenta korelacije  $R^2$  i stoga najbolje opisuje eksperimentalne podatke, dok je model pseudo-drugog reda potpuno neprimenljiv, posebno u slučaju PMAA/zeolit A kompozita. Dobro slaganje između eksperimentalno dobijenih i izračunatih vrednosti maksimalnih sorpcionih kapaciteta takođe ide u korist kinetičkog modela pseudo-prvog reda. Relativno dobra korelacija sa Elovich-evim modelom ukazuje da pored fizičke sorpcije, i hemisorpcija ima udeo u ukupnom mehanizmu sorpcije. Može da se zaključi da je umetanje zeolita uticalo na konstante brzine tako što je smanjilo njihove vrednosti.

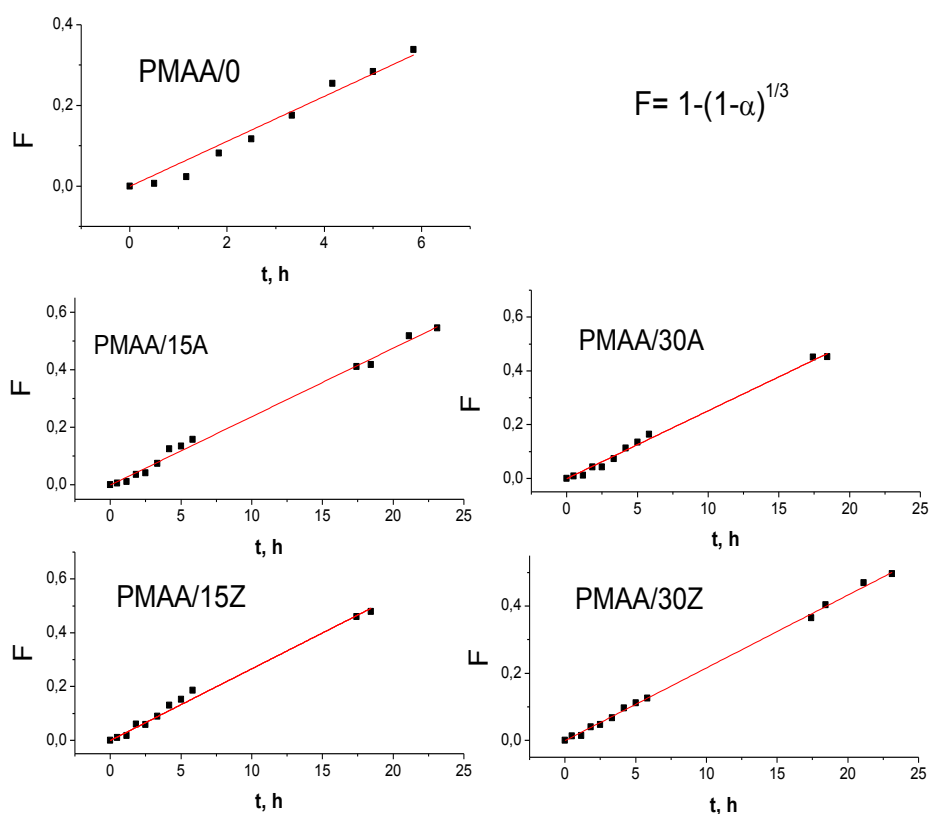
Proces sorpcije na poroznim materijalima uglavnom sastoji od četiri faze: (1) transporta molekula boje iz mase rastvora do graničnog sloja (difuzija u masi), (2) difuzije molekula boje kroz granični sloj (film) do spoljašnje površine sorbenta, (3) unutarčestične difuzije i (4) sorpcije molekula boje na aktivnim mestima u unutrašnjoj površini sorbenta. Prva i četvrta faza se smatraju brzim, pa transport kroz film ili pore sorbenta, ili kombinacija oba, obično predstavlja fazu koja kontroliše brzinu procesa sorpcije. Kako bi se identifikovao mehanizam difuzije i razjasnila uloga poroznosti sorbenta i formiranog filma molekula boje, eksperimentalni kinetički podaci su dalje analizirani primenom modela unutarčestične difuzije, Bangham-ovog modela i modela kontrolisanih promenama na granici faza [285]. Karakteristični parametri ovih modela kao i korelacioni koeficijenti prikazani su u Tabeli 7.11.

**Tabela 7.11.** Kinetički parametri i odgovarajući korelacioni koeficijenti modela unutarčestične difuzije, Bangham-ovog modela i modela kontrolisanih promenama na granici faza za sorpciju BY28 na PMAA/zeolit kompozitima ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $m_s=0.04 \text{ g}$ ,  $\text{pH}=6.8$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Model		Parametri	PMAA/0	PMAA/15A	PMAA/30A	PMAA/15Z	PMAA/30Z
Bangham		$R^2$	0.838	0.942	0.942	0.952	0.972
		$k_0, \text{g}$	0.018	$6.8 \times 10^{-3}$	$5.8 \times 10^{-3}$	0.013	$9.1 \times 10^{-3}$
		$\alpha$	0.977	1.00	0.986	0.957	0.927
Unutarčestična difuzija		$R^2$	0.850	0.949	0.938	0.941	0.961
		$k_{id}, \text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$	6.88	5.19	4.10	6.57	5.39
		$ l , \text{mg g}^{-1}$	1.82	2.55	2.05	2.22	2.96
modeli kontrolisani promenama na granici faza	R2	$R^2$	0.993	0.995	0.997	0.994	0.999
		$k_b, \text{h}^{-1}$	0.078	0.031	0.034	0.034	0.029
	R3	$R^2$	0.993	0.997	0.997	0.997	0.999
		$k_t, \text{h}^{-1}$	0.056	0.024	0.025	0.027	0.022

Na osnovu dobijenih rezultata može da se konstatuje da Bangham-ov i model unutarčestične difuzije pokazuju bolje slaganje sa kompozitima, što ukazuje da u ovom slučaju difuzija boje u pore sorbenta ima značajniju ulogu u odnosu na sorpciju na referentnom PMAA/0 hidrogelu. Ovaj rezultat znači da veličina pora ima jak uticaj na mehanizam sorpcije. Kako zavisnosti  $q_t$  vs.  $t$  ne prolaze kroz koordinatni početak unutarčestična difuzija nije jedini proces koji kontroliše brzinu sorpcije. Visoke vrednosti odsečaka ukazuju da površinska sorpcija ima značajan uticaj na brzinu sorpcije [234, 239].

Iako pet navedenih modela pruža dosta informacija o datim procesima sorpcije, najbolje slaganje eksperimentalnih podataka je utvrđeno sa modelima kontrolisanim promenama na granici faza (Slika 7.9.). Na osnovu prikazanog jasno je da u svim slučajevima inkorporiranje zeolita smanjuje vrednosti konstanti brzine.



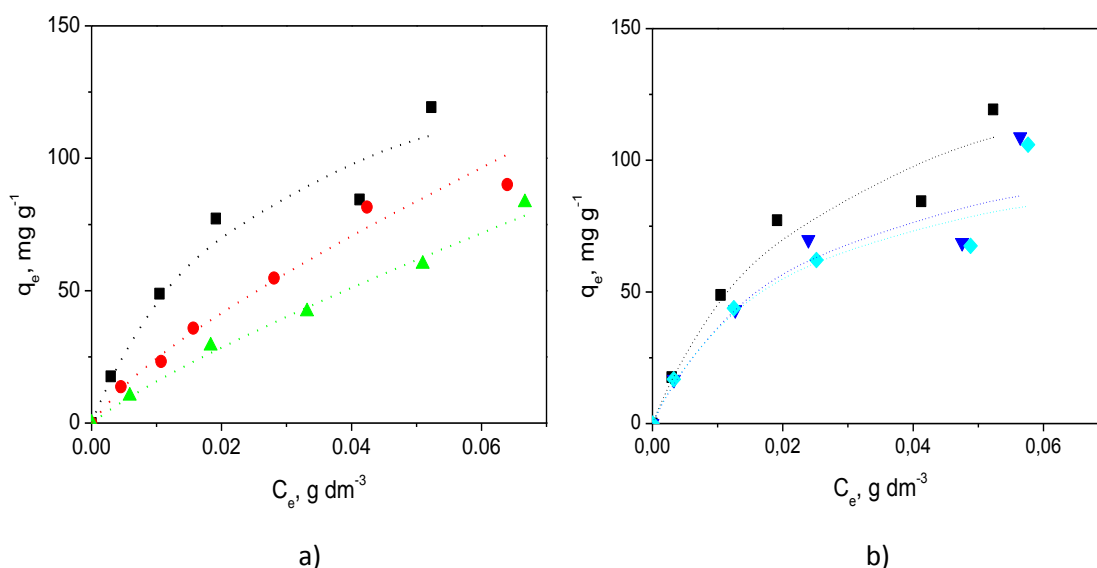
**Slika 7.9.** Superpozicija eksperimentalnih podataka i modela R3

### 7.2.3.1. Mehanizam sorpcije

Analizirajući prethodno izložene rezultate, kao i sastav korišćenih sorbenata i strukturu boje, basic yellow 28, nekoliko mogućih načina vezivanja BY28 na PMAA/zeolit kompozitne hidrogelove može da se predloži: vodonične veze, jonska izmena, elektrostatičke i hidrofobne interakcije [295]. Vodonične veze mogu da se uspostave između atoma kiseonika u strukturi i PMAA i zeolita, i H atoma BY28, kao i između H atoma duž PMAA mreže i BY28 atoma kiseonika i azota. Elektrostatičke i interakcije jonske izmene mogu da se očekuju između katjona boje i  $-\text{COO}^-$  grupa, odnosno rešetke zeolita, dok bi metil i metilen grupe u mreži hidrogelova i benzenovi prstenovi u strukturi BY28 mogli da budu uključeni u formiranje hidrofobnih interakcija.

## 7.2.4. Adsorpcione izoterme

Na Slici 7.10. su prikazani dobijeni ravnotežni eksperimentalni podaci zajedno sa teorijski izračunatim adsorpcionim izotermama sa najvećim stepenom korelacije,  $R^2$ , Langmuir-ovom u slučaju referentnog hidrogela i PMAA/zeolit ZSM-5 kompozita i Freundlich-ovom u slučaju PMAA/zeolit A kompozita. Vrednosti  $R^2$ , kao i odgovarajući karakteristični parametri za svaki model, dobijeni su korišćenjem linearnih oblika adsorpcionih izoterma opisanih u Poglavlju 3.1. i dati u Tabeli 7.12.



**Slika 7.10.** Superpozicija eksperimentalnih sorpcionih podataka (tačke) za (■) PMAA/0, (●) PMAA/15A, (▲) PMAA/30A, (▼) PMAA/15Z i (◆) PMAA/30Z hidrogelove i teorijski izračunatih sorpcionih izoterma (isprekidane linije iste boje), Langmuir-ove za referentni hidrogel i kompozite PMAA/zeolit ZSM-5 i Freundlich-ove za kompozite PMAA/zeolit A ( $C_0=0.01-0.1$  g dm<sup>-3</sup>,  $m_s=0.04$  g,  $t=48$  h,  $pH=6.8$ ,  $T=20$  °C).

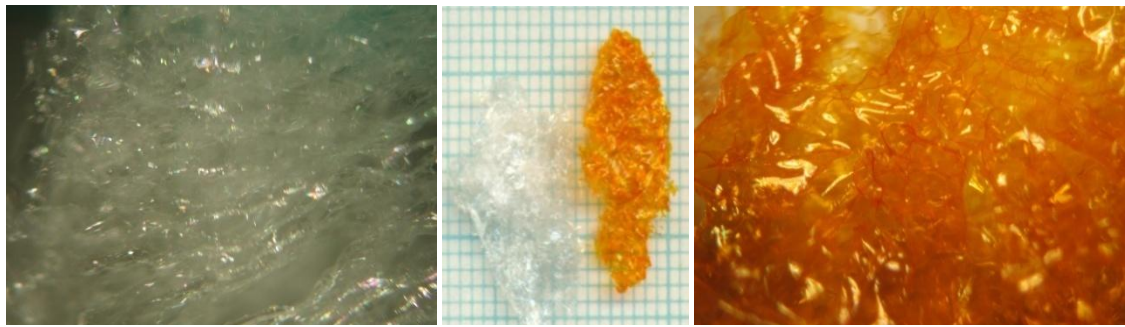
Može da se konstatuje da maksimalni sorpcioni kapacitet, po Langmuir-u, opada se porastom koncentracije zeolita ZSM-5 i raste sa porastom koncentracije zeolita A. Favorizovana priroda sorpcije je ispitana preko bezdimenzionog faktor razdvajanja,  $R_L$ , čije vrednosti između nule i jedan za sve kompozitne hidrogelove ukazuju na favorizovanost sorpcije. Iako Dubinin-Raduškevič-ev i Temkin-ov model imaju niži stepen korelacije sa eksperimentalnim podacima, oni pružaju mogućnost izračunavanja  $E$  i  $\Delta H$  vrednosti, koje pokazuju da su ispitivani procesi sorpcije uglavnom fizički.

**Tabela 7.12.** Parametri ispitivanih izotermnih adsorpcionih modela za sorpciju BY28 iz vodenih rastvora na PMAA/zeolit kompozitnim hidrogelovima ( $C_0=0.01-0.1 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $m_s=0.04 \text{ g}$ ,  $t=48 \text{ h}$ ,  $\text{pH}=6.8$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

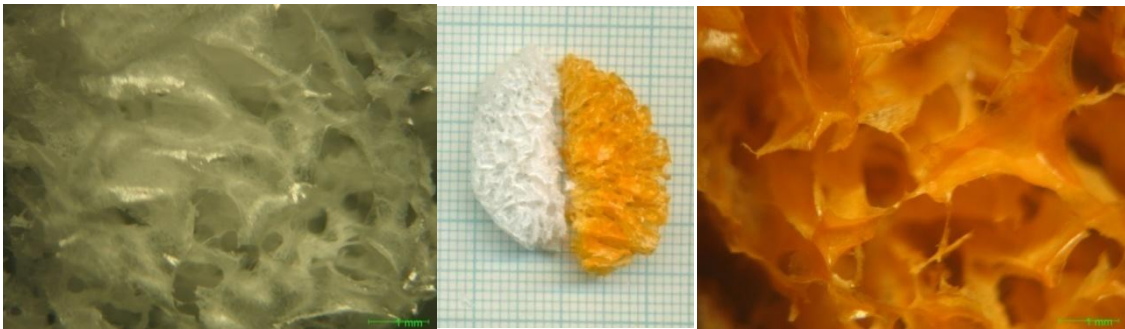
Model	Parametri	PMAA/0	PMAA/15A	PMAA/30A	PMAA/15Z	PMAA/30Z
Langmuir	$R^2$	0.995	0.974	0.993	0.988	0.990
	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	157	130	180	117	108
	$K_L, \text{dm}^3 \text{g}^{-1}$	43.1	25.1	10.3	50.3	56.4
	$R_L$	0.54	0.67	0.83	0.50	0.47
Freundlich	$R^2$	0.938	0.984	0.998	0.925	0.936
	$n$	1.6	1.3	1.2	1.7	1.7
	$1/n$	0.62	0.76	0.83	0.60	0.60
	$K_F,$ $\text{mg}^{1-1/n} \text{dm}^{3/n} \text{g}^{-1}$	10.1	4.3	2.4	8.8	9.1
Dubinin-Raduškevič	$R^2$	0.957	0.976	0.983	0.940	0.947
	$\beta \times 10^8$	1.22	1.58	1.80	1.20	1.15
	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	215	190	166	171	158
	$E, \text{kJ mol}^{-1}$	6.4	5.6	5.3	6.5	6.6
Temkin	$R^2$	0.902	0.921	0.859	0.803	0.804
	$B$	31.9	31.2	27.5	27.5	25.9
	$K_0 \times 10^{-5}$ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$	2.3	1.1	0.85	2.1	2.2
	$\Delta H, \text{J mol}^{-1}$	-76.5	-78.1	-88.5	-88.7	-94.1

### 7.2.5. Karakterisanje PMAA/zeolit kompozita posle sorpcije boje BY28

FTIR i SEM analiza PMAA/zeolit kompozita posle sorpcije boje BY28 iz vodenih rastvora nije pružila nikakve informacije o datom procesu jer su dobijeni spektri, odnosno mikrofotografije, ne promenjeni u odnosu na iste dobijene pre procesa sorpcije. Ovo može da se objasni činjenicom da su početne koncentracije boje u rastvoru izuzetno male i da su ispod donje granice mogućnosti detektovanja ovim tehnikama. Očigledna obojenost datih materijala posle uklanjanja BY28 potvrđena je optičkom mikroskopijom i prikazana na Slici 7.11.



a)



b)



c)



d)





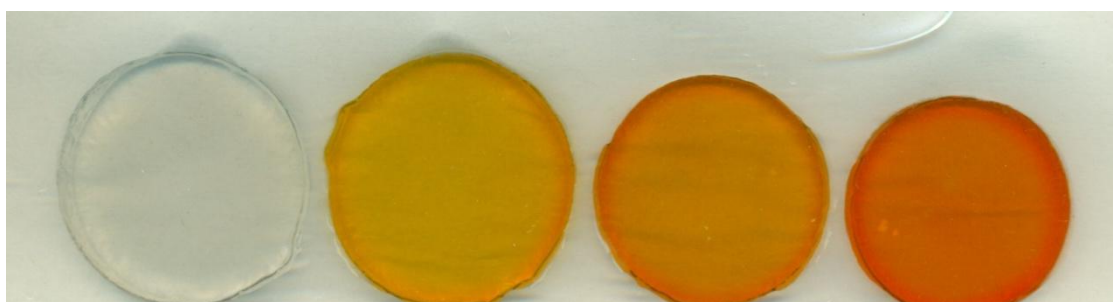
e)

**Slika 7.11.** Optički mikrofotografije liofilizovanih a) PMAA/0, b) PMAA/15A, c) PMAA/30A, d) PMAA/15Z i e) PMAA/30Z hidrogelova pre (levo) i posle (desno) sorpcije BY28 iz vodenog rastvora ( $C_0=0.02 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $m_s=0.04 \text{ g}$ ,  $t=0-48 \text{ h}$ ,  $\text{pH}=6.8$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

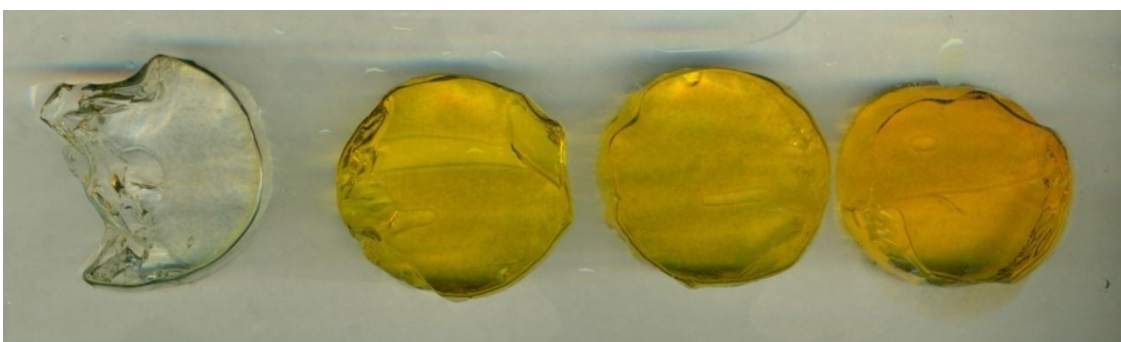
### 7.3. Ispitivanje procesa sorpcije analizom slike obojenih hidrogelova

U ovom delu rada ispitana je mogućnost primene metode analize slike ravnotežno obojenih hidrogelova (Slika 7.12) u softverskom paketu *Image-Pro-Plus* za određivanje ravnotežnog sorpcionog kapaciteta PMAA/0N, PMAA/80N i PMAA/15Z hidrogelova pri uklanjanju boje BY28 sorpcijom iz vodenih rastvora, kao i za ispitivanje ravnomernosti obojenosti duž radijusa interesovanja (prečnik uzoraka u obliku diska, u ovom slučaju).

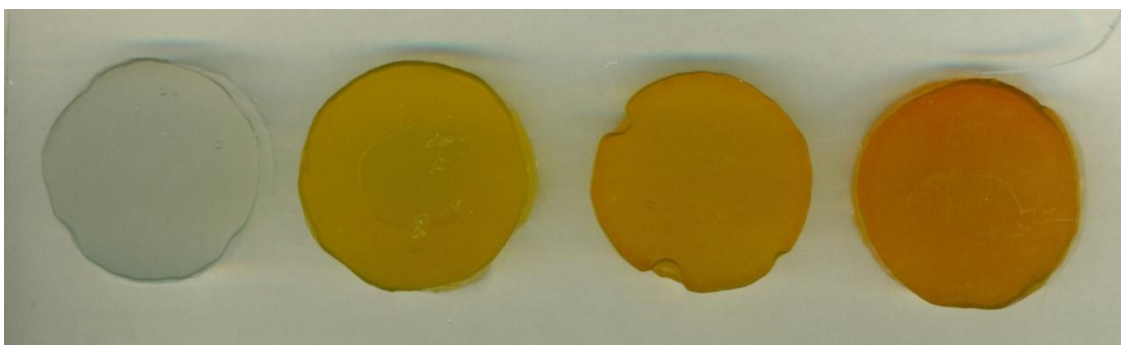
Na Slici 7.12. se jasno vidi da sa porastom početne koncentracije boje intenzitet obojenosti sva tri hidrogela raste. Da bi se metoda analize slike primenila na date uzorke izvedeno je razdvajanje slike na spektre primarnih boja: plave, crvene i zelene. Kod ispitivanih uzoraka slike u zelenom spektru daju vidljivu razliku između različitih stepena obojenosti hidrogelova (Slika 7.13.), dok slike u plavom i crvenom spektru nisu pogodne za dalju analizu zbog slabog kontrasta.



a)

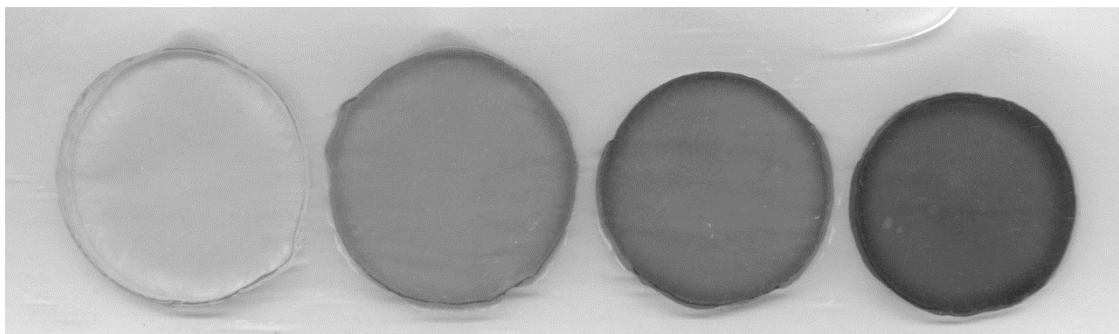


b)



c)

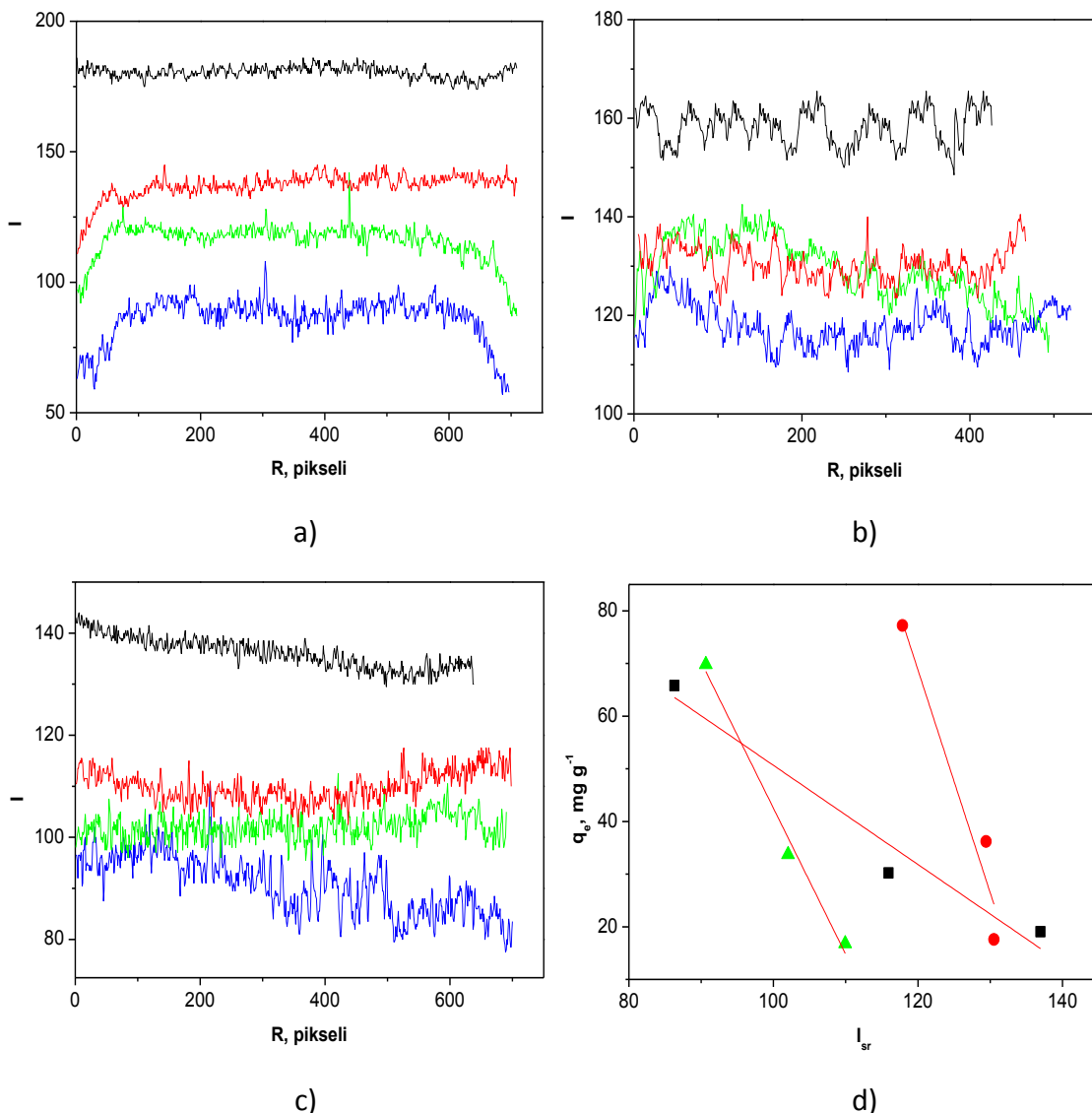
**Slika 7.12.** a) PMAA/ON, b)PMAA/80N i c) PMAA/15Z hidrogelovi nabubreni do ravnoteže u destilovanoj vodi na 25°C (krajnje levo) i posle sorpcije BY28 iz vodenih rastvora početne koncentracije  $0.01 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $0.02 \text{ g dm}^{-3}$  i  $0.05 \text{ g dm}^{-3}$  (s leva na desno) ( $m_s=0.04 \text{ g}$ ,  $t= 0-48 \text{ h}$ ,  $\text{pH}=6.8$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Slika 7.13.** Slika 7.12.a) PMAA/ON hidrogelova u zelenom spektru.

Na Slici 7.14. a), b) i c) prikazane su zavisnosti relativnog intenziteta piksela u zelenom kanalu od položaja tačke u prečniku uzorka i početne koncentracije boje. Vidi se da što je veća obojenost uzorka to je vrednost intenziteta piksela manja, pa su maksimalne vrednosti dobijene za neobojene uzorke ravnotežno nabubrele u destilovanoj vodi. Interesantno je da se na Slici 7.14. a) promenama vrednosti intenziteta piksela duž prečnika ispitivanih PMAA/ON hidrogelova potvrđuje zapaženo smanjenje obojenosti (Slika 7.12. a)) od ivica uzorka ka središnjem delu. S obzirom da druga dva analizirana hidrogela PMAA/80N i PMAA/15Z ne pokazuju ovaj efekat, dok istovremeno značajno više bubre u datim uslovima, manja količina sorbovane boje u središnjem delu uzorka PMAA/ON može da se pripiše malim stepenima bubrenja, odnosno slabijem otvaranju mreže čime se sprečava vezivanje boje za manje dostupne aktivne centre u unutrašnjosti uzorka.

Na Slici 7.14.d) su prikazane zavisnosti ravnotežnih sorpcionih kapaciteta ispitivanih hidrogelova, određenih u prethodnim poglavljima pomoću jednačine (51) za početne koncentracije boje od  $0.01 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $0.02 \text{ g dm}^{-3}$  i  $0.05 \text{ g dm}^{-3}$ , od srednje vrednosti intenziteta piksela u zelenom spektru. Dobijene pravolinijske zavisnosti oblika  $q_e = a + b * I$ , čiji su parametri  $a$  i  $b$ , zajedno sa koeficijentima korelacije ( $R^2$ ) dati u Tabeli 7.13., omogućavaju izračunavanje vrednosti ravnotežnih sorpcionih kapaciteta, u datim sorpcionim sistemima i pri istim eksperimentalnim uslovima, prostom analizom slike obojenih hidrogelova.



**Slika 7.14.** Intenzitet kanala zelene boje hidrogelova a) PMAA/0N, b) PMAA/80N i c) PMAA/15Z u zavisnosti od položaja tačke u prečniku uzoraka u obliku diska i početne koncentracije boje u rastvoru (---)  $0 \text{ g dm}^{-3}$ , (---)  $0.01 \text{ g dm}^{-3}$ , (---)  $0.02 \text{ g dm}^{-3}$  i (---)  $0.05 \text{ g dm}^{-3}$  i d) zavisnost ravnotežnog sorpcionog kapaciteta od srednje vrednosti intenziteta kanala zelene boje za ispitivane hidrogelove (■) PMAA/0N, (●) PMAA/80N, (▲) PMAA/15Z.

**Tabela 7.13.** Parametri a i b i koeficijenti korelacije pravolinijskih zavisnosti  $q_e$  od I.

Hidrogel	a	b	R <sup>2</sup>
PMAA/0N	144.8	-0.94	0.925
PMAA/80N	576.5	-4.2	0.900
PMAA/15Z	320.0	-2.8	0.980

# **Zaključak**

**Poglavlje VIII**

## Poglavlje VIII

### 8. Zaključak

U prvom delu ovog rada sintetisani su pH-osetljivi hidrogelovi na bazi delimično i potpuno neutralisane metakrilne kiseline, radikalnom polimerizacijom i umrežavanjem na 80 °C, konvencionalno i pod dejstvom mikrotalasnog polja.

Na osnovu prikazanih rezultata može da se zaključi da su primenom ova dva načina sinteze i variranjem eksperimentalnih parametara (stepen neutralizacije monomera i koncentracije monomera, inicijatora i umreživača) sintetisani makroporozni materijali sa veoma različitim karakteristikama, osnovnim strukturnim parametrima, mehaničkim svojstvima i ponašanjem pri bubrenju.

Rezultati ispitivanja su pokazali da je konvencionalna sinteza hidrogelova realtivno jednostavna za izvođenje, da hidrogelovi imaju bolja svojstva i jasnije definisane zavisnosti između reakcionih parametara i svojstava dobijenih hidrogelova. Hidrogelovi dobijeni u mikrotalasnom polju se dosta razlikuju od analoga sintetisanih konvencionalno, dok hidrogelovi sa 0 %ND, 80 %ND i 100 %ND nisu mogli ni da se dobiju ovim putem.

Najveće razlike u ispitivanim svojstvima PMAA hidrogelova dobijene su variranjem stepena neutralizacije i koncentracije monomera, nešto manje promenom koncentracije umreživača, dok su promene koncentracije inicijatora najmanje uticale na navedena svojstva i ponašanje pri bubrenju.

Detaljnou analizou uticaja reakcionih parametara sinteze na svojstva hidrogelova, utvrđeno je postojanje međusobnih korelacija stepenog oblika, čime je omogućena sinteza PMAA hidrogelova sa željenim svojstvima za specifičnu primenu.

U drugom delu ove doktorske disertacije su prvi put sintetisani i detaljno proučeni kompozitni hidrogelovi na bazi delimično neutralisane metakrilne kiseline i zeolita A, odnosno ZSM-5. Utvrđeno je da je modifikacija zeolitima dala nove materijale, koji su zadržali pH osetljivost uz povećanje brzine odziva, imaju poboljšana mehanička svojstva i veću termičku stabilnost, kao i da su potpuno neosetljivi na promenu temperature, u ispitivanom temperaturnom opsegu, ukoliko nisu izloženi dejstvu utrazvučnog ili mikrotalasnog polja. Takodje, ovo istraživanje je pokazalo da je moguće jednostavnou procedurom dobiti kompozitne PMAA hidrogelovi sa inkorporiranim visokim udelom zeolita u polimernou matrici. Utvrđeno je da je zeolit ravnomerno raspoređen u PMAA matrici i to u slučaju obe vrste i svih koncentracija zeolita. Koncentracija inkorporiranog zeolita pokazala je značajan uticaj na svojstva sintetisanih kompozita, dok je uticaj tipa zeolita prisutan ali manje izražen. Utvrđeno je

da su kompozitni hidrogelovi osjetljivi na dejstvo i ultrazvučnog i mikrotalasnog polja. Vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja u mikrotalasnom polju su značajno smanjene, ali je brzina bubrenja veća za tri, odnosno dva, reda veličine u odnosu na klasično bubrenje u sušnici i pod dejstvom ultrazvučnog polja. Ispitivanje bubrenja i dehidracije u destilovanoj vodi i puferima različitih pH, je pokazalo da je ponašanje kompozita PMAA/zeolit uslovljeno prirodom i pH medijuma.

U trćem delu disertacije je pokazano je da su sintetisani materijali pogodni za uklanjanje katjonske boje BY28 sorpcijom iz vodenih rastvora i da su uspešnost i tok procesa sorpcije uslovljeni vrstom sorbenta i primenjenim uslovima (početna koncentracija boje, pH i priroda medijuma, temperatura, masa sorbenta). Utvrđeno je da stepen neutralizacije monomera, kao i inkorporiranje, koncentracija i vrsta zeolita značajno utiču na karakteristike samog procesa sorpcije BY28, kao i na procenat njenog uklanjanja. Vrednosti termodinamičkih parametara procesa sorpcije navedene boje na PMAA hidrogelovima i kompozitima sa zeolitom ukazuju da postoji doprinos i fisorpcije i hemisorpcije, pri čemu dominacija jednog ili drugog tipa sorpcije zavisi od vrste sorbenta. Ispitivanje kinetike sorpcije pokazalo je da ispitivani procesi mogu da se opišu kinetikom prvog reda, dok se primenom Jelovič-evog, Bangham-ovog i modela unutarčestične difuzije zaključuje da je difuzija kroz pore sorbenta jedan od procesa koji kontrolišu brzinu sorpcije ali ne i jedini i dominantan. Langmuir-ov i Frundlich-ov model pokazali su se najbolji za opis sorpcije BY28, prvi na PMAA/80N hidrogelu i kompozitima sa zeolitom ZSM-5, a drugi na PMAA/0N hidrogelu i kompozitima sa zeolitom A. Pokazano je i da metoda analize slike obojenih hidrogelova može uspešno da se primeni na ispitivanje navedenih procesa sorpcije.

Iz prikazanog može da se zaključi da su se ispitivani PMAA hidrogelovi i kompoziti PMAA/zeolit pokazali ekonomičnim i efikasnim u uklanjanju boje BY28 na osnovu čega je zaključeno da mogu da zamene konvencionalne sorbente pri uklanjanju polutanata iz otpadnih voda.

Sintezom kompozita sa neorganskim punilima tipa zeolita, prikazanom u okviru ove doktorske disertacije, ostvaren je doprinos u razvoju polimernih hidrogelova i prevazilaženju problema slabih mehaničkih svojstava, jednog od osnovnih nedostataka ove vrste materijala.

S obzirom da je u okviru disertacije sintetisan veliki broj hidrogelova i kompozita čija svojstva variraju u širokom spektru, realno je očekivati da mogu da se primene i u drugim oblastima u kojima bi njihove karakteristike došle do izražaja: npr. kontrolisanom otpuštanju pod dejstvom ultrazvučnog ili mikrotalasnog polja, jer je utvrđeno da su osjetljivi na dejstvo ovih stimulansa.

## Literatura

---

1. Peppas NA, Mikos AG. Preparation Methods and Structure of Hydrogels. In: Peppas NA, editor. *Hydrogels in medicine and pharmacy*, vol. 1. Boca Raton: CRC Press, 1986. pp. 2-23.
2. Peppas NA, Bures P, Leobandung W, Ichikawa H. Hydrogels in pharmaceutical formulations, *Eur J of Pharm Biopharm* 2000;50:27-46.
3. Kopecek J. *Eur J Pharm Sci* 2003;20:1–16.
4. Van Vlierberghe S, Dubruel P, Schacht E. *Biomacromolecules* 2011;12:1387–1408.
5. Deligkaris K, Tadele TS, Olthuis W, van den Berg A. *Sensor Actuat B-Chem* 2010;147:765-774.
6. Wichterle O, Lím D. *Nature* 1960;185:117–118.
7. Vyavahare N, Kohn J. *J Polym Sci Pol Chem* 1994;32:1271–1281.
8. Ratner BD, Hoffman AS. Synthetic Hydrogels for Biomedical Applications. In: Andrade JD, editor. *Hydrogels for Medical and Related Applications*, vol. 31. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1976. pp 1-36.
9. Gupta P, Vermani K, Garg S. *Drug Discov Today* 2002; 7:569-579.
10. Peppas NA, Sahlin JJ. *Biomaterials* 1996;17:1553–1561.
11. Hoare TR, Kohane DS. *Polymer* 2008;49:1993-2007.
12. Drury JL, Mooney DJ. *Biomaterials* 2003;24:4337–4351.
13. Kundakci S, Bariş Üzümlü Ö, Karadağ E. *React Funct Polym* 2008;68:458-473.
14. Kabiri K, Zohuriaan-Mehr MJ. *Polym Adv Technol* 2003;14:438-444.
15. Hekmat A, Barati A, Frahani EV, Afraz A. *World Academy of Science, Engineering and Technology* 2009;56:96-100.
16. Pourjavadi A, Harzandi AM, Hosseinzadeh H. *Eur Polym J* 2004;40:1363–1370.
17. Wu J, Lin J, Wei C, Li G. *Polym Int* 2001;50:1050-1053.
18. Jovanovic J, Adnadjevic B. *Polym Bull* 2007;58:243-252.
19. Vlad CD, Poinescu IG, Costea I. *Eur Polym J* 1996;32:1067-1071.
20. Gemeinhart RA, Chen J, Park H, Park K. *J Biomater Sci Polym* 2000;11:1371–80.
21. Chia HL, Jacob J, Boey FYC. *J Polym Sci Part A* 1996;34:2087.
22. Zhu X, Cheng J, Zhu N, Cheng Z, Lu J. *Eur Polym J* 2003;39:1187.



- 
23. Kretschmann O, Schmitz S, Ritter H. *Macromol Rapid Commun*. 2007;28:1265-1269.
24. Veličković S, Sinteza i svojstva itakonskih polimera dobijenih upotrebom amino-aktivatora. Doktorska disertacija, *TMF* 2005.
25. Sosnika A, Gotelli G, Abraham G A. *Prog Polym Sci* 2011;36:1050–1078.
26. Ebner C, Bodner T, Stelzer F, Wiesbrock F. *Macromol Rapid Commun* 2011;32:254–288.
27. Gabriel C, Gabriel S, Grant EH, Halstead BSJ, Mingos DMP. *Chem Soc Rev* 1998; 27:213-224.
28. Hoogenboom R, Schubert US. *Macromol Rapid Commun* 2007;28:368–386.
29. Iannelli M, Ritter H. *Macromol Chem Phys* 2005; 206:349-353..
30. Shimozato T, Higuchi S, Yamanaka A, Yamazaki N. *Kanagawa Shigaku* 1988;22:701-704.
31. Jacob J, Chia LHL, Boey FYC. *J Appl Polym Sci* 1997;63:787–797.
32. Jovanovic J, Adnadjevic B. Influence of microwave heating on the kinetic of acrylic acid polymerization and crosslinking. *J Appl Polym Sci* 2010;116:55–63.
33. Kuijpers AJ, van Wachum PB, van Luyn MJA, Engbers GHM, Krijveld J, Zaat SAJ, Dankert J, Feijen J. *J Control Release* 2000;67:323–336.
34. Sanborn TJ, Messersmith PB, Barron AE. *Biomaterials* 2002;23:2703-2710.
35. Eagland D, Crowther NJ, Butler CJ. *Eur Polym J* 1994;30:767–773.
36. Hennink WE, van Nostrum CF. *Adv Drug Deliver Rev* 2002;54:13 –36.
37. Kalagasidis Krušić M. Hidrogelovi. In: Kalagasidis Krušić M, editor. Hidrogelovi i kontrolisano otpuštanje lekovitih supstanci, Beograd: Zadužbina Andrejević, 2007.pp.13-28.
38. Ratner BD, Hoffman AS. In: Ratner BD, editor. Hydrogels for medical and related applications, vol. 1. Washington: American Chemical Society, 1976. pp. 1-3.
- 39 Kumar A, Srivastava A, Galaev IY, Mattiasson B. *Prog Polym Sci* 2007;32:1205-1237.
40. Qiu Y, Park K. *Adv Drug Deliver Rev* 2001;53:321 –339.
41. Finne A, Albertsson AC. *J Polym Sci Pol Chem* 2003;41:1296-1305.
42. Kashyap N, Kumar N, Ravi Kumar MNV. *Crit Rev Ther Drug Carrier Syst* 2005; 22:107-150.

- 
43. De SK, Aluru NR, Johnson B, Crone WC, Beebe DJ, Moore J. *J Microelectromech Sys* 2002;11:544-555.
44. Çaykara T, Doğmuş M, Kantoğlu Ö. *J Polym Sci Pol Phys* 2004;42:2586–2594.
45. Brannon-Peppas L, Peppas NA. *Chem Eng Sci* 1991;46:715-722.
46. Silberberg A. Gelled Aqueous Systems. In: *Polymers in Aqueous Media: performance through association*. Glass JE, editor, vol. 223. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1989. pp 3-14.
47. Hsu S-T, Chen L-C, Lee C-C, Pan T-C, You B-X, Yan Q-F. *J Hazard Mater* 2009;171:465-470.
- 48 Gao B, Hu H, Guo J, Li Y. *Colloid Surface B* 2010;77:206-213.
49. Zhang Z, Lei H. *Microelectron Eng* 2008;85:714-720.
50. Sajeesh S, Bouchemal K, Sharma CP, Vauthier C. *Eur J Pharm Biopharm* 74(2), 2010: 209-218.
51. Bowersock TL, Shalaby WSW, Blevins WE, Levy M, Park K. Poly(methacrylic acid) Hydrogels for Rumen Bypass and the Delivery of Oral Vaccines to Ruminants. In: Ottenbrite RM, editor. *Polymeric Drugs and Drug Administration*, vol. 545. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1994. pp 214-220.
52. Bowersock TL, Shalaby WSW, Levy M, Samuels ML, Lallone R, White MR, Ryker D, Park K. Poly(methacrylic acid) Hydrogels as Carriers of Bacterial Exotoxins in an Oral Vaccine for Cattle. In: Shalaby SW. *Polymers of Biological and Biomedical Significance*, vol. 540. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1994. pp 288-296.
53. García DM, Escobar JL, Bada N, Casquero J, Hernáez E, Katime I. *Eur Polym J* 2004;40:1637-1643.
54. Clausen AE, Bernkop-Schnürch A. *J Control Release* 2001;75: 93-102.
55. Sajeesh S, Sharma CP. *J Biomed Mater Res-A* 2006;76B:298–305.
56. Marcombe R, Cai S, Hong W, Zhao X, Lapusta Y, Suo Z. *Soft Matter* 2010;6:784–793.
57. Flory PJ, Rhener J. *J Chem Phys* 1943;11:521-526.
58. Adnadjević B, Jovanović J. *J Appl Polym Sci* 2008;107: 3579–3587.
59. Feng L, Jia Y, Li X, An L. *J Mech Behav Biomed Mater* 2011; 4:1328-1335.
60. Corkhill PH, Jolly AM, Ng CO, Tighe BJ. *Polymer* 1987;28:1758-1766.
61. Yasunaga H, Shirakawa Y, Urakawa H, Kajiwara K. *J Mol Struct* 2002;602-603:399-404.

- 
62. Qu X, Wirsen A, Albertsson A-C. *Polymer* 2000;41:4589–4598.
63. Hoffman AS. *Adv Drug Deliv Rev* 2002;43:3-12.
64. Ganji F, Vasheghani-Farahani S, Vasheghani-Farahani E. *Iran Polym J* 2010;19:375-398.
65. Liu YY, Liu WQ, Chen WX, Sun L, Zhang GB. *Polymer* 2007;48:2665-2671.
66. Kim B, La Flamme K, Peppas NA. *J Appl Polym Sci* 2003;89:1606–1613.
67. Luo R, Li H. *Acta Biomater* 2009;5:2920-2928.
68. Siegel RA, Firestone BA. *Macromolecules* 1988;21:3254–9.
69. Peppas NA. *Pharm Acta Helv* 1985;60:110–111.
70. Adnadjevic B, Jovanovic J. *Colloid Surface B* 2009;69:31-42.
71. Işık B. *J Appl Polym Sci* 2004;91:1289-1293.
72. Chen J, Zhao Y. *J Appl Polym Sci* 2000;75:808-814
73. Gabriel C, Gabriel S, Grant EH, Halstead BSJ, Mingos DMP. *Chem Soc Rev* 1998; 27:213-224.
74. Iannelli M, Ritter H. *Macromol Chem Phys* 2005; 206:349.
75. Díez-Peña E, Quijada-Garrido I, Barrales-Rienda JM. *Polymer* 2002;43:4341–4348.
76. Bajpai SK, Singh S. *Reactiv Funct Polym* 2006;66:431–440.
77. Luo R, Li H. *Acta Biomaterialia* 2009;5:2920-2928.
78. Ritger PL, Peppas NA. *J Contr Rel* 1987;5:37-42.
79. Alfrey T, Gurnee EF, Lloyd WG. *J Polym Sci Polym Symp* 1966;12:249-261.
80. Bajpai AK, Shukla SK, Bhanu S, Kankane S. *Prog Polym Sci* 2008;33:1088-1118.
81. Berens AR, Hopfenberg HB. *Polymer* 1978;19:489-496.
82. Peppas NA, Sahlin JJ. *Int J Pharm* 1989;57:169-172.
83. Grimshaw PE, Nussbaum JH, Grodzinsky AJ. *J Chem Phys* 1990;93:4462-4472.
84. De SK, Aluru NR, Johnson B, Crone WC, Beebe DJ, Moore J. *J Microelectromech Syst* 2002;11:544-555.
85. Brown ME, Dollimore D, Galway AK. Reaction in the Solid State in Comprehensive Chemical Kinetics: Amsterdam: Elsevier, 1980; Vol. 22.
86. Viljanen KE, Lassila VJL, Skrifvars M, Vallittu KP. *Dent Mater* 2005;21:172-177.

- 
87. Khawam A, Flanagan DR. *J Pharm Sci* 2006;95:472–498.
  88. Vyazovkin S, Wight CA. *Thermochim Acta* 1999;340-341:53-68.
  89. Adnadević B, Mojović Z, Abu Rabi A, Jovanović J. *Eng Technol* 2007;30:1228–1234.
  90. Lavon I, Kost J. *J Control Release* 1998;54:1–7.
  91. Roy D, Cambre JN, Sumerlin BS. *Prog Polym Sci* 2010;35:278-301.
  92. D’Emanuele A, Kost J, Hill J, Langer R. *Macromolecules* 1992;25:511-515.
  93. Jovanović S, Jeremić K. Karakterisanje polimera. Beograd: TMF, 2007.
  94. Kristi S. Anseth, Christopher N. Bowman and Lisa Brannon-Peppas. *Biomaterials* 1996;17:1647-1657.
  95. Meyvis TKL, Stubbe BG, Van Steenberghe MJ, Hennink WE, De Smedt SC, Demeester J. *Int J Pharm* 2002;244:163-168.
  96. Baker BA, Murff RL, Milam VT. *Polymer* 2010;51:2207-2214.
  97. Luo Y, Zhang K, Wei Q, Liu Z, Chen Y. *Acta Biomater* 2009;5:316–327.
  98. Johnson D, Beebe DJ, Crone WC. *Mater Sci Eng: C* 2004;24:575-581.
  99. Moussaid A, Candau SJ, Joosten JGH. *Macromolecules* 1994;27: 2102-2110.
  100. Cohen Y, Ramon O, Kopelman IJ, Mizrahi S. *J Polym Sci Part B* 1992;30:1055-1067.
  101. Žugić D, Spasojević P, Petrović Z, Djonlagić J. *J Appl Polym Sci* 2009;113:1593–1603.
  102. Gemeinhart RA, Chen J, Park H, Park K. *J Biomater Sci Polym* 2000;11:1371–1380.
  103. Chen J, Park H, Park K. *J Biomed Mater Res* 1999;44:53–62.
  104. Chen J, Park K. *J Control Release* 2000;65:73–82.
  105. Kato N, Sakai Y, Shibata S. *Macromolecules* 2003;36:961–3.
  106. Xiang Y, Peng Z, Chen D. *Eur Polym J* 2006;42:2125–2132.
  107. Zhang D, Duan J, Wang D, Ge S. *J Bionic Eng* 2010;7:235-243.
  108. Flory PJ, Rehner J. *J Chem Phys* 1943;11:521-525.
  109. Brandrup J, Immergut EH. *Polymer Handbook*. New York: John Wiley & Sons inc, 1975. pp 38.
  110. Baerlocher C, Meier WM, Olson DH. *Atlas of zeoliteframework types*. Amsterdam: Elsevier, 2001.
  111. Sherman JD. *Proc Natl Acad Sci* 1999;96:3471–3478.

- 
112. <http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/fzeolite.pdf>
  113. <http://www.asdn.net/asdn/chemistry/zeolites.shtml>
  114. [www.iza-online.org](http://www.iza-online.org)
  115. Ng E-P, Mintova S. *Micropor Mesopor Mater* 2008;114:1-26.
  116. <http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html>
  117. Badillo-Almaraz V, Trocellier P, Davila-Rangel I, *Nucl Instrum Methods Phys Res B* 2003;210:424.
  118. Cundy CS, Henty MS, Plaisted RJ. *Zeolites* 1995;15:353-372.
  119. [www.zeolite.com](http://www.zeolite.com)
  120. Davis ME. *Nature* 2002;417:813–821.
  121. Smith JV. *Chem Rev* 1988;88:149–182.
  122. Klemm E, Wang J, Emig G. *Chem Eng Sci* 1997;52:3173-3182.
  123. Abd El-Rahman KM, El-Kamash AM, El-Sourougy MR, Abdel-Moniem NM. *J Radioanal Nucl Chem* 2006;268:221–230.
  124. Barros MASD, Arroyo PA. *Adsorption* 2004;10:227–235.
  125. El-Kamash AM, Zaki AA, Abd El Geleel M. *J Hazard Mater* 2005;127:211–220.
  126. Atun G, Hisarlı G, Kurtoğlu AE, Ayar N. *J Hazard Mater* 2011;187:562-573.
  127. Han R, Zhang J, Han P, Wang Y, Zhao Z, Tang M. *Chem Eng J* 2009;145:496-504.
  128. Wang S, Li H, Xu L. *J Colloid Interface Sci* 2006;295: 71-78
  129. Perić J, Trgo M, Vukojević-Medvidović N. *Water Res* 2004;38:1893-1899.
  130. Hui KS, Chao CYH, Kot SC. *J Hazard Mater* 2005;127:89-101.
  131. Ostroski IC, Barros MASD, Silva EA, Dantas JH, Arroyo PA, Lima OCM. *J Hazard Mater* 2009;161:1404-1412.
  132. Zhao Y, Zhang B, Zhang X, Wang J, Liu J, Chen R. *J Hazard Mater* 2010;187:658-664.
  133. Zheng H, Han L, Ma H, Zheng Y, Zhang H, Liu D, Liang S. *J Hazard Mater* 2008;158:577-584.
  134. Hwang C-L, Tai N-H. *Appl Catalysis B* 2010;93:363-367.
  135. Li P, Tezel F. *Micropor Mesopor Mater* 2007;98: 94-101.
  136. Okachi T, Onaka M. *J Am Chem Soc* 2004;126:2306–2307.

- 
137. Weitkamp J, Puppe L. *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*. Berlin: Springer-Verlag, 1999.
138. Lew M, Cai R, Yan Y. *Accounts Chem Res* 2010;43:210-219.
139. Hu R, Pang W, Yu J, Huo Q, Chen J. *Chemistry of zeolites and related porous materials : synthesis and structure*. Singapore: John Wiley & Sons, 2007. pp 49.
140. <http://www.asdn.net/asdn/chemistry/zeolites.shtml>
141. [http://www.ceca.fr/sites/ceca/en/business/molecular\\_sieves](http://www.ceca.fr/sites/ceca/en/business/molecular_sieves)
142. Hrenović J, Željezić D, Kopjar N, Sarpola A, Bronić J, Sekovanić L. *J Hazard Mater* 2010;183:655-663.
143. Ribeiro FR. *Zeolites: Science and Technology*. The Hague: Martinus Nijhoff Publishers, 1984.
144. <http://www.sssj.org/ejssnt/duan-small.jpg>
145. Čejka J, van Bekkum H. *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects*. Elsevier B.V, 2005. pp 1-380.
146. Santen RA, Kramer GJ. *Chem Rev* 1995;95:637–660.
147. Sun H, Lu L, Chen X, Jiang ZI. *Sep Purif Technol* 2008;58:429-436.
148. Kokotailo GT, Lawton SL, Olson DH, Meier WM. *Nature* 1978;272:437–438.
149. Guo Y-P, Wang H-J, Guo Y-J, Guo L-H, Chu L-F, Guo C-X. *Chem Eng J* 2011;166:391-400.
150. Benoît L, Lioubov K-M. *Micropor Mesopor Mater* 2004;74:171–178.
151. Kickelbick G. *Prog Polym Sci* 2003;28:83-114.
152. Połtarzewski Z, Wieczorek W, Przyłuski J, Antonucci V. *Solid State Ionics* 1999;119: 301-304.
153. Holmberg BA, Wang X, Yan Z. *J Membr Sci* 2008;320:86-92.
154. Kongkachuichay P, Pimprom S. *Chem Eng Res Des* 2010;88:496-500.
155. Intaraprasit N, Kongkachuichay P. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2011;42:190-195.
156. Li LX, Dong JH, Nenoff TM, Lee R. *J Membr Sci* 2004;243:401-408.
157. Fathizadeh M, Aroujalian A, Raisi A. *J Membr Sci* 2011;375:88-95.
158. Kariduraganavar MY, Kittur AA, Kulkarni SS, Ramesh K. *J Membr Sci* 2004;238:165-175.

- 
159. Dogan H, Durmaz Hilmioglu N. *Desalination* 2010;258:120-127.
160. Yuan W, Chen H, Chang R, Li L. *Desalination* 2011;273:343-35.
161. Huang Z, Shi Y, Wen R, Guo YH, Su JF, Matsuura T. *Sep Purif Tech* 2006;51:126-136.
162. Huang Z, Guan HM, Tan Wl, Qiao X-Y, Kulprathipanja S. *J Membr Sci* 2006;276:260-271.
163. Teli SB, Calle M, Li N. *J Membr Sci* 2011;371:171-178.
164. Sun H, Lu L, Chen X, Jiang Z. *Appl Surf Sci* 2008;254:5367-5374.
165. Marquez M, Grady BP, Robb I. *Colloid Surf A* 2005;266:18-31.
166. Khoonsap S, Amnuaypanich S. *J Membr Sci* 2011;367:182-189.
167. Adnadjević B, Jovanović J. *J Appl Polym Sci* 2000;77:1171-1176.
168. Adnadjević B, Jovanović J, Gajinov S. *J Membr Sci* 1997;136:173-179.
169. Sales MJA, Dias SCL, Dias JA, Pimentel T de APF. *Polym Degrad Stab* 2005;87:153-160.
170. Spange S, Gräser A, Müller H, Zimmermann Y, Rehak P, Jäger C, Fuess H, Baetz C. *Chem Mater* 2001;13:3698-3708.
171. Price GL, Kanazirev V. *Zeolites* 1997;18:33-37.
172. Buttersack C, Rudolph H, Mahrholz J, BuchholzLangmuir K. *Langmuir* 1996;12:3101-3106.
173. Frisch HL, Mark JE. *Chem Mater* 1996;8:1735-1738.
174. Frisch HL, Xue Y, Maaref S, Beaucage G, Pu Z, Mark JE. *Macromol Symp* 1996;106:147-166.
175. Frisch HL, Maaref S, Xue Y, Beaucage G, Pu Z, Mark JE. *J Polym Sci Polym Chem Ed* 1996;34:673-677.
176. Wang S, Zhu ZH. *J Hazard Mater* 2006;136:946-952.
177. Krohn JE, Tsapatsis M. *Langmuir* 2005;21:8743-8750.
178. Guo S, Yu C, Gu X, Jin W, Zhong J, Chen C-l. *J Membr Sci* 2011;376:40-49.
179. Grande CA, Rodrigues AE. *Chem Eng Res Des* 2004;82:1604-1612.
180. Tsai W-T, Hsien K-J, Hsu H-C. *J Hazard Mater* 2009;166:635-641.
181. Baybaş D, Ulusoy U. *J Hazard Mater* 2011;187:241-249.

- 
182. Moller K, Bein T, Fischer RX. *Chem Mater* 1998;10:1841-1852.
183. Frisch HL, Song H, Ma J, Rafailović M, Zhu S, Yang N-L, Yan X. *J Phys Chem B* 2001;105:11901–11905.
184. Yuzay IE, Auras R, Soto-Valdez H, Selke S. *Polym Degrad Stab* 2010;95:1769–1777.
185. Graeser A, Spange S. *Chem Mater* 1998;10:1814-1819.
186. Lopes C, Silva MP, Gonçalves R, Pereira MFR, Botelho G, Fonseca AM, Lanceros-Mendez S, Neves IC. *J Phys Chem C* 2010;114:14446–14452.
187. Şen S, Bardakçı B, Gül Yavuz A, Uygun Gök A. *Eur Polym J* 2008;44:2708–2717.
188. Zendehtdel M, Barati A, Alikhani H. *Polym Bull* 2011;67:343–360.
189. Şenol ZM, Ulusoy U. *Chem Eng J* 2010;162:97-105.
190. Gupta VK, Suhas. *J Environ Manage* 2009;90:2313-2342.
191. Golob V, Vinder A, Simonic M. *Dyes Pigm* 2005;67:93–97.
192. Alinsafi A, Khemis M, Pons MN, Leclerc JP, Yaacoubi A, Benhammou A, Nejmeddine A. *Chem Eng Process* 2005;44:461–470.
193. Daneshvar N, Khataee AR, Djafarzadeh N. *J Hazard Mater* 2006;137:1788–1795.
194. Bolto B, Dixon D, Eldridge R, King S, Linge K. *Water Res* 2002;36:5057–5065.
195. Cerón-Rivera M, Dávila-Jiménez MM, Elizalde-González MP. *Chemosphere* 2004;55:1-10.
196. Ueda AC, de Oliveira LH, Hioka N, Aznar M. *J Chem Eng Data* 2011;56:652–657.
197. Clarke CE, Kielar F, Talbot HF, Johnson KL. *Environ Sci Technol* 2010;44:1116–1122.
198. Çelekli A, İlgün G, Bozkurt H. *Chem Eng J* 2012;191:228-235.
199. Xie K, Zhao W, He X. *Carbohydr Polym* 2011;83:1516–1520.
200. Amin NK. *J Hazard Mater* 2009;165:52-62.
201. Gómez V, Larrechi MS, Callao MP. *Chemosphere* 2007;69:1151-1158.
202. Hoda N, Bayram E, Ayranci E. *J Hazard Mater* 2006;137:344-351.
203. Wu F-C, Tseng R-L. *J Hazard Mater* 2008;152:1256-1267.
204. Bhatnagar A, Sillanpää M. *Chem Eng J* 2010;157:277-296.
205. Demirbas A. *J Hazard Mater* 2009;167:1-9.
206. Sun D, Zhang X, Wu Y, Liu X. *J Hazard Mater* 2010;181:335-342.



- 
207. Inbaraj BS, Chiu CP, Ho GH, Yang J, Chen BH. *Bioresour Technol* 2008;99:1026-1035.
208. Nandi BK, Goswami A, Purkait M. *Appl Clay Sci* 2009;42:583–590.
209. Tehrani-Bagha AR, Nikkar H, Mahmoodi NM, Markazi M, Menger FM. *Desalination* 2011;266:274–280.
210. Yener J, Kopac T, Dogu G, Dogu T. *J Colloid Interface Sci* 2006;294:255-264.
211. Zermane F, Bouras O, Baudu MI, Basly J-P. *J Colloid Interface Sci* 2010;350:315-319.
212. Cheknane B, Bouras O, Baudu M, Basly J-P, Cherguie-laine A. *Chem Eng J* 2010;158:528-534.
213. Olgun A, Atar N. *J Hazard Mater* 2009;161:148-156.
214. Milosavljević NB, Ristić MĐ, Perić-Grujić AA, Filipović JM, Štrbac SB, Rakočević ZLj, Kalagasidis Krušić MT. *Chem Eng J* 2010;165:554-562.
215. Crini G, Badot P-M. *Prog Polym Sci* 2008;33:399-447.
216. Chatterjee S, Lee DS, Leeand MW, Woo SH. *Bioresour Technol* 2009;100:3862-3868.
217. Wan Ngah WS, Teong LC, Hanafiah MAKM. *Carbohydr Polym* 2011;83:1446-1456.
218. Turabik M. *J Hazard Mater* 2008;158:52-64.
219. Pimol P, Khanidtha M, Prasert P. *J Environ Sci* 2008;20:760-768.
220. Aravindhan R, Rao JR, Nair BU. *J Hazard Mater* 2007;142:68-76.
221. Karadag E, Saraydin D, Guven O. *Polym Adv Technol* 1997;8:574–578.
222. Duran S, Solpan D, Guven O. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B* 151:1999:196–199.
223. Şolpan D, Kölge Z. *Radiat Phys Chem* 2006;75:120-128.
224. Wang Y, Zeng L, Ren X, Song H, Wang A. *J Environ Sci* 2010;22:7-14.
225. Liu Y, Zheng Y, Wang A. *J Environ Sci* 2010;22:486-493.
226. Hamdaouia O, Naffrechoux E. *J Hazard Mater* 2007;147:381–394.
227. Senthil Kumar P, Ramalingam S, Senthamarai C, Niranjanaa M, Vijayalakshmi P, Sivanesan S. *Desalination* 2010;261:52-60.
228. Jovanović S, Jeremić K. Eksperimentalna fizička hemija. Beograd: TMF, 2001.

- 
229. Czepirski L, Balys MR, Czepirska EK. *Internet J Chem* 2003;3:14.
230. Đorđević SĐ, Dražić VJ. *Fizička hemija*. Beograd: TMF: 2000. pp 449-450.
231. Butt H-J, Graf K, Kappl M. *Physics and Chemistry of Interfaces* Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2003. pp 186-187.
232. Öztaş NA, Karabakan A, Topal Ö. *Micropor Mesopor Mater* 2008;111:200-205.
233. Liu Y, Zheng Y, Wang A. *J Environ Sci* 2010;22:486-493.
234. Mall ID, Srivastava VC, Agarwal NK, Mishra IM. *Colloid Surface A* 2005;264:17–28.
235. Fytianos K, Voudrias E, Kokkalis E. *Chemosphere* 2000;40:3-6.
236. Caliska N, Kul AR, Alkan S, Gokirmak Sogut E, Alacabey İ. *J Hazard Mater* 2011;193:27– 36.
237. Gil A, Assis FCC, Albeniz S, Korili SA. *Chem Eng J* 2011;168:1032–1040.
238. Hutson ND, Yang RT. *Adsorption* 1997;3:189-195.
239. Senthil Kumar P, Ramalingam S, Senthamarai C, Niranjanaa M, Vijayalakshmi P, Sivanesan S. *Desalination* 2010;261:52-60.
240. Inglezakis VJ. *Micropor Mesopor Mater* 2007;103:72-81.
241. Olgun A, Atar N. *J Hazard Mater* 2009;161:148–156.
242. El-Said AG, Badawy NA, Abdel-Aal AY, GaramonIonics SE. *Ionics* 2011;17:263–270.
243. Kumar RP, Varanasi S, Purushothaman V. *Indian J Sci Technol* 2010;3:44-47.
244. Ho YS, McKay G. *Process Biochem* 1999;34:451–465.
245. Ho YS, McKay G, Wase DAJ, Foster CF. *Adsorp Sci Technol* 2000;18:639-650.
246. Önal Y. *J Hazard Mater* 2006;137:1719-1728.
247. Kuo C-Y, Wu C-H, Wu J-Y. *J Colloid Interface Sci* 2008;327:308–315.
248. Ofomaja AE. *Bioresour Technol* 2010;101:5868-5876.
249. Malash GF, El-Khaiary MI. *Chem Eng J* 2010;163:256–263.
250. Nethaji S, Sivasamy A, Thennarasu G, Saravanan S. *J Hazard Mater* 2010;181:271-280.
251. Adnadević B, Mojović Z, Abu Rabi A, Jovanović J. *Chem Eng Technol* 2007;30:1228–1234.
252. Sancey B, Trunfio G, Charles J, Minary J-F, Gavaille S, Badot P-M, Crini G. *J Environ Manage* 2011;92:765-772.

- 
253. Dostanić J, Dimitrijević M, Jančić-Hajenman R, Volkov-Husović T. Beograd: SIM, 2008, pp 81.
254. Pajnik N. Diplomski rad: Uticaj rastvora pesticida na ubrzano starenje bočica od poli(etilenterftalata) ispitivan polariskopijom i metodom analize slike. Beograd: TMF, 2010.
255. Rufino ES, Monteiro EEC. *Polymer* 2000;41:4213–4222.
256. Cárdenas G, Muñoz C, Carbacho H. *Eur Polym J* 2000;36:1091-1099.
257. Thomas JB, Creecy CM, McGinity JW, Peppas NA. *Polym Bull* 2006;57:11–20.
258. McNeill IC, Ahmed S, Memetea L. *Polym Degrad Stab* 1995;47:423-433.
259. Hekmat A, Barati A, Vasheghani Frahani E, Afraz A. *World Acad Sci Eng Technol* 2009;56:96-100.
260. Pourjavadi A, Barzegar S, Zeidabadi F. *React Funct Polym* 2007;67:644–654.
261. Pourjavadi A, Ghasemzadeh H, Soleyman R. *J Appl Polym Sci* 2007;105:2631–2639.
262. Li A, Wang A, Chen J. *J Appl Polym Sci* 2004;92:1596-1603.
263. Baker JP, Hong LH, Blanch HW, Pransnitz JM. *Macromolecules* 1992;27:1446-1454.
264. Lee WF, Yeh PL. *J Appl Polym Sci* 1997;64:2371-2380.
265. Leone G, Delfini M, Di Cocco ME, Borioni A, Barbucci R. *Carbohydr Res* 2008;343:317–327.
266. Kangwansupamonkon W, Jitbunpot W, Kiatkamjornwong S. *Polym Degrad Stab* 2010;95:1894-1902.
267. Đonlagić JA, Petrović ZS. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 2004;42:3987-3999.
268. Jiang H, Su W, Mather PT, Bunning TJ. *Polymer* 1999;40:4593-4602.
269. Hu YH, Chen CY, Wang CC. *Polym Degrad Stab* 2004;84:545-553.
270. Wang Y, Ma J, Yang S, Xu J. *Colloids Surf A* 2011;390:20-24.
271. [http://www.iza-online.org/synthesis/VS\\_2ndEd/IR\\_Spectroscopy.htm](http://www.iza-online.org/synthesis/VS_2ndEd/IR_Spectroscopy.htm)
272. Rutkaite R, Buika G, Kreiveniene N, Grazulevicius JV. *Polym Degrad Stab* 2002;78:143-147.
273. Bianco G, Soldi MS, Pinheiro EA, Pires ATN, Gehlen MH, Soldi V. *Polym Degrad Stab* 2003;80:567–574.
274. McNeill IC, Ahmed S, Memetea L. *Polym Degrad Stab* 1995;48:89-97.

- 
275. Azhgozhinova GS, Güven O, Pekel N, Dubolazov AV, Mun GA, Nurkeeva ZS. *J Colloid Interface Sci* 2004;278:155-159.
276. Zulfiqar M, Hussain R, Zulfiqar S, Mohammad D, McNeill IC. *Polym Deg Stab* 1994;45:115-120.
277. von Lampe I, Schultze D, Zygalsky F. *Polym Degrad Stab* 2001;73:87-92.
278. Garay MT, Alava C, Rodriguez M. *Polymer* 2000;41:5799-5807.
279. Aruchamy A, Blackmore KA, Zelinski BJJ, Uhlmann DR, Booth C. *Mater Res Soc Symp Proc* 1992;249:353-357.
280. Grohens Y, Brogly M, Labble C, Schultz J. *Eur Polym J* 1997;33:691.
281. Zhao ZX, Li Z, Xia QB, Bajalis , Xi HX, Lin YS. *Chem Eng J* 2008;142:263-270.
282. Xu K, Wang J, Xiang S, Chen Q, Yue Y, Su X, Song C, Wang P. *Compos Sci Technol* 2007;67:3480-3486.
283. Kabiri K, Zohuriaan-Mehr MJ. *Macromol Mater Eng* 2004;289:653-661.
284. Prior-Cabanillas A, Quijada-Garrido I, Frutos G, Barrales-Rienda JM. *Polymer* 2005;46:685-693
285. Khawam A, Flanagan DR. *J Pharm Sci* 2006;95:472-498.
286. Bangarusampath DS, Ruckdäschel H, Altstädt V, Sandler JKW, Garray D, Shaffer MSP. *Polymer* 2009;50:5803-5811.
287. Li Q, Y Q-Y, Su Y, Gao B-Y, Sun H-J. *Chem Eng J* 2010;158:489-497.
288. Zheng J-C, Feng HM, Lam MHW, Lam PKS, Ding YW, Yu HQ. *J Hazard Mater* 2009;171:780-785
289. Milosavljević NB, Ristić MĐ, Perić-Grujić AA, Filipović JM, Štrbac SB, Rakočević ZLj, Kalagasidis Krušić MT. *Colloids Surf A* 2011;388:59-69.
290. Elkady MF, Ibrahim AA, Abd El-Latif MM. *Desalination* 2011;278:412-4233.
291. Lazarevic N, Jovanovic J, Jevremovic M, Nikolic M, Adnadjevic B. *Ind Eng Chem Res* 2010;49:6302-6308.
292. Sokker HH, El-Sawy NM, Hassan MA, El-Anadouli BE. *J Haz Mater* 2011;190:359-365.
293. Kundakci S, Üzümlü ÖB, Karadağ E. *React Funct Polym* 2008;68: 458-473.
294. Kaşgöz H, Durmus A. *Polym Adv Technol* 2008;19:838-845.

---

295. Hu QH, Qiao SZ, Haghseresht F, Wilson MA, Lu GQ. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:733-738.

## Biografija autora

Vesna V. Panić (rođ. Pavlović) je rođena u Beogradu, 02.03.1982. godine. Osnovnu školu je završila u Novoj Pazovi, a opštu gimnaziju u Staroj Pazovi. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je 2001. godine. Diplomirala je na katedri za Organsku hemijsku tehnologiju i polimerno inženjerstvo 2006. godine sa prosečnom ocenom 9.97, odbranivši diplomski rad na temu „Sinteza i svojstva semi-interpenetrirajućih polimernih mreža na bazi poli(*N*-izopropilakrilamida) i poli(vinilalkohola)” sa ocenom 10.0. Dobitnik je pet diploma „Panta S. Tutundžić” za izuzetan uspeh na osnovnim studijama i kao student generacije. Takođe, dobitnik je nagrade Srpskog hemijskog društva za ukupan uspeh postignut tokom osnovnih studija i kao najbolji student Tehnološko-metalurškog fakulteta koji je diplomirao u školskoj 2005/2006. godini.

U januaru 2007. godine upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer „Hemija i hemijska tehnologija” i položila sve predviđene ispite, kao i Završni ispit sa srednjom ocenom 10,0.

Od februara 2007. do januara 2011. godine bila je angažovana na projektu „Sinteza i karakterizacija polimera i polimernih (nano)kompozita definisane molekulske i nadmolekulske strukture” (ev. br.142023) kao stipendista Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije. Od 1.2.2011. godine zaposlena je u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta, u okviru projekta OI 172062 pod nazivom "Sinteza i karakterizacija novih funkcionalnih polimera i polimernih (nano)kompozita". U zvanje istraživač-saradnik izabrana je 22.9.2011. godine.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Весна В. Панић  
број индекса ДС - 15/06

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и својства хидрогелова на бази  
метакрилне киселине модификованих зеолитима

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 20.5.2012.

Весна Панић

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске  
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Весна Панић

Број индекса ДС - 15/06

Студијски програм Хемија и хемијска технологија

Наслов рада Синтеза и својства хидрогелова на бази метакрилне киселине

Ментор Доцент, др Сава Величковић <sup>модификованих зезолитима</sup>

Потписани/а Весна Панић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, 20. 5. 2012.

Весна Панић



Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза и својства хидрогелова на бази  
метакричне киселине модификованих зеслицима

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 20.5.2012.

Весна Јанковић

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.