



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD
INŽENJERSTVO MATERIJALA



Strukturiranje polimernih mreža na osnovu akrilamida i akrilne kiseline

Doktorska disertacija

Tamara Erceg

Mentor: docent dr Ivan Ristić

Novi Sad, 2019.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA
--

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

Monografska publikacija

TD

Tip zapisa:

Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada:

Doktorska disertacija

VR

Autor:

Tamara Erceg, master inženjer tehnologije

AU

Mentor:

dr Ivan Ristić, docent

MN

Naslov rada:

Strukturiranje polimernih mreža na osnovu akrilamida i
akrilne kiseline

NR

Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski/Engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina: GO	2019.
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	21000 Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, Srbija
Fizički opis rada: FO	Broj poglavlja: 7 Broj strana: 119 Lit. citata: 150 Tabela: 22 Slika/Grafikona: 52
Naučna oblast: NO	Hemijsko-tehnološke nauke

Naučna disciplina:

Inženjerstvo materijala

ND

Predmetna odrednica / ključna reč:

Zelena hemija; polimerne mreže; inteligentni materijali;

PO

akrilamid i akrilna kiselina;

natrijum karboksimetilceluloza; karboksilne kiseline;

mikrotalasna sinteza; radikalna polimerizacija;

stepen bubrenja; flokulaciona svojstva

UDK

Čuva se:

Biblioteka Tehnološkog fakulteta Novi Sad, Bulevar cara

ČU

Lazara 1, Srbija

Važna napomena:

VN

Izvod/apstrakt:

U ovom radu sintetisani su hidrogelovi na osnovu akrilamida i akrilne kiseline, radikalnom polimerizacijom, primenom konvencionalne i mikrotalasne metode sinteze. Varirani su početni odnosi monomera i udeo umreživača, u cilju ispitivanja uticaja sastava reakcione smeše na svojstva dobijenih hidrogelova. Optimizovani su uslovi sinteze u mikrotalasnom polju kao brže, jednostavnije i ekonomičnije metode. U cilju uspostavljanja korelacije između mehanizma sinteze, strukture i svojstava dobijenih hidrogelova, primenom relevantnih metoda karakterizacije, upoređena su apsorpciona, reološka, toplotna i strukturna svojstva hidrogelova dobijenih dvema metodama.

IA

Ustanovljeno je da se mikrotalasnom metodom sinteze na brži i jednostavniji način uz smanjen utrošak vremena i energije dobijaju hidrogelovi konkurentni onima koji se dobijaju konvencionalnim zagrevanjem u vodenom rastvoru. Drugi deo doktorata obuhvata sintezu hidrofilnih polimernih mreža na osnovu natrijum karboksimetilceluloze (NaCMC) i karboksilnih kiselina, od kojih je jedna serija sintetisana prožimanjem linearnim kopolimerima akrilamida i akrilne kiseline u cilju povećanja potencijala primene u flokulacione svrhe. Rezultati ispitivanja svojstava bubrenja, strukturnih toplotnih i flokulacionih svojstava pokazali su međusobno slaganje. Dobijeni rezultati pokazali su da od primenjenih karboksilnih kiselina, linunska kiselina u udelu od 15% u odnosu na masu NaCMC daje hidrogelove najboljih svojstava. Kombinacijom ove mreže sa kopolimerom akrilamida i akrilne kiseline u masenom odnosu 10/90, stvara se teorijska platforma za dobijanja flokulanta koji bi mogao da pokaže visoku efikasnost u prečišćavanju vode u kojoj dominiraju pozitivno naelektrisane čestice, pravilnim izborom parametara flokulacije.

Datum prihvatanja teme od strane

Senata:

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(naučni stepen/ime i
prezime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik:

dr Branka Pilić, redovni profesor,
Tehnološki fakultet Novi Sad

Mentor:

dr Ivan Ristić, docent,

Tehnološki fakultet Novi Sad

Član:

dr Suzana Cakić, redovni profesor,

Tehnološki fakultet u Leskovcu

Član:

dr Miroslav Hadnađev, viši naučni saradnik,

Institut za prehrambene tehnologije u Novom Sadu

Član:

dr Vesna Vasić, naučni saradnik

Tehnološki fakultet Novi Sad

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY

KEY INFORMATION DOCUMENTACION

Ordinal number:

ON

Identification number:

IN

Document type:

Monographic publication

DT

Type of record:

Textual printed material

TR

Type of work:

Ph.D. Thesis

TW

Author:

M.Sc. Tamara Erceg

AU

Mentor:

Dr Ivan Ristić, Docent

MN

Title of work:

Structuring of polymer networks based on acrylamide
and acrylic acid

TI

Language of text:

Serbian (Latin)

LT

Language of abstract:

Serbian / English

LA

Country of publication:

Serbia

CP

Locality of publication:

Vojvodina

LP

Publication year: 2019.
PY

Publisher: Author's reprint
PB

Place and address: 21000 Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1
PA
Serbia

Physical description: Number of chapters: 7
PD
Number of pages: 119
Lit. quote: 150
Table: 23
Image / Graph: 52

Scientific field: Chemical-Technological Sciences
SF

Scientific discipline: Materials Engineering
SD

Subject / keyword: Green chemistry; polymer networks; intelligent
SKW
materials;
acrylamide and acrylic acid; sodium
carboxymethylcellulose; carboxylic acids;
microwave synthesis; radical polymerization;
degree of swelling; flocculation properties

Holding data: Library of the Faculty of Technology, Novi Sad, Bulevar
HD
cara Lazara 1, Serbia

UC:

Important note: No
IN

Abstract:

AB

In this paper, hydrogels based on acrylamide and acrylic acid were synthesized using conventional and microwave synthetic methods via free-radical polymerization. The initial monomers ratio and amount of crosslinking agent were varied in order to investigate the effect of the composition of the reaction mixture on the properties of the obtained hydrogels. The conditions of synthesis in the microwave field as faster simpler and more economical method have been optimized. In order to establish a correlation between the mechanism of synthesis, structure and properties of the obtained hydrogels using the relevant methods of characterization, the absorption, rheological, thermal and structural properties of the hydrogels obtained by the two methods were compared. It has been found that the microwave synthesis is a faster and simpler method, which enables reduced consumption of time and energy and produces hydrogels competitive to those ones obtained by conventional heating in aqueous solution. The second part of the thesis includes the synthesis of hydrophilic polymer networks based on sodium carboxymethylcellulose (NaCMC) and carboxylic acids, whereby one series is synthesized by interpenetration of the network using the linear acrylamide and acrylic acid copolymers in order to increase the potential application of hydrogels for flocculation purposes. The results of measurements of swelling, structural, thermal and flocculation properties have shown mutual agreement. The obtained results have shown that among applied carboxylic acids, citric acid in the amount of 15% per

mass of NaCMC, has given the hydrogels with the best properties. The Combination of this network with a copolymer of acrylamide and acrylic acid in a mass ratio of 10/90 has created a theoretical platform for the production of flocculant which could show high efficacy in purifying of water dominated by positively charged particles.

Accepted on Senate on:

AS

Defended on:

DE

Thesis Defend Board:

DB

Dr Branka Pilić, Full professor,
Faculty of Technology Novi Sad, President

Dr Ivan Ristić, Docent
Faculty of Technology Novi Sad, Mentor/Fellow

Dr Suzana Cakić, Full Professor
Faculty of Technology Leskovac, Fellow

Dr Miroslav Hadnađev, Associate Research Professor
Institute of Food Technology of Novi Sad, Fellow

Dr Vesna Vasić, Assistant Research Professor
Faculty of Technology Novi Sad, Fellow

Da bi se određeno delo uspešno privelo kraju, potrebno je više ljudi, dok je greška uvek direktna posledica pojedinca. Ako se završetak doktorske disertacije za nepune 3 godine posmatra kao uspeh, ovom prilikom bih se zahvalila svim ljudima koji su mi direktno ili indirektno pomogli na ovome putu, koji nije bio samo u naučnom smislu afirmativan.

Zahvaljujem se, pre svega, mentoru dr Ivanu Ristiću što me je prihvatio kao kandidata, na pravom izboru teme, uvođenju u ovu oblast istraživanja, smernicama, prenesenom znanju, prvim koracima, brzim odgovorima i korisnim životnim lekcijama koje su mi omogućile da budem samostalna, samosvesna i uvek oslonjena na sebe.

Posebno se zahvaljujem profesorici Radmili Radičević na bezgraničnoj podršci, savetima, sugestijama, nesebično podeljenom znanju u svim oblastima života, što je uvek bila glas razuma i osoba kojoj sam mogla da se obratim za svaku životnu nedoumicu, koja je uvek bila realna, objektivna, konstantno mi je ulivala samopouzdanje i veru u sopstvene kapacitete i nikada nije štedela reči hvale za mene.

Zahvaljujem se profesorici Branki Pilić na korisnim savetima i sugestijama, podršci i izlaženju u susret u veoma važnim momentima.

Zahvalnost dugujem profesorici Suzani Cakić, koja mi je omogućila da deo istraživanja uradim u njenoj laboratoriji, koja mi je dala korisne sugestije i aktivno učestvovala u izradi ove teze.

Veliko hvala dr Miroslavu Hadnađevu i dr Tamari Dapčević-Hadnađev koji su svoje znanje i iskustvo inkorporirali u izradu ove disertacije, o čijoj profesionalnosti, stručnosti, korektnosti i brzini rada mogu da kažem sve najlepše.

Zahvaljujem se dr Vesni Vasić, koja mi je otvorila vrata Laboratorije za vodu i otpadne vode i omogućila da deo eksperimenata odradim u njihovim prostorijama i dala značajan doprinos svojim znanjem i iskustvom.

Zahvalnost dugujem i dr Miroslavu Cvetinovu na sjajnoj saradnji, nesebično pruženim savetima i sugestijama koji su poboljšali kvalitet ovog rada.

Želim da se zahvalim i profesorici Jaroslavi Budinski-Simendić, rukovodiocu projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja III 45022, koja mi je dala potpune naučne i nastavne slobode na projektu i na svojim predmetima i izlazila u susret kad god je to bilo potrebno.

Zahvaljujem se svim kolegama sa projekta III 45022 i Katedre za inženjerstvo materijala koji su mi na bilo koji način pomogli u ovoj životnoj etapi.

Na kraju, zahvaljujem se svojoj mami, babi, široj porodici, prijateljima u koje ubrajam i moje drage sestre i kolege, sve drage osobe u okvirima ove zgrade i van nje, kojih je mnogo da bih ih pojedinačno nabrajala, a koji su mi bili velika podrška u svemu, rame za plakanje, koji su slušali i trpili moje besove i stresove i bili inicijatori srećnih momenata.

I, naravno, zahvaljujem se mojoj divnici Žizel ☺

T E

Spisak slika

- Slika 1.** Šematski prikaz idealne kovalentne mreže.
- Slika 2.** Primer strukture supermolekularnog hidrogela
- Slika 3.** Šematski prikaz a. poluprožimajućih, b. prožimajućih polimernih mreža
- Slika 4.** Formiranje hidrogelova: a. fizičkim umrežavanjem, b. hemijskim umrežavanjem.
- Slika 5.** Režim variranja amplitude, gde se na x - osi nalaze vrednosti napona smicanja (τ_f), a na y - osi vrednosti modula (G' , G'').
- Slika 6.** Prikaz praćenja umrežavanja oscilatornom reometrijom.
- Slika 7.** Strukturna formula: a. akrilamida, b. akrilne kiseline.
- Slika 8.** Strukturna formula *N,N*-metilenbisakrilamida.
- Slika 9.** Strukturna formula amonijum persulfata.
- Slika 10.** Strukturna formula kalijum persulfata.
- Slika 11.** Strukturna formula *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina.
- Slika 12.** Strukturna formula natrijum karboksimetilceluloze.
- Slika 13.** Strukturna formula dihidrata oksalne kiseline.
- Slika 14.** Strukturna formula sukcinatne kiseline.
- Slika 15.** Strukturna formula adipinske kiseline.
- Slika 16.** Strukturna formula limunske kiseline.
- Slika 17.** Strukturna formula p-toluensulfonske kiseline.
- Slika 18.** Struktura kopolimera na osnovu akrilamida i akrilne kiseline umreženog *N,N'* – metilenbisakrilamidom
- Slika 19.** Uzorci konvencionalno (levo) i mikrotalasno (desno) sintetisanih kserogelova.
- Slika 20.** FT-IR spektri hidrogelova sintetisanih sa 1% MBAM primenom APS kao inicijatora: a) 100/0, b) 80/20, c) 50/50, d) 10/90 Aam/Aac.
- Slika 21.** FT-IR spektri hidrogelova sa odnosom monomera 10/90, sintetisanih: a) konvencionalnom metodom, b) mikrotalasnim zagrevanjem.
- Slika 22.** a) HPLC hromatogram standardnog rastvora akrilne kiseline $c = 0,06 \text{ mg/cm}^3$, $R_t = 2,946 \text{ min}$, b) UV spektar akrilne kiseline, $\lambda_{\text{max}} = 205 \text{ nm}$.

Slika 23. Kalibraciona kriva koja je korišćena za određivanje koncentracije akrilne kiseline u ekstrahovanim uzorcima sintetisanih hidrogelova primenom HPLC metode (detekcija $\lambda_{\max} = 205$ nm, retenciono vreme $R_t = 2,946$ min).

Slika 24. a) HPLC hromatogram standardnog rastvora akrilamida, $c = 0,6$ mg/cm³, $R_t = 2,62$ min, b) UV spektar Aam sa DAD detektora, $\lambda_{\max} = 220$ nm.

Slika 25. Kalibraciona kriva koja je korišćena za određivanje koncentracije akrilamida u ekstrahovanim uzorcima sintetisanih hidrogelova primenom HPLC metode (detekcija $\lambda_{\max} = 220$ nm, retenciono vreme $R_t = 2,61$ min).

Slika 26. a) HPLC hromatogram standardnog rastvora N,N'-metilenbisakrilamida, $c = 0,3$ mg/cm³, $R_t = 2,52$ min, b) UV spektar MBAM sa DAD detektora, $\lambda_{\max} = 225$ nm.

Slika 27. Kalibraciona kriva koja je korišćena za određivanje koncentracije N,N'-metilenbisakrilamida u ekstrahovanim uzorcima sintetisanih hidrogelova primenom HPLC metode (detekcija 225 nm, retenciono vreme pika, $R_t = 2,52$ min.).

Slika 28. Šematski prikaz bubrenja Aam/Aac hidrogela u destilovanoj vodi.

Slika 29. Zavisnost stepena bubrenja od vremena za Aam/Aac hidrogelove sintetisane konvencionalnom metodom, sa 1% MBAM, primenom APS-a kao inicijatora (pH 7).

Slika 30. Zavisnost stepena bubrenja od vremena za Aam/Aac hidrogelove sintetisane u mikrotalasnom polju, sa 1% MBAM, primenom APS-a kao inicijatora (pH 7).

Slika 31. Zavisnost stepena bubrenja od vremena za Aam/Aac hidrogelove sintetisane konvencionalnom metodom, sa 1% MBAM, primenom APS-a kao inicijatora (pH 3).

Slika 32. Zavisnost stepena bubrenja od vremena za Aam/Aac hidrogelove sintetisane u mikrotalasnom polju, sa 1% MBAM, primenom APS-a kao inicijatora (pH 3).

Slika 33. Zavisnost stepena bubrenja od vremena za Aam/Aac hidrogelove sintetisane konvencionalnom metodom, sa 1% MBAM, primenom APS-a kao inicijatora (pH 10).

Slika 34. Zavisnost stepena bubrenja od vremena za Aam/Aac hidrogelove sintetisane mikrotalasnom metodom, sa 1% MBAM, primenom APS-a kao inicijatora (pH 10).

Slika 35. Zavisnost stepena bubrenja od vremena za hidrogelova sa istim odnosom monomera (10/90 Aam/Aac), a različitim udelom umreživača, sintetisanim u mikrotalasnom reaktoru.

Slika 36. Dinamičko-reološki spektri hidrogelova sintetisanih konvencionalnom metodom, sa 1% MBAM, primenom APS-a kao inicijatora (puni simboli - G' , prazni simboli - G'').

Slika 37. Dinamičko-reološki spektri hidrogelova sintetisanih mikrotalasnom metodom, sa 1% MBAM, primenom APS-a kao inicijatora (puni simboli - G' , prazni simboli – G'').

Slika 38. Dinamičko-reološki spektri hidrogelova 10/90 sintetisanih mikrotalasnom metodom primenom različitih udela umreživača (1,2 i 3%) i APS-a kao inicijatora (puni simboli - G' , prazni simboli – G'').

Slika 39. DSC krive hidrogelova 80/20 sintetisanih primenom: a) APS kao inicijatora, b) PPS kao inicijatora.

Slika 40. DSC krive hidrogelova 10/90 sintetisanih sa: a) 1, b) 2, c) 3 % umreživača, sintetisanih u mikrotalasnom polju, primenom APS-a kao inicijatora.

Slika 41. XRD dijagrami Aam/Aac hidrogelova sa odnosom monomera: a) 100/0, b) 80/20, sintetisanih u mikrotalasnom polju, primenom PPS-a kao inicijatora.

Slika 42. XRD dijagrami poliakrilamidnih hidrogelova sa istim udelom umreživača, sintetisanih primenom istog inicijatora: a) mikrotalasnom metodom, b) konvencionalnom metodom.

Slika 43. FT-IR spektri kopolimera sintetisanih primenom APS kao inicijatora: a) 100/0, b) 80/20, c) 50/50, d) 10/90 Aam/Aac.

Slika 44. Polimerne mreže na osnovu NaCMC: a. monokomponentna, b. poluprožimajuća.

Slika 45. FT-IR spektri čiste NaCMC (a) i hidrogelova na osnovu NaCMC umrežene b) sukcinatnom kiselinom (SK), c) oksalnom kiselinom (OK), d) limunskom kiselinom (LK), e) adipinskom kiselinom (AK).

Slika 46. FT-IR spektri a) NaCMC umrežene limunskom kiselinom (15%) i poluprožimajućih mreža na osnovu NaCMC umrežene limunskom kiselinom (15%) i kopolimera akrilamida i akrilne kiseline b) u odnosu 50/50 c) 80/20, d) 10/90.

Slika 47. Zavisnost stepena bubrenja od vremena za hidrogelove na osnovu NaCMC i 15% oksalne (OK), sukcinatne (SK), limunske (LK), adipinske (AK) kiseline.

Slika 48. Zavisnost stepena bubrenja od vremena za hidrogelove na osnovu NaCMC umrežene limunskom kiselinom (5, 10 i 15% u odnosu na masu NaCMC).

Slika 49. Zavisnost stepena bubrenja od vremena kod monokomponentnih i poluprožimajućih polimernih mreža sintetisanih sa 15% limunske kiseline (LK).

Slika 50. Zavisnost frakcije gela od udela limunske kiseline u NaCMC polimernim mrežama.

Slika 51. DSC krive polimernih mreža sintetisanih primenom 15% umreživača: a) oksalne kiseline, b) sukcinatne kiseline, c) adipinske kiseline, d) limunske kiseline.

Slika 52. DSC krive poluprožimajućih polimernih mreža sa 15% limunske kiseline i kopolimerom: a) 10/90, b) 50/50, c) 80/20.

Spisak tabela

Tabela 1. Sastav reakcione smeše za sintezu hidrogelova konvencionalnom i mikrotalasnom metodom

Tabela 2. Sastav reakcione smeše kopolimera sintetisanih konvencionalnom metodom

Tabela 3. Sastav polimernih mreža na osnovu NaCMC

Tabela 4. Sastav poluprožimajućih polimernih mreža na osnovu NaCMC

Tabela 5. Tabela sa apsorpcionim pikovima u IR spektru hidrogelova na osnovu akrilamida i akrilne kiseline sa odgovarajućim funkcionalnim grupama

Tabela 6. Vrednosti površina pikova za standardne rastvorenje akrilne kiseline

Tabela 7. Vrednosti površina pikova za standardne rastvorenje akrilamida

Tabela 8. Vrednosti površina pikova za standardne rastvorenje *N,N'*-metilenbisakrilamida sa HPLC hromatograma na $R_t = 2,52$ min

Tabela 9. Vrednosti površine pikova i količine rezidualne akrilne kiseline u uzorcima hidrogelova, $R_t = 2,82 - 2,99$ min

Tabela 10. Vrednosti površine pikova i količine rezidualnog akrilamida u uzorcima hidrogelova, $R_t = 2,61 - 2,66$ min

Tabela 11. Vrednosti površine pikova i količine rezidualnog *N,N'* - metilenbisakrilamida u uzorcima hidrogelova, $R_t = 2,52$ min

Tabela 12. Vrednosti površine pikova i količine rezidualne akrilne kiseline, akrilamida i *N,N'* - metilenbisakrilamida u uzorcima hidrogelova sa istim odnosom monomera (50/50), a različitim udelom umreživača (1, 2, 3% u odnosu na masu monomera)

Tabela 13. Vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja u neutralnoj sredini za hidrogelove sintetisane konvencionalnom i mikrotalasnom metodom primenom različitih inicijatora

Tabela 14. Vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja u kiseljoj sredini za hidrogelove sintetisane konvencionalnom i mikrotalasnom metodom primenom oba inicijatora

Tabela 15. Vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja u alkalnoj sredini za hidrogelove sintetisane konvencionalnom i mikrotalasnom metodom primenom oba inicijatora

Tabela 16. Vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje za hidrogelove sa različitim odnosom monomera, sintetisane primenom 1% MBAM i APS-a kao inicijatora

Tabela 17. Molekulske mase Aam/Aac kopolimera sintetisanih primenom APS-a kao inicijatora

Tabela 18. Tabela sa apsorpcionim pikovima u IR spektru hidrogelova na osnovu natrijum karboksimetilceluloze sa odgovarajućim funkcionalnim grupama

Tabela 19. Iznos frakcije gela za polimerne mreže sintetisane sa 15% različitih umreživača – oksalna kiselina (OK), sukcinatna kiselina (SK), limunska kiselina (LK), adipinska kiselina (AK)

Tabela 20. Iznos frakcije gela za poluprožimajuće polimerne mreže sintetisane primenom 15% limunske kiseline i kopolimera akrilamida i akrilne kiseline u odnosima 10/90, 50/50, 80/20

Tabela 21. Vrednosti mutnoće suspenzije kaolina nakon flokulacione aktivnosti polimernih mreža sa 15% oksalne kiseline (OK), sukcinatne kiseline (SK), adipinske kiseline (AK) i limunske kiseline (LK)

Tabela 22. Vrednosti mutnoće suspenzije kaolina nakon flokulacione aktivnosti poluprožimajućih polimernih mreža na osnovu NaCMC umrežene limunskom kiselinom 15%) i prožete kopolimerom akrilamida i akrilne kiseline u inicijalnom odnosu 10/90, 50/50, 80/20

Sadržaj

1. UVOD I CILJ RADA.....	1
2. TEORIJSKI DEO	5
2.1. Hidrofilne polimerne mreže – hidrogelovi.....	10
2.1.1. Klasifikacija hidrofilnih polimernih mreža – hidrogelova	12
2.1.1.1. Hidrogelovi na osnovu akrilamida i akrilne kiseline – dostignuća i perspektive	18
2.1.1.2. Hidrogelovi na osnovu NaCMC – dostignuća i perspektive	20
2.2. Svojstva hidrofilnih polimernih mreža.....	30
2.2.1. Polimerne mreže na osnovu poli(akrilamid-ko-akrilne kiseline)	30
2.2.2. Polimerne mreže na osnovu natrijum karboksimetilceluloze.....	31
2.2.3. Dinamičko-reološka svojstva hidrofilnih polimernih mreža	32
3. EKSPERIMENTALNI DEO	36
3.1. Materijali	37
3.2. Sinteza polimernih mreža.....	41
3.2.1. Sinteza hidrogelova radikalnom polimerizacijom u vodenom rastvoru.....	42
3.2.2. Sinteza hidrogelova radikalnom polimerizacijom u mikrotalasnom polju.....	42
3.2.3. Sinteza kopolimera akrilamida i akrilne kiseline radikalnom polimerizacijom u vodenom rastvoru	42
3.2.4. Sinteza polimernih mreža na osnovu natrijum-karboskimetil celuloze.....	43
3.3. Ispitivanja svojstava dobijenih polimernih mreža.....	44
3.3.1. Infracrvena spektroskopija sa Furierovom transformacijom (FT-IR)	44
3.3.2. Analiza sadržaja rezidualnih reaktanata	45
3.3.3. Određivanje svojstava bubrenja hidrogelova	45
3.3.4. Određivanje frakcije gela.....	46
3.3.5. Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija (DSC).....	46
3.3.6. Gel propusna hromatografija (GPC).....	46
3.3.7. Analiza reoloških svojstava	47
3.3.8. Rendgenska difrakciona analiza	47
3.3.9. Flokulacioni test	47
4. REZULTATI I DISKUSIJA	49
4.1. Hidrogelovi na osnovu akrilamida i akrilne kiseline	50

4.1.1. Sinteza hidrogelova na osnovu akrilamida i akrilne kiseline	50
4.1.2. Hemijska struktura hidrogelova na osnovu akrilamida i akrilne kiseline	53
4.1.3. Određivanje rezidualnih monomera	55
4.1.4. Svojstva bubrenja hidrogelova na osnovu akrilamida i akrilne kiseline	62
4.1.4.1. Ispitivanje bubrenja akrilatnih hidrogelova pri neutralnom pH.....	64
4.1.4.2. Ispitivanje bubrenja hidrogelova u kiseloj sredini (pH 3)	66
4.1.4.3. Ispitivanje bubrenja hidrogelova u alkalnoj sredini (pH 10)	68
4.1.5. Reološko ponašanje hidrogelova na osnovu akrilamida i akrilne kiseline.....	71
4.1.6. Analiza toplotnih svojstava Aam/Aac hidrogelova	74
4.1.7. Rendgenostrukturalna analiza sintetisanih hidrogelova	76
4.2. Kopolimeri na osnovu akrilamida i akrilne kiseline	78
4.2.1. Sinteza kopolimera na osnovu akrilamida i akrilne kiseline	78
4.2.2. Hemijska struktura kopolimera na osnovu akrilamida i akrilne kiseline	79
4.2.3. Analiza molekulskih masa kopolimera GPC metodom.....	79
4.3. Polimerne mreže na osnovu NaCMC.....	80
4.3.1. Sinteza polimernih mreža na osnovu NaCMC	80
4.3.2. Hemijska struktura polimernih mreža na osnovu NaCMC	81
4.3.3. Svojstva bubrenja polimernih mreža na osnovu NaCMC	83
4.3.4. Frakcija gela	86
4.3.5. Analiza toplotnih svojstava polimernih mreža na osnovu NaCMC	89
4.3.6. Analiza flokulacionih svojstava polimernih mreža	90
5. ZAKLJUČCI.....	94
6. LITERATURA.....	98
7. PRILOZI.....	112

1. UVOD I CILJ RADA

Razvoj tehnologije, saobraćaja, poljoprivrede, ambalažne industrije, tehnologije zaštite i odbrane i drugih oblasti savremenog života, pod snažnim je uticajem otkrića i razvoja funkcionalnih materijala. Termin „funkcionalni materijali“ odnosi se na materijale koji se odlikuju specijalnim svojstvima koja se menjaju/prilagođavaju promenama u okruženju i omogućavaju im veliki broj primena. Oni pokrivaju široko područje različitih materijala uključujući organske, neorganske, hibridne, tvrde, meke, sa svojstvima i strukturom koji ih čine optički aktivnim, elektroprovodnim, magnetnim itd. U osnovi mekih organskih materijala koji menjaju svojstva s promenama u spoljnoj sredini nalaze se polimerne mreže. Polimerne mreže nastaju povezivanjem segmenata polimernih lanaca kovalentnim vezama pri čemu se formiraju hemijski čvorovi mreže ili sekundarnim interakcijama pri čemu nastaju fizički čvorovi mreže koji su, za razliku od hemijskih, privremeni. Svojstva materijala u čijoj osnovi se nalaze polimerne mreže uslovljena su postojanjem i prirodom čvorova mreže. Postojanost i mogućnost višestruke primene polimernih mreža sa hemijskim čvorovima daje im prednost u odnosu na mreže sa fizičkim čvorovima. Mreže koje sadrže hemijske čvorove dobijaju se lančanim i stupnjevitim reakcijama polimerizacije. Posebnu klasu polimernih mreža čine hidrogelovi koji predstavljaju trodimenzionalno umrežene hidrofilne polimerne lance koji u vodi bubre, ali se u njoj ne rastvaraju [1,2]. Različiti tipovi hidrogelova razvijeni poslednjih decenija postali su materijali izbora za mnoge primene. Koristeći odgovarajuće monomere i gradivne jedinice moguće je dobiti hidrogelove koji menjaju svoja svojstva kao odgovor na promenu stimulanasa iz spoljne sredine kao što su promena temperature, pH, jonske jačine rastvora, pritiska, svetlosti, električnog i magnetnog polja. Sposobnost posebnih tipova hidrogelova da daju željeni odgovor na promenu uslova spoljašnje sredine klasifikuje ih kao inteligentne materijale [3,4]. Stimulacija iz spoljašnje sredine koja dovodi do željenog odziva u gelu podrazumeva aktivaciju mehanizma koji vodi ka promeni boje, viskoznosti, zapremine ili oblika hidrogela što se dalje odražava na njegova primenska svojstva [5]. Najvažnije svojstvo hidrogelova jeste bubrenje, odnosno sposobnost apsorpcije vode. Mehanizmi koji omogućavaju proces bubrenja jesu osmotski pritisak, kapilarne sile, kao i vezivanje molekula vode vodoničnim vezama za hidrofilne grupe u strukturi hidrogela [6].

Hidrogelovi koji poseduju jonizujuće katjonske i/ili anjonske grupe su osetljivi na promenu pH vrednosti sredine koja u značajnoj meri uslovljava i sam proces bubrenja. Bubrenje ovakvih tipova hidrogelova uslovljeno je odnosom pH sredine i pK_a vrednosti anjonskih, odnosno pK_b vrednosti njihovih katjonskih grupa. Anjonske ili kisele grupe otpuštaju proton kada je pH sredine iznad njihove pK_a vrednosti, dovodeći do stvaranja negativnog naelektrisanja duž lanaca polimerne mreže. Elektrostatičko odbijanje između negativno naelektrisanih grupa omogućava lakše prodiranje molekula vode u matricu hidrogela uzrokujući njegovo bubrenje. Katjonske polimerne mreže, sa druge strane, poseduju bazne grupe koje primanjem protona postaju pozitivno naelektrisane pri onoj pH vrednosti sredine koja je ispod njihove pK_b vrednosti. Elektrostatička repulzija između polimernih lanaca i povećana koncentracija pozitivnog naelektrisanja rezultuje u povećanoj apsorpciji vode. Jedan od najproučavanijih inteligentnih hidrogelova koji poseduju i kisele ($-COOH$) i bazne ($-NH_2$) grupe jesu kopolimerni hidrogelovi na osnovu akrilamida i akrilne kiseline. Ovi hidrogelovi reaguju na promene pH vrednosti sredine bubrenjem ili otpuštanjem vode što uzrokuje promene u njihovom obliku, zapremini i reološkim svojstvima. Zahvaljujući inteligentnoj prirodi ovi hidrogelovi mogu da se primenjuju kao senzori, sistemi za kontrolisano otpuštanje lekova, nutrijenata u poljoprivredi, kao flokulanti itd. Da bi polimerni flokulant bio efikasan u prečišćavanju vode mora da poseduje jonizujuće grupe, veliku molekulsku masu ili slabo umreženu strukturu. Idealan flokulant pored efikasnosti u prečišćavanju vode treba da je široko dostupan, odnosno, dobijen na osnovu obnovljivih sirovina. Ovakvim zahtevima mogao bi da odgovori flokulant na osnovu multikomponentne polisaharidne polimerne mreže čiju osnovu čini umrežena natrijum karboksimetilceluloza prožeta linearnim kopolimerom akrilamida i akrilne kiseline. Kombinacijom biorazgradive polimerne mreže i linearnog polimera postiže se regulacija mehaničkih, reoloških, apsorpcionih i potencijalnih flokulacionih svojstava.

Variranjem parametara sinteze kao što su početni odnos monomera, udeo umreživača i metode sinteze, moguće je dizajnirati hidrogelove na osnovu akrilamida i akrilne kiseline željenih svojstava. Sinteza ovih hidrogelova primenom konvencionalnog zagrevanja u vodenom rastvoru se široko primenjuje. Međutim, ovaj proces zahteva značajan utrošak energije i vremena [7]. S obzirom na veliki praktični značaj akrilatnih hidrogelova, pažnja je usmerena ka optimizaciji parametara njihove sinteze, kako bi se ista učinila ekonomičnijom i ekološki prihvatljivijom.

Dipolni karakter monomera (akrilne kiseline i akrilamida) i umreživača, odnosno činjenica da se rastvaraju u polarnom rastvaraču kao što je voda, otvara mogućnost za primenu principa mikrotalasne hemije u sintezi akrilatnih hidrogelova. Sintaza u mikrotalasnom polju poseduje određene prednosti u poređenju sa konvencionalnom sintezom, a to su skraćanje vremena reakcije, manji utrošak energije, mogućnost izvođenja reakcije u ambijentalnim uslovima uz postizanje visokog prinosa proizvoda.

Istraživanja u okviru ove teze imaju za cilj dobijanje hidrofilnih polimernih mreža široke primene kod kojih se variranjem sastava i uslova sinteze mogu menjati svojstva u skladu sa krajnjom primenom. Jedan od ciljeva jeste optimizacija parametara sinteze hidrogelova na osnovu akrilamida i akrilne kiseline u mikrotalasnom polju u cilju dobijanja hidrogelova konkurentnih onima koji se dobijaju polimerizacijom u rastvoru. Neke istraživačke grupe su svojim radovima demonstrirale mogućnost primene mikrotalasa u sintezi hidrofilnih polimernih mreža na osnovu kalemljenog akrilamida [8,9]. Podaci o mikrotalasnju sintezi hidrogelova na osnovu akrilamida i akrilne kiseline u dostupnoj literaturi svode se na svega nekoliko radova u kojima je prikazan uticaj sastava reakcione smeše (odnosa monomera i udela umreživača) na svojstva bubrenja dobijenih hidrogelova u destilovanoj vodi [10]. Uticaj parametara sinteze u mikrotalasnom polju na druga svojstva akrilatnih hidrogelova, te njihovo poređenje sa svojstvima konvencionalno sintetisanih hidrogelova istog početnog sastava, prema do sada objavljenim rezultatima nisu bili tema nijedne studije. Istraživanje inteligentnih hidrofilnih polimernih mreža u čiji sastav ulaze akrilamid i akrilna kiselina u okviru ove teze ima dva pravca. Prvi pravac se odnosi na izučavanje korelacije između parametara sinteze i svojstava hidrofilnih polimernih mreža visokog stepena bubrenja dobijenih radikalnom polimerizacijom u vodenom rastvoru i mikrotalasnom polju, te optimizaciju parametara sinteze u mikrotalasnom polju. Drugi pravac istraživanja odnosi se na optimizaciju sastava multikomponentnih polimernih mreža na osnovu natrijum karboksimetilceluloze i linearnog kopolimera akrilamida i akrilne kiseline izborom odgovarajućeg umreživača (na osnovu višefunkcionalnih karboksilnih kiselina) za natrijum karboksimetilcelulozu, te izborom odgovarajućeg odnosa komponenti u sastavu poluprožimajuće polimerne mreže. Takođe, dobijeni rezultati trebalo bi da pokažu uticaj dužine lanca i funkcionalnosti umreživača na krajnja svojstva dobijene poluprožimajuće polimerne mreže.

U dostupnoj literaturi nema podataka o poluprožimajućim polimernim mrežama ovakvog sastava, zato će se nastojati razjasniti njihova struktura, svojstva i potencijal primene, pre svega kao deo sistema za prečišćavanje vode, što je od značaja zbog niske cene reakcionih komponenti i činjenice da dobijanje i primena pomenutih mreža spada u okvire *zelene hemije*.

2. TEORIJSKI DEO

Ubrzan razvoj industrije doveo je do velikog zagađenja životne sredine kao posledice intenzivnog korišćenja fosilnih goriva. Pored ekološkog problema koji se tiče zagađenja životne sredine javlja se još i problem drastičnog smanjenja rezervi fosilnih goriva. Ovakvo stanje nameće potrebu za razmišljanjem u pravcu racionalizacije upotrebe fosilnih goriva, te zamene istih obnovljivim sirovinama. Veliki deo zagađenja životne sredine potiče od organskih rastvarača koji emituju štetna isparenja u atmosferu prilikom njihove upotrebe za rastvaranje ili dispergovanje supstanci ili izvođenje hemijskih reakcija. Reakcije koje uključuju organske rastvarače mogu da naruše strukturu ozonskog omotača, te proizvedu zagađenja koja su odgovorna za globalno zagrevanje. Takođe, mnogi organski rastvarači klasifikovani su kao toksični, invazivni i kancerogeni. S tim u vezi, na nivou Evropske unije uvedene su direktive koje sadrže stroge zahteve za smanjenje štetnih efekata organskih isparenja na ljude i životnu sredinu. Koncept smanjenja štetnih efekata organskih isparenja, osim ekoloških, sa sobom nosi i ekonomsku benefit, s obzirom na visoku cenu organskih rastvarača koji se primenjuju kao medijumi u kojima se odigravaju hemijske reakcije i kao sastavni delovi mnogih polimernih formulacija. S obzirom na veliku upotrebu polimernih materijala i činjenicu da se za njihovu proizvodnju troše velike količine organskih rastvarača, jedna od najvažnijih tačaka sprovođenja strategije očuvanja životne sredine svakako jeste zamena organskih rastvarača vodom u procesu dobijanja polimernih materijala. Monomeri akrilamid i akrilna kiselina imaju potencijal da odgovore ovim ekološkim zahtevima, s obzirom na to da u vodenim sistemima mogu da formiraju linearne i umrežene homopolimere i kopolimere. Dugoročna eksploatacija fosilnih goriva kao izvora energije i sirovina za dobijanje monomera i organskih rastvarača ima višesežne posledice koje sve više alarmiraju naučnu javnost za pronalaženjem načina za racionalnu upotrebu preostalih zaliha fosilnih goriva kao i njihovu zamenu obnovljivim sirovinama. Ovakvo stanje dovelo je do razvoja *zelene hemije*, pod čijim se okriljem traži rešenje. *Zelena hemija* predstavlja pravac u nauci koji koristi stečena znanja iz hemije i tehnologije sa ciljem dizajna proizvoda i strategija kojima će se smanjiti zagađenje životne sredine, povećati energetska efikasnost procesa i racionalizovati upotreba neobnovljivih izvora. Primena ovih principa za posledicu ima okretanje ka obnovljivim sirovinama koje, pored toga što su široko zastupljene, ekološki su prihvatljive i uglavnom se mogu kompostirati.

Nauka o polimerima, s obzirom na njihov značaj i primenu, sve više se pomera ka okvirima *zelene hemije*, zbog potrebe za ekološki prihvatljivim materijalima i sve većom primenom obnovljivih sirovina za sintezu polimernih materijala koji bi se mogli nametnuti kao alternativa konvencionalnim polimerima dobijenim iz fosilnih goriva. S tim u vezi razvijaju se postupci izdvajanja prirodnih makromolekula i dobijanja polaznih komponenti iz obnovljivih sirovina. Ovakvi polimeri čiji se kompletan životni ciklus može smestiti u ekološke okvire nazivaju se biopolimerima. Polisaharidi, kao biopolimeri koji se ekstrahuju iz obnovljivih izvora, imaju široku primenu kao sirovine za dobijanje *zelenih* polimernih materijala. Tu prednjače derivati celuloze, kao što je karboksimetilceluloza (CMC), zbog niske cene i jednostavnog načina dobijanja [11]. Cilj je dobiti biorazgradive, odnosno kompostabilne funkcionalne materijale za višekratnu upotrebu koji mogu da odgovore tržišnim potrebama, da se proizvedu na jednostavan način i bez velikih ulaganja, korišćenjem obnovljivih sirovina. Jedan od načina da se odgovori ovim zahtevima jeste dizajniranje polimernih mreža različitog sastava koje bi se mogle dobiti iz obnovljivih sirovina ili čija bi se sinteza mogla izvoditi u ekološki prihvatljivim rastvaračima, posebno vodi.

Polimerne mreže nastaju povezivanjem linearnih lanaca polimera fizičkim ili hemijskim čvorovima mreže. Hemijski čvorovi daju permanentne mreže, a fizički čvorovi temporarne, odnosno reverzibilne, čije postojanje je vezano za promenu nekih od spoljnih faktora, kao što su temperatura, pH, koncentracija polimera u rastvoru u kome se formiraju. Posebnu klasu polimernih mreža predstavljaju hidrogelovi – hidrofilne elastične polimerne mreže koje bubre u vodi, ali se u njoj ne rastvaraju. Poslednjih pet decenija intenzivno se izučavaju hidrogelovi koji menjaju svoja svojstva kao odgovor na spoljne stimulanse kao što su pH, jonska jačina rastvora, temperatura, svetlost, električno polje, magnetno polje, pritisak. Oni nose epitet inteligentnih mekih materijala, jer promenom svojih svojstava impliciraju promene parametara sredine u kojoj se nalaze. Najvažnije svojstvo hidrogelova jeste stepen bubrenja koji zavisi od hemijske strukture polimera, interakcije polimer-rastvarač, stepena umreženosti, gustine naelektrisanja, medijuma u kome se nalaze. Polielektrolitni hidrogelovi, zbog prisustva jonizujućih grupa u svojoj strukturi, pokazuju zavisnost stepena bubrenja od pH vrednosti i jonske jačine rastvora u kome se nalaze. U osnovi promene apsorpcionih svojstava sa promenom pH vrednosti sredine nalazi se jonizacija prisutnih funkcionalnih grupa monomernih jedinica.

U poređenju sa neutralnim polielektrolitni hidrogelovi pokazuju brže bubrenje i dostižu veći ravnotežni stepen bubrenja u poređenju sa neutralnim hidrogelovima. Veća brzina transporta molekula rastvarača pripisuje se elektroosmozi: električno polje formirano pokretnim jonima ubrzava njihov tok koji dovodi do veće difuzije molekula vode sa kojima su oni asocirani. Veći stepen bubrenja polielektrolitnih hidrogelova objašnjava se pomoću dva mehanizma:

- a) pojavom jonskog pritiska (dodatni pritisak indukovano razlikom koncentracija jona unutar uzorka i u vodenom medijumu,
- b) elektrostatičkom interakcijom vezanih jona [12].

U prisustvu soli ravnotežni stepen bubrenja polielektrolitnog gela se smanjuje, što se objašnjava jonskim pritiskom i postizanjem Donanovih ravnotežnih uslova. Sa navedenim zapažanjima se slažu predloženi mehanizmi [13]:

- a) kondenzacija pokretnih protiv - jona oko fiksnog naelektrisanja [14],
- b) vezivanje pokretnih protiv jona i formiranje elektroneutralnih kompleksa (jonskih parova), što dovodi do smanjenja koncentracije naelektrisanih grupa duž polimernog lanca [15].

Temperaturno osetljivi hidrogelovi pokazuju sol-gel transformaciju na određenoj temperaturi koja se naziva *donjom kritičnom temperaturom rastvora* (DKTR). Ispod ove temperature polimerni lanci su hidrofilni i zauzimaju konformaciju izdužene opruge u rastvoru što dovodi do apsorpcije vode, odnosno bubrenja. Iznad DKTR hidrofobne grupe postaju aktivnije, uzrokujući transformaciju molekula u oblik sličan kompaktnoj globuli. Ovakva promena dovodi do izlaska molekula vode zarobljenih u polimernoj mreži, rezultujući u naglom smanjenju zapremine. Tako se ponašaju polimerne mreže na osnovu poli(N-izopropilakrilamida) kod kojih sa porastom temperature vodenog rastvora iznad određene vrednosti dolazi do smanjenja stepena bubrenja i obrnuto [16]. Ovaj tip bubrenja je negativno zavisano od temperature. Hidrogelovi koji bubrenje sa porastom temperature, a otpuštaju vodu sa smanjenjem, pokazuju inverzno, pozitivno zavisno temperaturno bubrenje i okarakterisani su *gornjom kritičnom temperaturom rastvora* (GKTR) ispod koje dolazi do kontrakcije hidrogela.

Hidrogelovi osetljivi na svetlost dobijaju se inkorporiranjem „svetlosnih prekidača” u polimernu mrežu, u vidu bočnih grana. Poznato je da je inkluzioni kompleks β -ciklodekstrina (β -CD) i azo jedinjenja osetljiv na svetlost.

Azo grupa može biti inkludovana u šupljinu β -CD, gradeći inkluzioni kompleks pod vidljivim svetlom koji disocira pod UV zračenjem zbog neusklađenosti β -CD i cis-Azo [17,18]. Hidrogelovi osetljivi na vidljivu svetlost mogu se dobiti inkorporiranjem hromofornih grupa koje apsorbuju svetlost iz vidljivog dela spektra i emituju je u vidu toplote, dovodeći do porasta temperature hidrogela. Porast temperature dovodi do promene u stepenu bubrenja temperaturno osetljivih hidrogelova. Hidrogelovi koji reaguju na UV svetlost dobijaju se uvođenjem leuko grupa u strukturu koje jonizuju pod dejstvom UV zraka, što dovodi do njihovog diskontinualnog bubrenja, kao posledice porasta osmotskog pritiska unutar hidrogela. Nakon prestanka izlaganja UV zracima naglo se skupljaju [19].

Električna struja takođe može da deluje kao spoljni stimulans kod hidrogelova polielektrolitnog karaktera. Ovi hidrogelovi se skupljaju ili bubre u prisustvu električnog polja. Ponekad hidrogel može da bubri na jednoj strani, a na drugoj da se skuplja, što dovodi do njegovog savijanja. Promena oblika hidrogela zavisi od mnogo uslova. Primenjeno električno polje pokazaće različite efekte na hidrogel ukoliko je on u kontaktu sa elektrodom i ukoliko nije. Hidrogel koji je u kontaktu sa katodom i anodom podleže kolapsu zapremine pri jako malim promenama potencijala. Primenom električnog polja na hidrogel u vodi dolazi do migracije hidronijum jona ka katodi, što rezultuje skupljanjem hidrogela na strani anode. Istovremeno, ako su anjonske grupe prisutne u strukturi hidrogela, one kreiraju napon duž jedne ose hidrogela, uglavnom sa strane anode. Ovi simultani efekti dovode do skupljanja hidrogela sa strane anode [20,21]. Ako se električno polje primeni na delimično hidrolizovan polielektrolitni hidrogel koji se nalazi u vodenom rastvoru, bez njegovog kontakta sa elektrodama, vrsta deformacije koju trpi zavisi od koncentracije elektrolita koja je u vezi sa metalnim jonom baze kojom je hidroliza izvršena [22]. Ukoliko se u vodenom rastvoru ne nalaze soli ili je njihova koncentracija mala, dolazi do skupljanja hidrogela usled elektroosmoze i elektroforeze iz hidrogela ka katodi. U prisustvu velike koncentracije elektrolita solvatisani joni migriraju unutar strukture hidrogela dovodeći do bubrenja [23].

Osetljivost na pritisak pokazuju temperaturno osetljivi hidrogelovi u uskom području oko DKTR. Hidrogelovi koji kolabiraju pri niskom ekspanuju pri visokom pritisku. Stepenu bubrenja temperaturno osetljivih hidrogelova raste pod hidrostatičkim pritiskom kada je temperatura blizu DKTR. Osetljivost hidrogelova na pritisak posledica je povećanja njihove DKTR sa pritiskom [24].

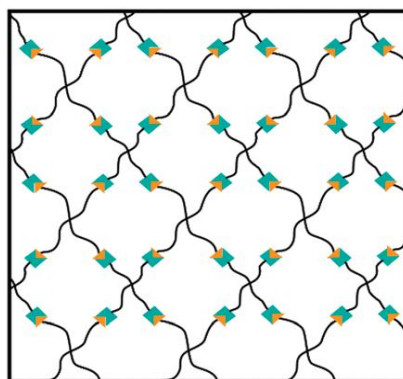
Osetljivost hidrogelova na magnetno polje dobija se *in situ* sintezom u prisustvu magnetnih čestica, kao što je Fe_3O_4 [16].

Struktura hidrogelova se može dizajnirati tako da oni pokazuju odgovor na nekoliko spoljnih stimulanasa. Takvu osnovu pružaju hidrofilne polimerne mreže na osnovu kopolimera akrilamida i akrilne kiseline. Akrilna kiselina (Aac) je nosilac karboksilnih grupa, odnosno anjonskog karaktera, dok jedinice akrilamida (Aam), zahvaljujući amino grupama, koje protonuju pri određenim pH vrednostima, daju kopolimerima katjonski karakter. Kopolimeri na osnovu ovih monomera dobijaju se reakcijama radikalne polimerizacije u vodenom rastvoru. Linearni i slabo umreženi homopolimeri i kopolimeri na osnovu akrilamida i akrilne kiseline primenu imaju kao flokulanti [25]. Veći stepen umreženosti (oko 1% umreživača na masu monomera) daje pametne hidrogelove koji zbog polielektrolitne prirode reaguju na promene jonske jačine rastvora i elektro stimulanse, a sa porastom temperature raste im i stepen bubrenja [21,26]. Zbog ovih svojstava primenu su našli u inženjerstvu tkiva, kao sistemi za kontrolisano otpuštanje lekova, u poljoprivredi kao sistemi za kontrolisano otpuštanje đubriva i nutrijenata [27]. Zbog velike sposobnosti apsorpcije vode primenu su našli kao superapsorbensi u različitim kozmetičkim i higijenskim proizvodima [28], ali i kao deo sistema za navodnjavanje u poljoprivredi [29]. Osetljivost na promenu pH, temperature i jonske jačine rastvora daje im mogućnost primene u vidu biosenzora [30]. Podešavanjem uslova sinteze i modifikacijom strukture može se izvršiti značajan uticaj na apsorpciona i mehanička svojstva akrilatnih hidrofilnih mreža u odgovarajućoj sredini, a samim tim i na njihovu primenu. Jedna od metoda jeste variranje početnog odnosa monomera i umreživača u cilju podešavanja svojstava bubrenja u odgovarajućem pH opsegu. Druga metoda podrazumeva formiranje hibridnih polimernih mreža kombinacijom izvanrednih svojstava kopolimera akrilamida i akrilne kiseline i biorazgradivosti polisaharida. Polisaharidi, kao što je karboksimetilceluloza (CMC) ili njena so natrijum karboksimetilceluloza (NaCMC), zbog široke dostupnosti, biorazgradivosti i netoksičnosti nameću se kao materijal izbora za dobijanje hibridnih polimernih mreža koje bi svoju primenu mogle naći u prečišćavanju vode. Ovaj polisaharid je široko dostupan, a zahvaljujući karboksimetilnim grupama, koje su uvedene u celulozne lance, pokazuje pH-osetljivost. Izbor umreživača, odnosno dužina lanca umreživača, utiče na rastojanje između linearnih lanaca polimera, što se kroz strukturu i veličinu pora mreže odražava na njena apsorpciona, reološka svojstva i segmentalnu pokretljivost.

Hibridne polimerne mreže na osnovu CMC, u zavisnosti od prirode drugih komponenti koje ulaze u njihov sastav, imaju primenu kao sistemi za kontrolisano otpuštanje lekova [31,32,33], za popunjavanje mekih tkiva injektiranjem [34,35], za uklanjanje viška vode i previjanje rana [36,37], kao superapsorbensi u poljoprivredi i higijenskim proizvodima [38,39], kao biosenzori [33,40,41].

2.1. Hidrofilne polimerne mreže – hidrogelovi

Polimerne mreže predstavljaju jednu od najvažnijih klasa polimernih materijala, s teorijskog aspekta i aspekta primene. Ovi sistemi predstavljaju trodimenzionalne strukture koje nastaju uspostavljanjem hemijskih (kovalentnih) ili fizičkih veza između segmenata linearnih polimernih lanaca. Povezivanje makromolekularnih lanaca, najčešće preko kovalentnih čvorova, obezbeđuje ovim materijalima jedinstvena svojstva, kao što su smanjeno puzanje, povećan modul elastičnosti, unapređena hemijska otpornost, otpornost na abraziju itd. [42]. Polimerne mreže čine osnovu materijala kao što su hidrogelovi, elastomeri, termoumrežavajuće smole, adhezivi. Dok je većina polimernih mreža heterogena i nema kontrolisanu strukturu, nedavno je objavljena studija o idealnim kovalentnim polimernim mrežama. Idealne kovalentne mreže imaju dobro definisane dužine polimernih lanaca, funkcionalnost čvorova i arhitekturu mreže [43]. Za sintezu ovakvih mreža koriste se dendritski makromeri (sa 3 ili 4 grane sa funkcionalizovanim krajevima) male molekulske mase koji se mešaju u blizini *overlap* koncentracije i umrežavaju posredstvom krajnjih grupa (Slika 1). Ove idealne polimerne mreže daju elastomere i gelove kontrolisanih mehaničkih svojstava kao što su elastičnost [44], rastegljivost [45], žilavost [46], i kontrolisane veličine pora.



Slika 1. Šematski prikaz idealne kovalentne mreže [47].

Posebno dizajnirane polimerne mreže mogu da apsorbuju velike količine rastvarača što je regulisano njihovim hemijskim sastavom i mikrostrukturom. Pod hemijskim sastavom podrazumeva se priroda polimernih lanaca koja im obezbeđuje afinitet prema tečnoj fazi, odnosno liofilnost. Mikrostruktura podrazumeva stepen umreženosti, distribuciju pora i elastičnost segmenata između čvorova. Liofilne polimerne mreže koje imaju afinitet prema organskoj fazi daju organogelove, a polimerne mreže koje imaju afinitet prema vodi daju hidrogelove. Hidrogelovi se definišu kao hidrofilne polimerne mreže, odnosno trodimenzionalne polimerne mreže koje bubre u vodi, ali se u njoj ne rastvaraju. Dobijaju se reakcijom jednog ili više monomera pri čemu razlikujemo homo- i kopolimerne hidrogelove. Sposobnost hidrogelova da apsorbuju vodu potiče od termodinamičke kompatibilnosti sa vodom i prisustva hidrofilnih grupa (karboksilnih, hidroksilnih, amino itd.) vezanih za glavni lanac. S druge strane, postojanje poprečnih veza između polimernih lanaca sprečava njihovo rastvaranje u vodi na taj način što stvaraju elastičnu polimernu mrežu koja ekspanduje kao rezultat interakcije polimerni lanci-rastvarač. Prema *Hoffman*-u, količina vode prisutne u hidrogelovima kreće se od 10% mase kserogela do mase koja je 1000 puta veća od mase kserogela [48]. Naziv kserogel potiče od grčke reči *xero* što znači suv i predstavlja suhu trodimenzionalnu polimernu mrežu nastalu otparavanjem rastvarača iz strukture gela, dok je hidrogel dvokomponentni sistem koji čini kserogel i voda koja ispunjava prostore između polimernih lanaca, odnosno pore kserogela. Najvažnije svojstvo hidrogela jeste sposobnost bubrenja i zadržavanja vode koje zavisi od prisustva hidrofilnih grupa, gustine umreženosti i temperature prelaska u staklasto stanje. Veći broj hidrofilnih grupa doprinosi većoj sposobnosti bubrenja, dok se ista smanjuje s povećanjem gustine umreženosti, jer se sa povećanjem broja poprečnih veza povećava hidrofobnost, a smanjuje elastičnost polimerne mreže. U kontaktu sa kompatibilnim rastvaračem kserogel bubri, odnosno, dolazi do interakcije polimernih lanaca i molekula rastvarača koje su dovoljno jake da izduže lance između čvorova mreže, ali ne i da ih raskinu. Ponašanje neutralnih hidrogelova u odgovarajućem medijumu je rezultanta dejstva dve suprotstavljene sile – sile osmotskog pritiska koja dovodi do istazanja lanaca i širenja mreže i elastične sile koja se ovom širenju odupire. Kada je osmotski pritisak veći hidrogelovi bubre, a kada je manji od elastične sile, onda se skupljaju. Kada su izjednačeni uspostavlja se ravnotežno stanje koje karakteriše ravnotežni stepen bubrenja. U slučaju jonskih hidrogelova, u obzir se uzima uticaj stepena disocijacije prisutnih jonskih grupa [48].

Struktura hidrogelova nije homogena, već se sastoji iz mesta sa većim i manjim stepenom umreženosti koja se razlikuju po sposobnosti bubrenja. Na bubrenje jako utiče i poroznost hidrogela, odnosno veličina i distribucija pora u njemu, određujući brzinu bubrenja i maksimalnu količinu apsorbovane vode. Sa povećanjem stepena umreženosti polimerne mreže raste i temperatura prelaska u staklasto stanje (T_g), što se odražava na brojna svojstva hidrogelova, između ostalog, stepen bubrenja. Na temperaturama iznad T_g , hidrogel prelazi u viskoelastično (gumoliko) stanje koje karakteriše veća savitljivost polimernih lanaca, čime je olakšana penetracija molekula vode u polimerni matriks, a time povećan i kapacitet bubrenja. Osim od stepena umreženosti, T_g vrednost zavisi i od sastava hidrogela (vrste i odnosa monomera).

2.1.1. Klasifikacija hidrofилnih polimernih mreža – hidrogelova

Klasifikacija hidrogelova može biti izvršena prema različitim parametrima: prema poreklu, fizičkim svojstvima, prema osetljivosti na spoljne stimulanse, prema sastavu i strukturi polimerne mreže, prema prirodi naelektrisanja, veličini pora, prirodi umreženja [49].

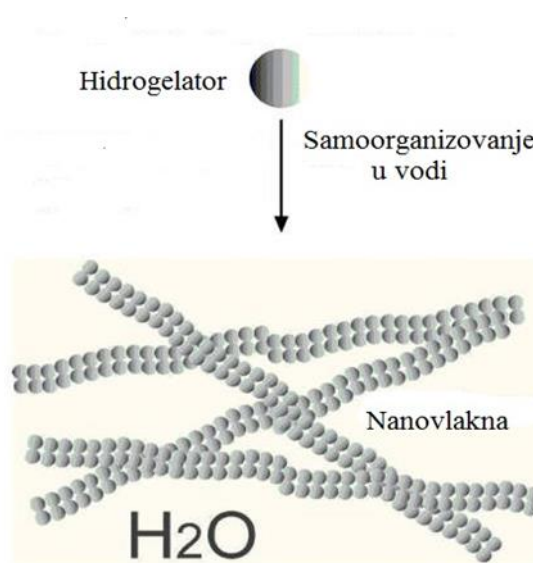
Klasifikacija hidrogelova prema poreklu

Najjednostavnija podela hidrogelova izvršena je prema poreklu – na prirodne i sintetske [50]. Hidrogelovi se mogu dobiti iz prirodnih polimera (hitozan, pektin, alginat) ili se mogu sintetisati iz hidrofилnih monomera (poli(akrilamid-ko-akrilna kiselina), poliakrilamid, poliakrilna kiselina itd.). Prednost sintetskih hidrogelova je definisana struktura, te mogućnost projektovanja svojstava u skladu sa njihovom krajnjom primenom.

Klasifikacija hidrogelova prema mikrostrukturnim svojstvima

Prema fizičkoj strukturi polimerne mreže hidrogelovi mogu da budu amorfni, poukristalni, sa vodoničnim vezama, supramolekularni i hidrokolidni agregati. Amorfni hidrogelovi su hidrogelovi kod kojih je voda glavni konstituent disperzne faze [51]. Predstavljaju polimerne mreže sa ravnomerno raspoređenim čvorovima. Polukristalni hidrogelovi sadrže kristalne domene u amorfnom okruženju. Kristalni domeni mogu se sastojati od bočnih lanaca hidrofobnih monomera kod hidrogelova dobijenih kombinacijom hidrofилnih i hidrofobnih monomera.

Takođe, do formiranja kristalnih područja može da dođe orijentacijom polimernih lanaca u uređene domene posredstvom vodoničnih veza između delova lanaca sastavljenih iz hidrofilnih monomera [52]. Hidrogelovi sa vodoničnim vezama su oni kod kojih na određenoj temperaturi (*donja kritična temperatura*) vodenog rastvora dolazi do uspostavljanja/prekidanja vodoničnih veza između molekula vode i bočnih grupa polimera, što je praćeno hidratacijom, odnosno dehidratacijom polimerne mreže [53]. Supramolekularni hidrogelovi su trodimenzionalne umrežene strukture koje sadrže velike udele vode (iznad 97%). Za razliku od polimernih hidrogelova, supramolekularni hidrogelovi se sastoje od mreže nanovlakana nastale samoorganizacijom malih molekula (hidrogelatora) (Slika 2). Ovi molekuli imaju sposobnost da se samoorganizuju u složene strukture posredstvom različitih nekovalentnih mehanizama, uključujući vodonične veze, jonske interakcije, metal-ligand komplekse, obrazujući trodimenzionalnu mrežu unutar koje se inkapsulira voda. Hidrokolidni agregati nastaju uspostavljanjem sekundarnih veza između dugolančanih makromolekula (proteina, polisaharida) u vodenim rastvorima. To mogu da budu jonske interakcije, Van der Valsove sile, vodonične veze [54].



Slika 2. Primer strukture supermolekularnog hidrogela [55].

Klasifikacija hidrogelova prema osetljivosti na spoljne stimulanse

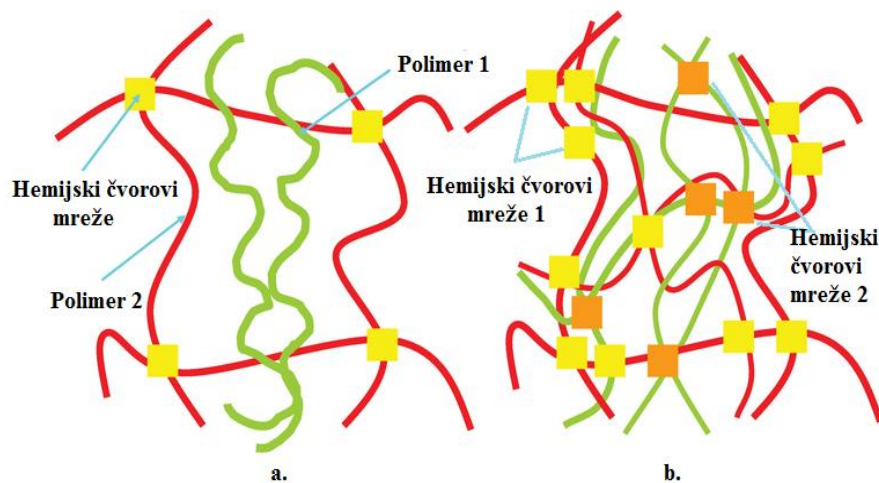
Prema osetljivosti na spoljne stimulanse hidrogelovi su podeljeni na konvencionalne i pametne. Konvencionalni hidrogelovi nisu osetljivi na spoljne promene, dok pametni hidrogelovi pokazuju značajne promene stepena bubrenja kao odgovor na male promene pH rastvora, temperature, jonske jačine, svetlosti, električnog i magnetnog polja, što im omogućava njihova specifična struktura [12,16,17 - 24].

Klasifikacija hidrogelova prema sastavu i strukturi

Na osnovu monomera koji ulaze u njihov sastav hidrogelovi se dele na:

1. Homopolimerne - sastavljene iz samo jedne vrste monomera [56].
2. Kopolimerne – sastavljene iz minimum dve vrste monomera [57].
3. Multipolimerni samoprožimajući hidrogelovi – sastavljeni iz dve prirodne i/ili sintetske, međusobno nezavisne polimerne mreže (Slika 3b).

Podvrsta ovih sistema su poluprožimajuće polimerne mreže, gde je jedna komponenta polimerna mreža, a druga linearni polimer koji je prožima (Slika 3a), gde komponente mogu da budu istog ili različitog porekla (prirodnog ili sintetskog) [58].



Slika 3. Šematski prikaz a. poluprožimajućih, b. prožimajućih polimernih mreža (hidrogelova) [59].

Klasifikacija hidogelova na osnovu naelektrisanja

Na osnovu prisustva i vrste naelektrisanja hidrogelovi su podeljeni u sledeće kategorije:

1. Neutralni ili nejonski (hidrogel dekstrana).
2. Katjonski - poseduju katjonske grupe koje su nosioci pozitivnog naelektrisanja u rastvorima sa vrednostima pH koji je ispod njihove pK_b vrednosti (poliakrilamidni hidrogel).
3. Anjonski - poseduju anjonske grupe koje su nosioci negativnog naelektrisanja pri onim pH vrednostima rastvora koje su iznad njihove pK_a vrednosti (hidrogel poliakrilne kiseline).
4. Amfoterni - poseduju i anjonske i katjonske grupe što im daje mogućnost različite primene (hidrogel poli(akrilamid-ko-akrilna kiselina)).
5. Cviterjonski - hidrogelovi kod kojih svaka ponavljajuća jedinica sadrži i katjonske i anjonske grupe [60].

Klasifikacija hidogelova na osnovu veličine pora

Prema veličini pora hidrogelovi se dele na:

- 1) Makroporozne (veličina pora: 10^{-7} - 10^{-6} m).
- 2) Mikroporozne (veličina pora: 10^{-8} - 10^{-7} m).
- 3) Neporozne (veličina pora: 10^{-9} - 10^{-8} m) [60].

Klasifikacija hidogelova na osnovu prirode umreženja

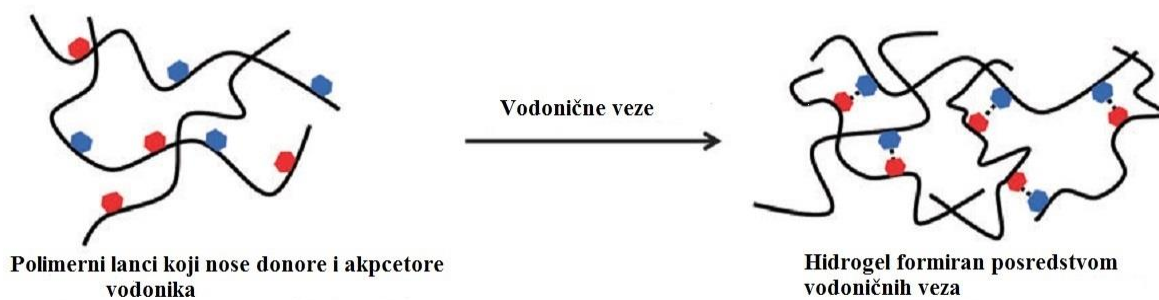
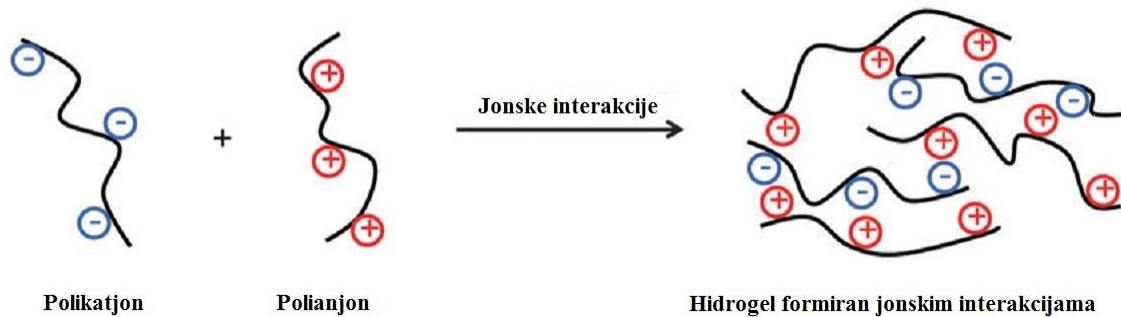
Prema prirodi umreženja hidrogelovi su podeljeni na fizičke i hemijske. Kod fizičkih hidogelova, čvorovi mreže se formiraju putem preplitanja lanaca i/ili posredstvom veza sekundarnog karaktera kao što su vodonične, jonske i hidrofobne interakcije [61]. Sol-gel prelazak u fizičkim hidrogelovima je reverzibilan proces koji se javlja kao rezultat promene parametara sistema kao što su temperatura, pH sredine, koncentracija polimera, prisustvo jonskih vrsta (Slika 4a). Hemijski ili pravi hidrogelovi predstavljaju polimerne mreže gde su polimerni lanci međusobno povezani kovalentnim vezama. Ovi hidrogelovi imaju mnogo veći značaj zbog stabilne strukture i dobrih mehaničkih svojstava. Dobijaju se na jedan od sledećih načina:

1. Poprečnim povezivanjem linearnih lanaca niskomolekularnim komponentama koje se zovu agensi za umrežavanje.
2. Reakcijom bočnih grupa višefunkcionalnih monomera.

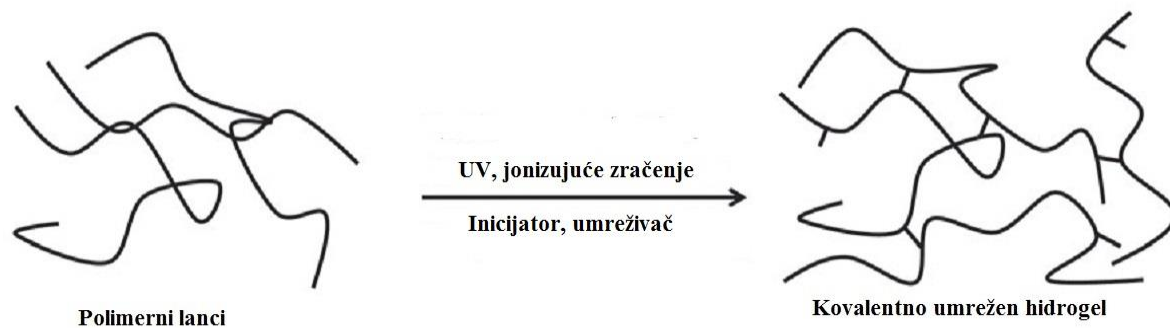
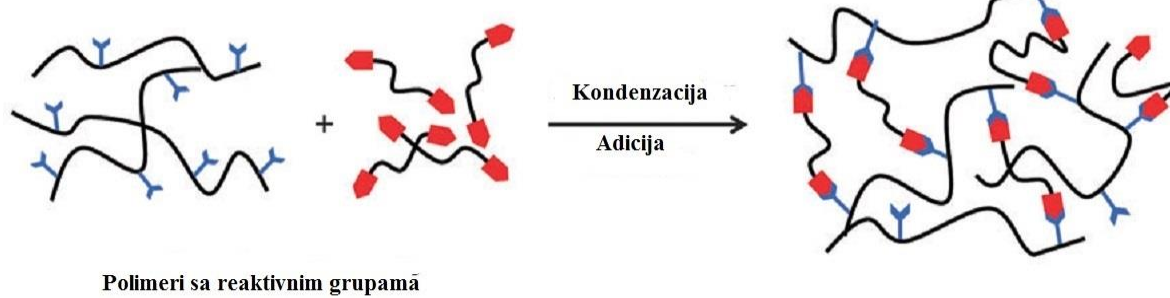
3. Primenom zračenja (UV, jonizujuće) koje inicira stvaranje slobodnih radikala sposobnih da izazovu simultanu polimerizaciju i poprečno povezivanje lanaca polimera.
4. Simultanom polimerizacijom i umrežavanjem mehanizmom radikalne polimerizacije, u prisustvu inicijatora i agensa za umrežavanje.

Kovalentne mreže mogu da se formiraju reakcijama stupnjevite (polikondenzacija, poliadicija) ili radikalne polimerizacije. Da bi se kovalentna mreža formirala reakcijom polikondenzacije neophodno je prisustvo tro- ili višefunkcionalnog monomera koji će predstavljati mesto grananja mreže. Za radikalnu polimerizaciju potreban je umreživač sa dve nezasićene veze. Hidrogel je moguće sintetisati i polimerizacijom u vodenom rastvoru, pri čemu generisanje slobodnih radikala može biti indukovano zračenjem. Pored nuklearne radijacije u sintezi hidrogelova se može primeniti i zračenje niže energije, kao što je mikrotalasno. Šematski prikaz nastanka hemijskih hidrogelova dat je na Slici 4b.

a. Primeri fizičkog želiranja



b. Primeri hemijskog želiranja



Slika 4. Formiranje hidrogelova: a. fizičkim umrežavanjem, b. hemijskim umrežavanjem

[62].

2.1.1.1. Hidrogelovi na osnovu akrilamida i akrilne kiseline – dostignuća i perspektive

Različite istraživačke grupe sintetisale su hidrogelove na osnovu akrilamida i akrilne kiseline konvencionalnim zagrevanjem u vodenom rastvoru mehanizmom radikalne polimerizacije, primenom jednog od sledećih inicijatora – amonijum persulfata (APS) [53,54] i kalijum persulfata (PPS) [25,28,55,63] i akceleratora *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina (TEMED) [10,25,28,53,54,55,63]. Primena redoks sistema, koji čine persulfatni inicijator i akcelerator TEMED, zahteva znatno nižu energiju aktivacije inicijacije nego primena samog persulfatnog inicijatora što se odražava na mogućnost izvođenja reakcije radikalne polimerizacije na nižim temperaturama. Sintezom hidrogelova primenom snopa ubrzanih elektrona zaobilaze se nedostaci konvencionalne tehnologije jer se jonizujućim zračenjem inicira polimerizacija bez unošenja toplote spolja zahvaljujući slobodnim radikalima koji se formiraju u interakciji zračenja sa molekulima monomera i rastvarača (vode). Primenom jonizujućeg zračenja različitog intenziteta, od 0,6 do 1,5 kGy, grupa istraživača sintetisala je hidrogelove na osnovu akrilamida i akrilne kiseline u vodenom rastvoru, sa i bez upotrebe inicijatora kalijum persulfata [25]. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da se simultana polimerizacija i umrežavanje mogu odigrati primenom jonizujućeg zračenja sa i bez prisustva inicijatora, ali se primenom inicijatora postiže veći stepen konverzije koji raste sa porastom koncentracije inicijatora u opsegu od 0 do 6×10^{-4} mol/l. Primenom γ -zračenja u sintezi hidrogelova može da se zaobiđe upotreba inicijatora i umreživača, a variranjem doze zračenja može da se reguliše gustina polimerne mreže.

Većina studija razmatra uticaj različitih odnosa monomera akrilne kiseline i akrilamida na svojstva bubrenja hidrogelova pri određenoj pH vrednosti, jonskoj jačini rastvora i temperaturi. U dostupnoj literaturi prikazana su istraživanja vezana za apsorpciona svojstva hidrogelova sintetisanih konvencionalnim zagrevanjem vodenog rastvora akrilne kiseline i akrilamida u prisustvu jednog od inicijatora (APS ili PPS) i *N,N'*-metilenbisakrilamida (MBAM) kao umreživača [10,25,28,53,54,55,63]. U cilju ispitivanja uticaja odnosa akrilamida i akrilne kiseline na svojstva bubrenja i toplotna svojstva hidrogelova, *Tomar* i saradnici su sintetisali hidrogelove sa sedam različitih početnih odnosa monomera, dok je udeo ostalih komponenti u reakcionoj smeši bio konstantan [29].

Zapaženo je da se sa povećanjem koncentracije NaCl u vodenom rastvoru smanjuje ravnotežni stepen bubrenja ispitivanih hidrogelova nezavisno od njihovog sastava, jer prisutni joni natrijuma i hlora okružuju katjonske i anjonske grupe hidrogela, čineći tako barijeru za difuziju molekula vode koji bi se za njih vezali. *Mutar* i saradnici su istražili uticaj udela akrilne kiseline na apsorpciona svojstva poli(Aam-ko-Aac) hidrogelova u destilovanoj vodi, na sobnoj temperaturi [28]. Sintetisali su seriju uzoraka variranjem masenog udela Aac (od 10 do 50% u odnosu na masu Aam), dok su tip i količina preostalih komponenti reakcionog sistema ostali nepromenjeni. Praćenjem promene stepena bubrenja s vremenom utvrđeno je da se isti povećava s udelom akrilne kiseline u strukturi hidrogela. Druga istraživačka grupa sintetisala je hidrogelove sa različitim odnosima akrilne kiseline i akrilamida (0/100, 40/60, 60/40) [63]. Istraživanje se odnosilo na bubrenje hidrogelova u dejonizovanoj vodi, fiziološkom rastvoru i puferkim rastvorima pri različitim pH vrednostima na fiziološkoj temperaturi od 37 °C. Poliakrilamidni hidrogel je pokazao najmanju brzinu apsorpcije i brzu saturaciju u dejonizovanoj vodi. S druge strane, prisustvo jedinica akrilne kiseline u sastavu hidrogela doprinelo je njegovoj većoj apsorpcionoj moći. U fiziološkom rastvoru isti uzorci pokazali su 5 puta niži apsorpcioni kapacitet nego u dejonizovanoj vodi, na istoj temperaturi, što je posledica prisustva jonskih vrsta koje okružuju jonske grupe hidrogela smanjujući sile repulzije između njih. Ispitivanjem stepena bubrenja u puferima utvrđeno je da isti raste u opsegu pH vrednosti od 2,2 do 7. Nakon dostizanja neutralnog pH, stepen bubrenja postepeno opada sa porastom pH vrednosti do 10. Jedna grupa autora je primenila mikrotalasno zračenje u pripremi hidrogelova na osnovu akrilamida i natrijum akrilata i optimizovala parametare kao što su udeo inicijatora, stepen alkalne hidrolize i udeo umreživača MBAM-a u cilju dobijanja superapsorbirajućeg hidrogela [64]. Iz njihovog istraživanja proistekao je zaključak da se sa povećanjem stepena alkalne hidrolize povećava i apsorpcioni kapacitet hidrogelova u destilovanoj vodi. *Cheng* i koautori su sintetisali superapsorbirajuće kompozite na osnovu poli(Aam-ko-Aac) i otpadnog materijala dobijenog fermentacijom gljive *Auricularia auricula* primenom mikrotalasa [10]. Pomenuti autori su istraživali uticaj različitih parametara sinteze na bubrenje kompozitnih hidrogelova u destilovanoj vodi i slanom rastvoru i odredili optimalan odnos monomera, umreživača (MBAM), kalijum persulfata i stepena neutralizacije akrilne kiseline kako bi postigli maksimalan apsorpcioni kapacitet.

Primena mikrotalasa uprošćava celokupnu proceduru i skraćuje reakciono vreme na nekoliko minuta, kao rezultat homogenog zagrevanja u celoj zapremini reakcione smeše i visoke vrednosti prenosa energije u jedinici vremena [65]. Prilikom izvođenja konvencionalne polimerizacije u rastvoru prvo se zagreva zid posude sa koga se, zatim, toplota prenosi unutar reakcione smeše, što zahteva više vremena i energije nego primena mikrotalasa koji se kupljuje sa dipolima i jonskim vrstama, dovodeći do homogenog zagrevanja celokupne zapremine reakcione smeše, te brzog porasta temperature [66]. Prema tome, mikrotalasna sinteza obezbeđuje uštedu vremena, energije, ali i polaznih supstanci, što celokupan proces čini ekonomičnijim. Kao rezultat primene mikrotalasa može da se dobije visok prinos hidrogela sa visokim stepenom umreženosti u ambijentalnim uslovima [67]. Pravilnim izborom sastava reakcione smeše i podešavanjem parametara sinteze u mikrotalasnom reaktoru moguće je dobiti hidrogelove željenih svojstava.

Podaci o istovremenom ispitivanju uticaja različitih metoda sinteze i tipa inicijatora na svojstva poli(Aam-ko-Aac) hidrogelova nisu pronađeni u dosadašnjoj literaturi. Mikrotalasna sinteza ovih hidrogelova primenom dve vrste inicijatora i variranjem udela umreživača nije bila predmet nijedne studije. Sam mehanizam njihove sinteze u mikrotalasnom reaktoru nije izučavan u dostupnim radovima, niti su data uporedna svojstva hidrogelova istog polaznog sastava sintetisanih metoda konvencionalnog zagrevanja u rastvoru i mikrotalasnom polju. Zato je jedan od ciljeva ove teze istraživanje uticaja različitih metoda sinteze (konvencionalne metode sinteze u rastvoru i sinteze u mikrotalasnom polju) na strukturna, reološka, toplotna i apsorpciona svojstva poli(Aam-ko-Aac) hidrogelova, uz isticanje mogućnosti šire primene mikrotalasne sinteze kao brže i ekonomičnije metode. Prilikom sinteze hidrogelova, u okviru svake serije, na isti način je variran odnos monomera akrilamida i akrilne kiseline, tip persulfatnog inicijatora i udeo umreživača, te ispitan uticaj varijacije ovih parametara na krajnja svojstva dobijenih hidrogelova.

2.1.1.2. Hidrogelovi na osnovu NaCMC – dostignuća i perspektive

Polimerne mreže sa kovalentnim vezama između polimernih lanaca kod kojih u glavnom nizu nema zastupljenih nezasićenih veza, mogu se formirati:

1. Radikalnom polimerizacijom - primenom zračenja (jonizujućeg, UV) bez upotrebe umreživača [68].

2. Reakcijama polikondenzacije i poliadicije - primenom jedinjenja koja imaju dve ili više funkcionalnih grupa sposobnih da reaguju sa funkcionalnim grupama polimera.
3. Modifikacijom funkcionalnih grupa polimera (oksidacijom, amidacijom i dr.) ili stvaranjem kalemljenih kopolimera koje dalje stupaju u reakciju sa funkcionalnim grupama umreživača [69].

U cilju poboljšanja mehaničkih svojstava, povećanja koncentracije funkcionalnih grupa ili postizanja željenog primenskog svojstva, formiraju se hibridne polimene mreže. One se mogu dobiti međusobnim prožimanjem dve mreže ili linearnog polimera i mreže. Po definiciji, to su umreženi polimeri od kojih se jedan od njih sintetiše i/ili umrežava u neposrednom prisustvu drugog, bez uspostavljanja kovalentnih veza između njih [70]. Prema hemizmu nastajanja prožimajuće polimerne mreže se mogu podeliti na (a) simultane – kada se prekursori obe mreže mešaju i obe mreže se istovremeno sintetišu nezavisnim rutama (lančanom ili stupnjevitom polimerizacijom) [71]; (b) sekvencijalne – formiraju se bubrenjem jedne polimerne mreže u smeši koja sadrži monomer, inicijator i aktivator, sa ili bez umreživača. Ako je umreživač prisutan, nastaje prožimajuća polimerna mreža, a ukoliko nije, nastaje polimerna mreža prožeta linearnim polimerom (poluprožimajuća polimerna mreža) [61,72]. Potpuno prožimajuće polimerne mreže mogu se dobiti i iz poluprožimajućih mreža selektivnim umrežavanjem lanaca linearnog polimera provučenog kroz polimernu mrežu [73]. Prema strukturi prožimajuće mreže se mogu klasifikovati kao: (a) prožimajuće mreže sastavljene iz dve polimerne mreže idealno povezane kroz preplitanja lanaca i fizičke interakcije; prema sastavu prožimajuće mreže mogu biti homoprožimajuće – sastavljene iz nezavisnih polimernih mreža identičnog sastava i heteroprožimajuće – sastavljene iz nezavisnih polimernih mreža različitog sastava, (b) semi - ili pseudoprožimajuće polimerne mreže – u kojima jednu komponentu predstavlja linearni polimer, a druga komponenta je polimerna mreža. Pojedine komponente hibridne polimerne mreže ili hibridna mreža u celini mogu biti biorazgradivi. S obzirom da biorazgradivi polimeri koji se dobijaju iz obnovljivih izvora nemaju zadovoljavajuća primenska svojstva, dizajnom hibridnih polimernih mreža koje su delimično biorazgradive, nastoji se naći kompromis u pogledu krajnjih svojstava dobijenog proizvoda i uklapanja njegovog životnog ciklusa u ekološke okvire. Sa aspekta primene polimernih mreža važno je da njihova biorazgradivost bude usklađena sa inteligentnom prirodom, odnosno, sposobnošću da reaguju na promene u spoljnoj sredini.

Sposobnost reagovanja na spoljne stimulanse, zajedno sa velikom dostupnošću celuloze i niskom cenom njenih derivata, čine polimerne mreže na osnovu celuloze posebno atraktivnim. Eterifikacijom celuloze dobijaju se derivati rastvorljivi u vodi, među kojima se izdvaja karboksimetilceluloza (CMC), odnosno njena so natrijum karboksimetilceluloza (NaCMC) koja zbog polielektrolitne prirode (karboksilnih grupa) pokazuje osetljivost na promene pH vrednosti i jonske jačine rastvora. Polimerne mreže na osnovu karboksimetilceluloze mogu da se dobiju primenom bilo kojeg od navedenih sintetskih puteva [69]. Umrežavanje CMC metodom polikondenzacije može da se vrši korišćenjem multifunkcionalnih umreživača koji će reagovati sa karboksilnim grupama eterifikovane celuloze ili umreživača koji će reagovati sa hidroksilnim grupama, kao što su epihlorhidrin, aldehidi, derivati uree, karbodiimidi, multifunkcionalne karboksilne kiseline. Među različitim umreživačima, epihlorhidrin je najviše korišćen, jer predstavlja jak eterifikujući agens za hidroksilne grupe [74]. Reakcija CMC sa epihlorhidrinom u koncentrovanom vodenom rastvoru NaOH rezultuje formiranjem diestarskih mostova između linearnih lanaca [75]. Međutim, epihlorhidrin produkuje velike količine otrovnih i kancerogenih komponenti u alkalnim uslovima [76]. Prilikom korišćenja aldehida kao agenasa za umrežavanje, neproreagovali aldehidi takođe predstavljaju veliki problem zbog njihove toksičnosti. Iako se nakon umrežavanja neproreagovale komponente uklanjaju ispiranjem, teži se upotrebi netoksičnih umrežavajućih agenasa, a to su, pre svega, polikarboksilne kiseline dobijene iz obnovljivih izvora. Druge istraživačke grupe dobile su hidrogelove na osnovu CMC primenom etilen glikol diglicidil etra [77] ili poli(etilen glikol) diglicidil etra kao umreživača [78] koji su pokazali zadovoljavajući potencijal za primenu u uklanjanju organskih zagađenja, ali i kao sistemi za kontrolisano otpuštanje lekova. Grupa autora dobila je hidrogel na osnovu CMC umrežene 1,4-butandiol diglicidil etrom koji ima primenu u estetskoj medicini za popunjavanje mekih tkiva tehnikom injektiranja [79]. CMC hidrogelovi mogu da se sintetišu stvaranjem diestarskih mostova, kada se kao umreživači koriste dikarboksilna fumarna kiselina [60] ili trikarboksilna limunska kiselina [76,81,82]. Primenjena sama, CMC daje polimerne mreže slabih mehaničkih svojstava, zbog favorizovanja stvaranja intramolekulskih poprečnih veza, umesto intermolekulskih. To se može pripisati elektrostatičkom odbijanju naelektrisanih makromolekula zbog čega samo neke hidroksilne grupe na najreaktivnijoj C6 poziciji ostaju dostupne za reakciju [83].

Izlaganjem koncentrovanog vodenog rastvora CMC različitim dozama jonizujućeg zračenja dobijeni su hidrogelovi različitog stepena umreženosti i različite sposobnosti apsorpcije vode, obrnuto proporcionalne primenjenoj dozi jonizujućeg zračenja u ispitanom opsegu (od 5 do 50 kGy) [84]. Izborom odgovarajućeg umrežavajućeg agensa i/ili kombinacijom sa drugim polimerima u hibridnim mrežama dobijaju se hidrogelovi na osnovu CMC koji se mogu primenjivati u medicini i farmaciji kao sistemi za kontrolisano otpuštanje lekova, u regenerativnoj medicini, kao sistemi za uklanjanje viška vode iz organizma (za *in vivo* primenu), za previjanje rana. Grupa autora sintetisala je poluprožimajuću polimernu mrežu na osnovu CMC i poli(vinil alkohola), PVA, primenom epihlorhidrina kao umreživača [85]. Dobijeni rezultati ispitivanja potvrdili su potencijal primene ovoga hidrogela kao nosača za vodorastvorljivu aktivnu supstancu kao što je hloramfenikol. pH-osetljivost hidrogela potiče od umrežene CMC, dok slabije umreženi PVA ima svojstvo da poboljša biokompatibilnost nosača i smanji uticaj CMC-a na smanjenje aktivnosti inkorporirane supstance. Poluprožimajuće polimerne mreže na osnovu umrežene poli(akrilne kiseline) i linearnog polimera CMC-a, dobijene ozračivanjem jonizujućim zracima, pokazale su dobra apsorpciona svojstva i mogućnost regulacije istih menjanjem arhitekture mreže. Kao takve pokazale su potencijal primene u farmaciji [86]. Ekološki prihvatljive membrane na osnovu umrežene CMC i polietilenglikola (PEG) imaju potencijal primene za reparaciju tkiva i zarastanje rana. Umrežavanje CMC može se vršiti i biokompatibilnim umreživačem kao što je limunska kiselina. PEG ovde ima svojstvo modifikatora mreže, povećavajući njenu sličnost sa kožnim tkivom [87]. Primenom limunske kiseline kao umrežavajućeg agensa dobijene su prožimajuće polimerne mreže na osnovu CMC i tamarind gume sa potencijalom primene u vidu sistema za kontrolisanu dostavu lekova [81]. Biokompatibilni i biorazgradivi superapsorbensi sa potencijalom primenom u poljoprivredi dobijeni su sintezom prožimajućih mreža na osnovu karboksimetil- i hidroksietilceluloze, primenom limunske kiseline kao umreživača [76]. Provodne poluprožimajuće mreže dobijene su prožimanjem provodnog polimera polianilina kroz CMC umreženu glicerol diglicidil etrom. Potpuna biokompatibilnost komponenti čini ovaj materijal pogodnim za primenu u elektrostimulativnim sistemima za kontrolisano otpuštanje lekova, u biosenzorima itd. [88]. Superapsorbensi na osnovu obnovljivih sirovina dobijeni su izlaganjem vodene smeše karboksimetilceluloze i skroba gama zračenju [89].

Na taj način, umrežavanje se postiže bez primene umreživača, dok sam skrob degradira pri izlaganju gama zračenju. Radikali formirani na segmentima lanaca skroba reaguju sa radikalima CMC-a dovodeći do formiranja polimerne mreže. Uloga skroba u ovoj prožimajućoj mreži jeste doprinos većoj apsorpcionoj sposobnosti. Umrežavanjem hemijski modifikovane CMC i prožimanjem linearnim poli(vinil pirolidonom) dobijene su poluprožimajuće pH-osetljive polimerne mreže sa unapređenim svojstvima bubrenja [90].

Modifikacija karboksimetilceluloze je izvršena akrilnom kiselinom koja je putem dvostrukih veza u svojoj strukturi omogućila formiranje hidrogela primenom N,N' – metilenbisakrilamida kao umrežavajućeg agensa. Hidrogelovi namenjeni za bioinženjerske svrhe (kontrolisano otpuštanje lekova, matrice za razvoj ćelija) dobijeni su fotopolimerizacijom smeše karboksimetilceluloze modifikovane metakrilatnom grupom i polietilen glikola – dimetakrilata (PEG – DM). Sinteza ovih hidrogelova izvedena je u dva koraka, gde prvi predstavlja modifikaciju CMC metakrilnom grupom, a drugi formiranje prožimajućih mreža sa PEG – DM fotopolimerizacijom. Ispitivanja su pokazala da dobijeni hidrogelovi pružaju dobru potporu za rast fibroblasta i podložnost parcijalnoj degradaciji delovanjem enzima što ih čini pogodnim za primenu u inženjerstvu tkiva [91]. Primenom koncepta dobijanja kompozitnih hidrogelova mogu se dobiti polimerne mreže na osnovu CMC-a sa specifičnim svojstvima kao što je antimikrobna aktivnost. Biorazgradivi nanokompozitni hidrogelovi sa antimikrobnim dejstvom dobijeni su umrežavanjem CMC-a epihlorhidrinom, uz *in situ* formiranje bakar(II)oksida (CuO) koji deluje antimikrobno [92]. Postupak formiranja polimernih mreža sa antimikrobnim svojstvima izveden je u dva koraka, pri čemu je u prvom formirana polimerna mreža na osnovu CMC. Nakon sušenja, kserogel na osnovu CMC umrežene epihlorhidrinom uronjen je u rastvor bakar(II)hlorida nakon čega je vršena oksidacija vezanih jona bakra. Dobijeni rezultati pokazali su da su dobijeni pH-osetljivi hidrogelovi koji poseduju antimikrobnu aktivnost čime je potvrđena uspešnost sinteze CuO čestica. Grupa naučnika na sličan način dobila je potpuno biokompatibilne hidrogelove sa antibakterijskim dejstvom koje potiče od nanočestica cink oksida (ZnO) inkorporiranih u hidrogel dobijen umrežavanjem karboksimetilceluloze dvo i trofunkcionalnim karboksilnim kiselinama kao što su sukcinatna, jabučna i limunska [81]. Nanokompozitni hidrogelovi su pripremljeni u dva koraka, gde je u prvom izvršeno umrežavanje karboksimetilceluloze primenom jedne od navedenih dikiselina, a u drugom koraku izvršena je *in situ* sinteza nanočestica ZnO.

Nanočestice su sintetisane dodavanjem rastvora cink nitrata formiranoj pasti hidrogela. U reakciji sa vodom formiran je cink hidroksid, koji je na povišenoj temperaturi dao cink oksid [93]. Kao odgovor na izazov da se napravi jeftin, biorazgradiv i biokompatibilan adsorbens za uklanjanje boja iz vode, grupa naučnika je sintetisala nanokompozitni superapsorbens na osnovu CMC i montmorilonita. Modifikacija je izvršena epoksidacijom nanočestica montmorilonita. Glina poseduje afinitet prema katjonskim i anjonskim bojama i poboljšava apsorpcioni kapacitet hidrogela. Jedna serija uzoraka sintetisana je u prisustvu modifikovanog montmorilonita, a druga nemodifikovanog. Nakon dodatka nanočestica montmorilonita sistemu je dodat umreživač epihlorhidrin. Modifikovane (epoksidovane) čestice montmorilonita učestvovala su u formiranju polimerne mreže. Ovi hidrogelovi pokazali su superapsorbujuća svojstva u destilovanoj vodi i unapređena mehanička svojstva u poređenju sa hidrogelovima koji su pripremljeni na osnovu nemodifikovanih čestica montmorilonita, te veliku sposobnost uklanjanja boje (metilensko plavo) iz vode. Modifikacija čestica doprinela je njihovoj homogenijoj raspodeli u polimernoj matrici, te boljoj interakciji na nivou čestica-polimerna mreža [94]. Takođe, hidrogelovi na osnovu CMC imaju potencijal primene u borbi protiv gojaznosti, redukovanjem prostora u želucu. Dobra apsorpciona svojstva omogućila su im primenu u higijenskim proizvodima (pelene, ulošci) [65]. Hidrofilnost i prisustvo jonizujućih grupa daju mogućnost primene CMC u flokulacione svrhe. Efikasnost u prečišćavanju otpadnih voda industrije pokazali su linearni polimeri karboksimetilceluloze [95].

Potencijalna primena polimernih mreža na osnovu NaCMC u sistemima za flokulaciju

U svetlu savremenih događaja i ubzanog rasta populacije, što za posledicu ima povećano zagađenje prirodne sredine, javlja se i potreba za obezbeđivanjem većih količina pitke vode. Upravljanje svetskim resursima vode uključuje razvoj i primenu koncepta za smanjenje nivoa zagađenja raspoložive vode. Ovaj koncept ima dva smera razvoja; prvi podrazumeva sprečavanje daljeg narušavanja kvaliteta vode primenom strategija za smanjenje njenog zagađenja, dok drugi obuhvata primenu različitih tehnika za njeno prečišćavanje. U vodi se mogu naći različite suspendovane i koloidne čestice, kao i rastvorene materije koje uslovljavaju mutnoću vode. Bistrenje vode može se izvoditi različitim tehnikama, a jedna od njih je koagulacija i flokulacija.

Koagulacija i flokulacija se koriste kada je iz vode potrebno ukloniti čestice koje se ne mogu ukloniti gravitacionim taloženjem. Takve čestice su malih dimenzija i male gustine, pa se sporo talože. Takođe, koloidne čestice su naelektrisane i poseduju električni dvojni sloj, što čini da se međusobno odbijaju i ostaju stabilne u suspenziji. Da bi se ovakve čestice uklonile iz vode potrebno ih je destabilisati, što se izvodi procesom koagulacije. Koagulacijom se neutrališe naelektrisanje čestica u vodi, čime se omogućava njihovo približavanje i obrazovanje agregata. Nakon koagulacije u vodu se dodaju flokulanti koji destabilizovane čestice međusobno povezuju i obrazuju flokule koje se zatim mogu ukloniti taloženjem ili filtracijom. Kontaktno vreme potrebno da se postigne flokulacija iznosi od 20 do 45 minuta, nakon čega u fazi mirovanja dolazi do sedimentacije flokula, odnosno razdvajanja faza, gde čvrstu fazu predstavlja flokulant sa česticama, a tečnu izbistrena voda. Kao neorganski koagulanti koriste se soli aluminijuma i gvožđa koje vrše neutralizaciju naelektrisanja suspendovanih čestica. Organski flokulanti, hidrofilni polimeri ili polimerne mreže, prirodnog i/ili sintetskog porekla, pokazuju efikasnost u veoma malim količinama (ppm) i veći kapacitet za formiranje flokula u poređenju sa neorganskim [96]. Oni vezuju dispergovane čestice i pomažu u formiranju njihovih aglomerata – flokula, sa kojima padaju na dno [97]. Polimerni flokulanti se uglavnom primenjuju u drugom koraku, nakon izvršene koagulacije ili se sama flokulacija polimerima može primeniti kao jedini korak (bez prethodno izvršene koagulacije neorganskim solima). U tom slučaju, vodenoj suspenziji se doda polimer, nekoliko minuta se meša intenzivno, a zatim se mešanje nastavlja manjom brzinom, nakon čega se rastvor ostavi da stoji pri čemu dolazi do razdvajanja suspenzije na čvrstu i tečnu fazu, odnosno taloženja. Talog čine polimerni flokulant sa vezanim česticama vodene suspenzije koji se odvaja od prečišćene vodene faze. Polimeri koji se koriste u flokulaciji mogu biti prirodni i sintetski. Prirodni flokulanti su polisaharidi, kao što su skrob, alginati, derivati celuloze [98]. Oni su biorazgradivi, ekološki prihvatljivi polimerni materijali čiji se celokupan životni ciklus može smestiti u ekološke okvire. Ovi flokulanti se lako mogu dobiti iz obnovljivih izvora kao što su nusproizvodi poljoprivrede i prehrambene industrije. Njihova upotreba ne dovodi do stvaranja sekundarnog otpada, jer su biorazgradivi [99]. Sintetski su homopolimeri i kopolimeri akrilamida, polietilenoksid, kopolimeri akrilne kiseline itd. Polimerni flokulanti dalje mogu biti klasifikovani prema molekularnoj strukturi i prisustvu/prirodi naelektrisanja. Prema strukturi, podela flokulanata je izvršena na linearne, razgranate i umrežene [100].

Prema prisustvu/prirodi naelektrisanja koje potiče od funkcionalnih grupa monomera, podela polimernih flokulanata je izvršena na nejonske (nemaju naelektrisane grupe), anjonske (monomeri poseduju kisele grupe koje jonizacijom daju anjone), katjonske (monomeri poseduju bazne grupe koji protonacijom daju katjone), amfolitičke (poseduju i katjonske i anjonske grupe) [101]. Sa stanovišta flokulacije, najvažnije svojstvo polimera jeste njihova molekulska masa i , u slučaju polielektrolita, gustina naelektrisanja. Molekulska masa polimernih flokulanata kreće se u rasponu od nekoliko hiljada do nekoliko miliona g/mol. Gustina naelektrisanja izražava molski procenat naelektrisanih grupa u polimernoj strukturi. Flokulacija linearnim i razgranatim polimerima se odigrava jednim od sledećih mehanizama: premošćavanje, neutralizacija naelektrisanja, elektrostatička zakrpa. U osnovi ovih mehanizama jeste adsorpcija polimera na površinu čestica. Adsorpcija se ostvaruje u više dodirnih tačaka putem jedne od sledećih interakcija: vodonične veze, elektrostatičke interakcije, jonsko vezivanje. Polimeri kao što je polietilenoksid (PEO) mogu da se adsorbuju na površinu pomoću odgovarajućih grupa koje učestvuju u formiranju vodoničnih veza [102]. Polielektroliti sa naelektrisanjem suprotnim onome koji poseduju suspendovane i koloidne čestice u vodi adsorbuju se čvrsto zbog atrakcije između suprotno naelektrisanih grupa. Čak i za niske vrednosti molekulske mase, adsorpcija polielektrolita može biti sprovedena do momenta kada je izvršena potpuna neutralizacija površine. U mnogim slučajevima anjonski polielektroliti se mogu adsorbovati na negativno naelektrisanu površinu čestica uprkos elektrostatičkoj repulziji. To se dešava u slučaju prisustva viška dvovalentnih metalnih jona koji deluju kao mostovi između anjonskih grupa polimera i negativno naelektrisane površine [103]. Najefikasnijim su se pokazali polimerni flokulanti čije je naelektrisanje suprotno naelektrisanju dispergovanih nečistoća. U takvim slučajevima postoji jak adsorpcioni afinitet ukombinovan sa neutralizacijom naelektrisanja suspendovanih čestica. Ovde važnu ulogu igra gustina naelektrisanja polimera. Premošćavanje kao mehanizam flokulacije karakterističan je za linearne polimere velike molekulske mase. Dugolančani polimeri adsorbovani na čestice mogu imati petlje i repove koji se šire u rastvoru. To daje mogućnost vezivanja visećih segmenata na druge čestice čime se vrši premošćavanje. Ovaj mehanizam je ostvariv ukoliko postoji dovoljna slobodna površina čestica na koju bi se zakačili segmenti lanaca polimera adsorbovani na drugim česticama. Ovim mehanizmom mogu se dobiti čvrsti agregati čestica (flokule), o čemu svedoči opstanak krupnih flokula u uslovima intenzivnog mešanja.

Flokule rastu do ravnotežne veličine koja zavisi od primenjene brzine smicanja, odnosno intenziteta mešanja. Što su jače flokule, više mogu narasti pod datim uslovima smicanja, a kontakti stvoreni premošćavanjem su otporniji na kidanje pri povećanim brzinama smicanja [104]. Najefikasnijim su se pokazali linearni polimeri molekulske mase od nekoliko miliona g/mol. Optimalna efikasnost primenom ovog mehanizma flokulacije javlja se znatno ispod granice zasićenja (formiranja monosloja). Pod ovim uslovima, sva količina polimera se adsorbuje, iz čega sledi da optimalna doza treba da bude proporcionalna površini čestica, a time i koncentraciji. Kada su u pitanju polielektroliti, gustina naelektrisanja je važan faktor koji utiče na svojstva i sposobnost flokulacije. Pri velikoj vrednosti gustine naelektrisanja, konfiguracija polimera može biti takva da se ne favorizuje mehanizam premošćavanja. Međutim, izvestan stepen naelektrisanja je potreban da bi došlo do međusobnog odbijanja segmenata i ekspanzije lanaca što dovodi do flokulacije premošćavanjem. Iz tih razloga, utvrđena je optimalna gustina naelektrisanja za dati polimer kako bi flokulacija mogla da teče pomenutim mehanizmom [105]. U većini slučajeva suspendovane nečistoće u vodi su negativno naelektrisane, pa se kao flokulanti biraju katjonski polimeri, jer elektrostatička interakcija rezultuje jakom adsorpcijom. Mnoga istraživanja su pokazala da se optimalna flokulacija dešava pri onim dozama flokulanta koje obezbeđuju neutralizaciju naelektrisanja čestica nečistoća, tako da zeta potencijal bude blizak nuli [106]. Takođe je utvrđeno da su polielektroliti velike gustine naelektrisanja efikasniji, jer pri određenoj dozi obezbeđuju dovoljnu koncentraciju jona za neutralizaciju suprotno naelektrisanih čestica. Oni se uglavnom adsorbuju u ravnoj konfiguraciji, ali postoji određena šansa za interakcije premošćavanja. Utvrđeno je da su polimeri male molekulske mase, a velike gustine naelektrisanja efikasni flokulanti. Ponekad se nazivaju koagulantima, kako bi se razlikovali od onih flokulanata koji svoju funkciju ostvaruju mehanizmom premošćavanja. Kada se polielektroliti velike gustine naelektrisanja adsorbuju na površinu čestica sa malom gustinom naelektrisanih mesta javlja se mogućnost sprovođenja mehanizma elektrostatičke zakrpe. Ovaj model su nezavisno jedan od drugog predložili *Kasper* [107] i *Gregori* [108]. Osnova predloženog modela jeste činjenica da kada se visoko naelektrisan katjonski polimer adsorbuje na slabo negativno naelektrisanu površinu, da bi se postigla potpuna neutralnost, nije moguće da svaka negativno naelektrisana tačka bude neutralisana segmentom katjanskog polimera. Razlog leži u činjenici da je prosečno rastojanje između mesta na površini čestica veće od onog između segmenata polimernog lanca.

Iz toga sledi da, iako je površina približno elektroneutralna, na njoj se nalaze izvesna „ostrvca“ ili „zakrpe“ pozitivnog naelektrisanja između regiona nepokrivene negativno naelektrisane površine. Isti argument se primenjuje pri tumačenju adsorpcije anjonskih polielektrolita velike gustine na površinu negativno naelektrisanih čestica. Posledica ovakvog mehanizma adsorpcije jeste da, kako se čestice približavaju, dolazi do atrakcije između pozitivnih ostrvaca i negativnih područja, što dovodi do vezivanja čestica, a time i flokulacije. Flokule formirane na ovaj način nemaju toliku jačinu kao one formirane mehanizmom premošćavanja, ali su jače od onih koje su formirane u prisustvu metalnih jona ili neutralizacijom naelektrisanja [109]. Nečistoće u vodi koje se teško mogu ukloniti primenom linearnih i razgranatih polimera mogu biti uklonjene primenom umreženih struktura. Umreženi polimer funkcioniše kao paukova mreža koja može da veže dosta finih čestica koje linearni i slabo umreženi polimer ne može i pokazuje veću efikasnost u malim dozama. Ukoliko su naelektrisane, polimerne mreže pokazuju sinergizam u flokulacionom delovanju, kombinujući efekat paukove mreže i vezivanja suprotno naelektrisanih čestica. Postupak flokulacije polimerima sastoji se iz sledećih faza:

- dodatak polimera vodenoj suspenziji,
- prvo intenzivno, pa sporije mešanje disperzije nakon dodatka polimera,
- izdvajanje sedimenta nakon separacije faza [110].

Sediment se sastoji od flokulanta sa flokulama čestica nečistoća iz vode. Prednost prirodnih flokulanata je u velikoj dostupnosti, niskoj ceni i biorazgradivosti. Nedostaci su im loša mehanička svojstva, slabija flokulaciona svojstva i kraći period upotrebe. S druge strane, sintetski polimeri su visoko efikasni i mogu biti dizajnirani prema specifičnim zahtevima [111]. Njihov nedostatak leži u nerazgradivosti. Sprovedene studije pokazale su da se kombinacijom polisaharida i sintetskih polimera može dobiti efikasan flokulant za tretman različitih otpadnih voda [112,113], što je u skladu sa primenom koncepta zaštite životne sredine.

2.2. Svojstva hidrofiličnih polimernih mreža

Sa stanovišta primene, tumačenja i predviđanja ponašanja polimernih mreža, važno je poznavati njihovu strukturu, svojstva bubrenja, dinamičko-reološka svojstva. Praćenjem svojstava bubrenja hidrogelova u odgovarajućem medijumu dolazi se do podataka o udelu umreživača i odnosu funkcionalnih grupa u formulaciji hidrogela. Nakon dostizanja vrednosti udela umreživača koji obezbeđuje formiranje pravilne polimerne mreže, svako dalje povećanje udela dovodi do povećanja gustine umreženosti i smanjenja sposobnosti apsorpcije vode. Primenom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) za analizu uzoraka hidrogelova može se odrediti vrednost temperature prelaska u staklasto stanje (T_g) koja govori o segmentalnoj pokretljivosti, koja je u direktnoj korelaciji sa stepenom umreženosti. Mikrostruktura hidrogelova ispituje se rendgenskom difrakcionom analizom (XRD).

2.2.1. Polimerne mreže na osnovu poli(akrilamid-ko-akrilne kiseline)

Polielektrolitni gelovi, kao što je umrežena poli(akrilamid-ko-akrilna kiselina), predstavljaju polimernu mrežu kod koje osnovni polimerni lanci nose funkcionalne grupe koje pri određenoj vrednosti pH i jonske jačine rastvora jonizuju stvarajući mikro jone – karboksilatne (COO^-) i amino (NH_3^+) fiksirane na polimernim lancima, dok se odgovarajući protivjoni (suprotnog naelektrisanja) nalaze lokalizovani unutar matrice hidrogela. Ovi hidrogelovi poseduju sposobnost da apsorbuju velike količine vode (do 2000 puta veće od njihove mase) [114]. Hidrogelovi na osnovu akrilamida i akrilne kiseline reaguju na spoljne nadražaje menjajući svojstva apsorpcije, a samim tim dolazi do promena u njihovoj zapremini. Prisustvo karboksilnih grupa (koje potiču od jedinica akrilne kiseline) i amino grupa (koje potiču od akrilamidnih jedinica) čine ih osetljivim na promene pH i prisustvo jonskih vrsta. Ponašanje na odgovarajućoj pH vrednosti zavisi od pK_a i pK_b vrednosti njihovih kiselih i baznih funkcionalnih grupa. pK_a i pK_b vrednosti zavise od strukture molekula, temperature i jonske jačine pri kojoj se određuju i odgovaraju onim vrednostima pH na kojima je 50% kiselih grupa, odnosno baznih grupa disosovano, odnosno protonovano. Step disocijacije raste proporcionalno s porastom pH iznad, a smanjuje se sa snižavanjem pH ispod pK_a vrednosti.

S druge strane, sa snižavanjem pH ispod pK_b vrednosti raste nivo protonovanih amino grupa, a opada sa porastom pH. Za poli(Aac-ko-Aam) gelove pK_a vrednost iznosi oko 4,5, a pK_b oko 8,5. Kada pH vodenog rastvora dostigne vrednost 4 dolazi do jonizacije karboksilnih grupa. Kako stepen jonizacije raste sa porastom pH vrednosti, raste i gustina naelektrisanja rezultujući u povećanju elektrostatičkog odbijanja polimernih lanaca na kojima je fiksirano naelektrisanje [115]. To dovodi do povećane fleksibilnosti i hidrofилnosti polimernih lanaca i veće apsorpcije vode. Katjonski karakter ovih hidrogelova potiče od amino grupa koje su protonovane na pH vrednostima ispod njihove pK_b vrednosti. Stoga, pri niskim pH vrednostima povećava se jonizacija amino grupa, što dovodi do njihovog međusobnog elektrostatičkog odbijanja i veće apsorpcije vode pri datim uslovima. U oblasti između pK_a i pK_b (u pH neutralnoj sredini, na primer) i kisele i bazne grupe se nalaze u jonizovanom obliku, ali veći doprinos povećanju apsorpcije daju karboksilne grupe, jer poseduju veći kapacitet vezivanja molekula vode.

2.2.2. Polimerne mreže na osnovu natrijum karboksimetilceluloze

Hidrogelovi na osnovu natrijum karboksimetilceluloze, zahvaljujući uvođenju karboksilne grupe, reaguju na promene pH vrednosti spoljne sredine, što im daje karakter pametnih materijala. Lanac karboksimetilceluloze se sastoji od jedinica D-glukoze međusobno povezanih β -1,4-glikozidnom vezom. Karboksimetil grupa može biti vezana za svaku od tri hidroksilne grupe monomerne jedinice, pa teoretski stepen supstitucije (“*degree of substitution*”-DS) može biti najviše 3, ali obično ne prelazi 2. Prihvaćen je model nasumične raspodele karboksimetilnih grupa duž celuloznog lanca, polazeći od stanovišta da svaka od tri hidroksilne grupe (C-2, C-3, C-6) glukoze jedinice može biti zamenjena karboksimetil grupom, nezavisno od prisustva drugih supstituenata [116]. Stepem supstitucije je važno svojstvo natrijum karboksimetilceluloze, koji utiče na njenu rastvorljivost u vodi. Sa porastom DS raste rastvorljivost NaCMC u vodi. Efektivna konstanta disocijacije K_a slabog polielektrolita zavisi od susednih naelektrisanih vrsta u lancu i u medijumu. Prisustvo drugih negativnih vrsta u blizini COO^- grupa dovodi do povećanja intenziteta električnog polja i lokalne koncentracije H_3O^+ jona. Kako se verovatnoća protonacije COO^- grupe povećava, ravnoteža reakcije $COOH \rightarrow COO^- + H^+$ se pomera ka nedisosovanoj formi.

Zato se u slučaju slabog polielektrolita, kakva je CMC, računa efektivna ili prividna konstanta disocijacije karboksilnih grupa u lancu CMC, koja predstavlja funkciju stepena supstitucije, stepena disocijacije (koji zavisi od pH medijuma) i jonske jačine. Prva dva faktora determinišu gustinu naelektrisanja polimernog lanca. Kiselost NaCMC je slična acetatnoj kiselini i pK_a iznosi oko 4,30 [117]. Polimerne mreže na osnovu NaCMC imaju visok stepen jonizacije u slabo kiseloj, neutralnoj i alkalnoj sredini, što dovodi do elektrostatičke repulzije istoimeno naelektrisanih lanaca i ekspanzije polimerne mreže, čime se stvara teorijska platforma za njihovu primenu u funkciji flokulanata. Primenom različitih umreživača nastoje se regulisati veličina pora i dinamičko-reološka svojstva. Umrežena NaCMC ima loša mehanička svojstva koja se nastoje prevazići dizajnom poluprožimajućih mreža, primenom funkcionalnog linearnog polimera koji prožima njenu strukturu. Funkcionalnost polimera se ogleda u njegovom doprinosu odgovarajućem primenskom svojstvu, što bi, kad je u pitanju flokulaciona sposobnost, pored unapređenja mehaničkih svojstava označavalo i povećanje koncentracije jonizovanih grupa, sposobnih da vezuju čestice nečistoća iz vode. Kopolimer na osnovu akrilamida i akrilne kiseline, kao što je napomenuto, daje jonizovane grupe u širokom opsegu pH vrednosti, budući da poseduje i kisele i bazne grupe u svom sastavu. Izborom odgovarajućeg početnog odnosa monomera, u skladu sa pH vrednošću vode koja se tretira, na jednostavan način može da se projektuje sastav flokulanta sa maksimalnim učinkom.

2.2.3. Dinamičko-reološka svojstva hidrofилnih polimernih mreža

Hidrogelovi su važni sa aspekta proučavanja mehaničkih interakcija, jer se njihova mehanička svojstva mogu podešavati izborom vrste i udela umreživača, odnosno variranjem sastava reakcione smeše i načina njene pripreme. Razumevanje i kvantifikacija mehaničkih svojstava važna je sa aspekta njihove primene, bilo kao sistema za kontrolisano otpuštanje aktivnih principa, superapsorbenasa ili sistema za prečišćavanje vode. Reologija je pogodna metoda za određivanje mehaničkih svojstava hidrogelova, jer je brza, osetljiva, zahteva male količine uzorka, a otkriva razlike u arhitekturi mreže, kao što su stepen umreženosti, strukturna homogenost, rastojanje između čvorova mreže, molekulska masa.

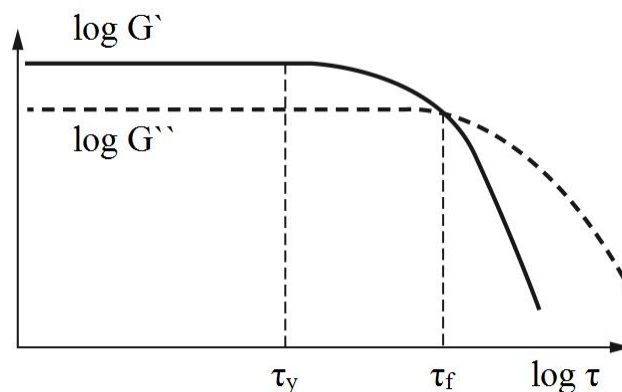
Hidrofilne polimerne mreže su viskoelastični sistemi, čija reološka svojstva se izražavaju praćenjem promene modula elastičnosti i viskoznosti sa frekvencijom, odnosno naponom smicanja. Glavna tehnika za karakterizaciju reoloških svojstava hidrogelova jeste oscilatorna reometrija pri malim amplitudama, kada se uzorak postavi između dve paralelne ploče i niskoamplitudna torziona oscilacija generiše smicanje u uzorku [118].

Merenje se može vršiti u jednom od dva režima:

- 1) režimu variranja frekvencije, pri konstantnoj amplitudi deformacije ili napona;
- 2) režimu variranja amplitude deformacije ili napona, pri konstantnoj frekvenciji;

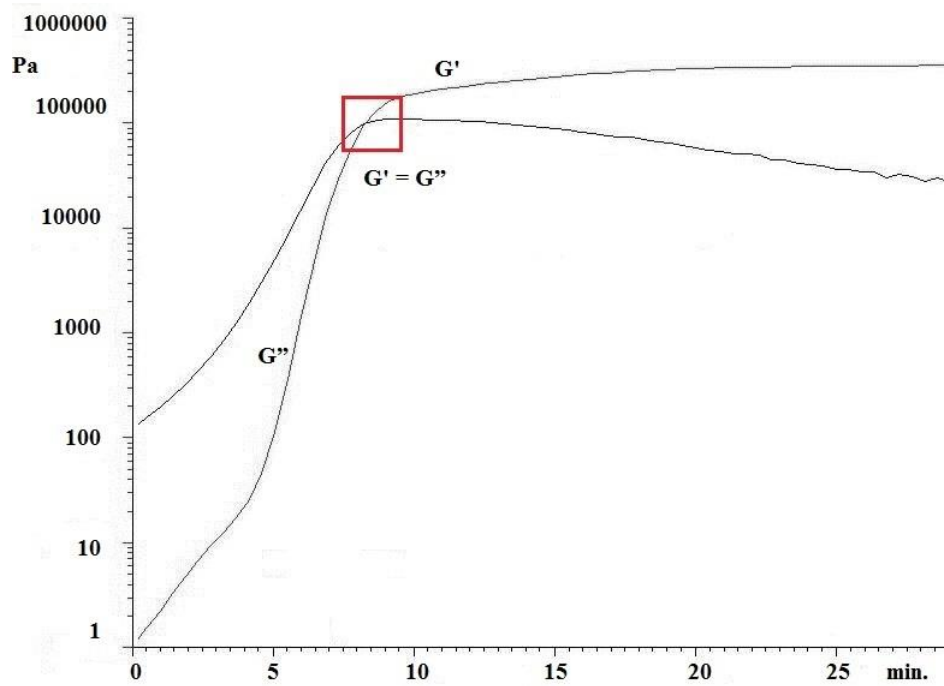
Rezultati se tumače na osnovu praćenja promene modula čuvanja ili modula elastičnosti (G') i modula gubitka ili modula viskoznosti (G'') sa frekvencijom, deformacijom ili naponom, vremenom i temperaturom. Kada se merenje sprovodi u režimu variranja frekvencije, amplituda deformacije ili napona je konstantna. U cilju sprovođenja analize prati se moduo elastičnosti i viskoznosti u zavisnosti od frekvencije, pri konstantnoj temperaturi. Podaci na niskim frekvencijama opisuju ponašanje uzoraka pri malim promenama napona. U režimu variranja amplitude prati se zavisnost modula sa naponom ili deformacijom. Pri niskim deformacijama moduli su konstantni i struktura uzorka je neporemećena. Ovo područje se naziva linearno viskoelastično područje (LVP). Čim moduo elastičnosti počne opadati struktura je narušena, odnosno, dostignut je završetak linearnog viskoelastičnog područja (LVP). Vrednost platoa G' opisuje krutost uzorka i jačinu gela, a G'' viskoznost uzorka u stanju mirovanja. U linearnom viskoelastičnom području zavisnost dinamičkih modula od frekvencije i temperature se koristi za izvođenje zaključaka o strukturi i mehaničkim svojstvima hidrogela. Dobijeni podaci daju indicaciju o stepenu umreženosti, temperaturi prelaska u staklasto stanje i arhitekturi lanaca [119]. Odnos dva modula daje informacije o svojstvima uzorka; ukoliko je moduo elastičnosti veći od modula viskoznosti ($G' > G''$) uzorak se ponaša kao viskoelastično čvrsto telo; u obrnutom slučaju, kada je moduo viskoznosti veći od modula elastičnosti ($G'' > G'$) u LVP uzorak se ponaša kao viskoelastična tečnost. Oštar pad u krajnjoj tački LVR ukazuje na krhko lomljenje, odnosno činjenicu da se uzorak ne raspada homogeno, već na komade. Kontinuirani pad krive nakon izlaska iz LVR ukazuje na postepeno razrušavanje strukture. Vrednost modula viskoznosti G'' opisuje deo energije deformacije koja se gubi unutrašnjim trenjem tokom smicanja. Pre nego što narušavanje strukture gela dosegne tačku kada on počinje da teče, kada se tek nekoliko pojedinačnih veza u polimernoj mreži, dok se čitav okolni materijal održava integrisanim.

To znači da moduo elastičnosti i dalje dominira nad modulom viskoznosti kroz celi uzorak. U početku mikropukotine počinju da se razvijaju. Energija deformacije se gubi zato što prekinuti, slobodno pokretni fragmenti oko pukotina, koji više nisu integrisani sa mrežom, započinju unutrašnje viskozno trenje i na taj način konvertuju energiju deformacije u toplotu. Kada pojedinačne mikropukotine počnu da rastu formiraju kontinualnu makropukotinu koja obuhvata celi uzorak. U tom slučaju viskozno ponašanje uzorka počinje da prevladava i ceo materijal počinje da teče. G'' je veće od G' , nakon dostizanja preseka ove dve krive. Vrednost napona u tački preseka ove dve krive (kada je $G' = G''$), predstavlja napon tečenja (τ_f), dok se vrednost napona koja označava završetak linearnog viskoelastičnog područja naziva prinosnim naponom ili granicom linearnosti (τ_y) (Slika 5). U području između prinosnog napona i napona tečenja strukturna jačina je znatno smanjena, ali uzorak i dalje pokazuje svojstva gela.



Slika 5. Režim variranja amplitude, gde se na x - osi nalaze vrednosti napona smicanja (τ_f), a na y - osi vrednosti modula (G' , G'') [118].

Praćenjem modula tokom želiranja u funkciji vremena i temperature moguće je odrediti *tačku gela* koja predstavlja presek modula elastičnosti (G') i modula viskoznosti (G'') (Slika 6). Pre dostizanja *tačke gela* moduo viskoznosti ima veću vrednost od modula elastičnosti, što ukazuje na to da dominiraju viskozna svojstva reakcione smeše. Nakon dostizanja *tačke gela*, odnosno formiranja polimerne mreže, kao rezultat odigravanja hemijske reakcije nakon određenog vremena dominiraju elastična svojstva uzorka, što se zaključuje na osnovu veće vrednosti modula elastičnosti u odnosu na moduo viskoznosti.



Slika 6. Prikaz praćenja umrežavanja oscilatornom reometrijom.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Istraživanja u okviru teze imaju za cilj dobijanje polimernih mreža široke primene, kod kojih se regulacijom sastava i uslova sinteze mogu menjati svojstva u skladu sa krajnjom primenom. Jedan od ciljeva jeste optimizacija parametara sinteze hidrogelova na osnovu akrilamida i akrilne kiseline u mikrotalasnom polju, u cilju dobijanja hidrogelova konkurentnih onima koji se dobijaju polimerizacijom u rastvoru. Do sada nema mnogo podataka o hidrogelovima ovoga sastava sintetisanim mikrotalasnom metodom, stoga će se na osnovu dobijenih rezultata nastojati doneti zaključci o strukturi polimerne mreže, te uticaju same metode i primenjenog inicijatora na njena svojstva. Drugi cilj jeste optimizacija sastava poluprožimajućih polimernih mreža na osnovu natrijum karboksimetilceluloze i linearnog kopolimera akrilamida i akrilne kiseline izborom odgovarajućeg umreživača za natrijum karboksimetilcelulozu, te izborom odgovarajućeg odnosa komponenti u sastavu hibridne polimerne mreže. Dobijeni rezultati trebalo bi da pokažu uticaj dužine lanca i funkcionalnosti umreživača na krajnja svojstva dobijene polimerne mreže.

Prvi deo disertacije obuhvata projektovanje sastava hidrogelova na osnovu kopolimera akrilamida i akrilne kiseline i ispitivanje variranja odnosa reaktanata, parametara i metoda sinteze na njihova krajnja svojstva. Pored odnosa monomera prilikom sinteze hidrogelova variran je i udeo agensa za umrežavanje (MBAM) u odnosu na masu monomera. Hidrogelovi su pripremljeni primenom konvencionalne metode sinteze u vodenom rastvoru i primenom mikrotalasa. Da bi se utvrdio uticaj same metode sinteze na krajnja svojstva hidrogela, pripremljene su reakcione smeše istog sastava, pri čemu je jedna serija podvrgnuta konvencionalnom zagrevanju, a druga mikrotalasnom. U toku sinteze variran je odnos reakcionih komponenti i tip inicijatora, dok su udeo i odnos inicijatora i akceleratora, koncentracija monomera i vreme sinteze bili konstantni. Optimizovani udeo monomera, inicijatora i akceleratora primenjen je za sintezu uzoraka i hidrogelova i kopolimera koji su u drugom delu korišćeni za sintezu poluprožimajućih polimernih mreža.

Drugi deo disertacije posvećen je sintezi polimernih mreža na osnovu komercijalne natrijum karboksimetilceluloze. Jedna serija ovih mreža sintetisana je umrežavanjem komercijalne natrijum karboksimetilceluloze primenom polikarboksilnih kiselina sa različitim brojem ugljenikovih atoma.

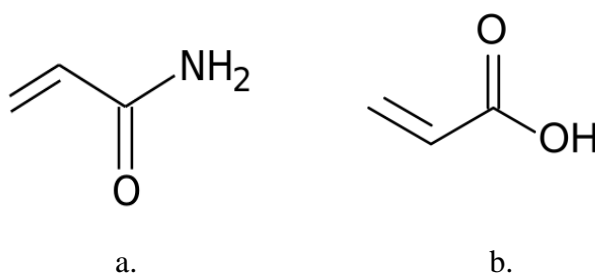
Drugu seriju predstavljaju poluprožimajuće mreže dobijene simultanim umrežavanjem natrijum karboksimetilceluloze i prožimanjem dobijene polimerne mreže kopolimerom akrilamida i akrilne kiseline.

3.1. Materijali

Kopolimeri i hidrogelovi su sintetisani primenom monomera akrilamida i akrilne kiseline.

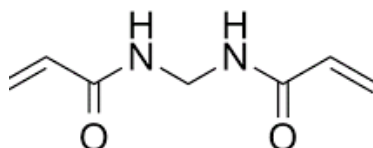
Akrilamid (Aam) (proizvođača Sigma-Aldrich, Co. St. Louis, MO USA, molarne mase 71,08 g/mol, stepena čistoće 98%) je organsko jedinjenje IUPAC-ovog naziva propen-2-amid. To je bela kristalna supstanca bez mirisa, veoma rastvorljiva u vodi (2155 g/l). Temperatura topljenja akrilamida iznosi 84,5 °C. Može da se dobije hidrolizom akrilonitrila primenom nitril-hidrataze. Nastaje na visokim temperaturama prilikom pripreme hrane koja sadrži ugljene-hidrate i proteine. Najviše se primenjuje za sintezu poliakrilamida i kopolimera od kojih je jedan od najznačajnijih onaj sa akrilnom kiselinom. Strukturna formula akrilamida prikazana je na Slici 7a.

Akrilna kiselina (Aac) (stabilizovana hidrohion monometil etrom), proizvođača Merck KgaA, Darmstadt, Nemačka, molarne mase 72,06 g/mol, stepena čistoće 99%, nezasićena je organska kiselina IUPAC-ovog naziva propenska kiselina. Na sobnoj temperaturi, to je žućkasta tečnost, oštrog, karakterističnog mirisa. U kontaktu sa kožom stvara opekotine. Akrilna kiselina je najjednostavnija nezasićena kiselina. Meša se sa vodom, etanolom, hloroformom. Temperatura topljenja iznosi 14 °C, dok je temperatura ključanja 141 °C. Dobija se oksidacijom propilena ili hidrokarboksilacijom acetilena. Strukturna formula akrilne kiseline prikazana je na Slici 7b.



Slika 7. Strukturna formula: a. akrilamida, b. akrilne kiseline.

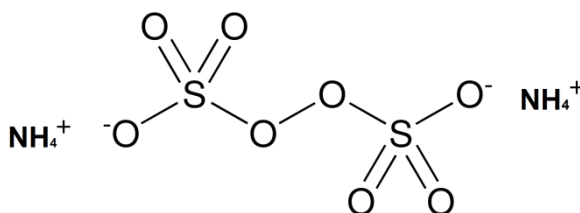
Za sintezu hidrogelova korišćen je umreživač *N,N*-metilenbisakrilamid (MBAM), proizvođača Sigma Aldrich Co., St. Louis, MO USA molarne mase 154,17 g/mol, čistoće 99%, sa strukturnom formulom prikazanom na Slici 8.



Slika 8. Strukturna formula *N,N*-metilenbisakrilamida.

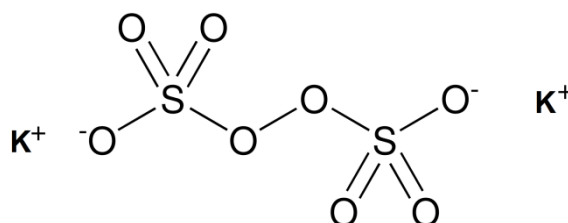
Sinteza hidrogelova i kopolimera inicirana je redoks sistemom koji čine par inicijator-akcelerator. Kao inicijatori korišćeni su:

- *Amonijum persulfat* (APS) - proizvođača CENTROHEM d.o.o., Stara Pazova, Srbija, molarne mase 228,20 g/mol, stepena čistoće 98%, sa strukturnom formulom prikazanom na Slici 9.



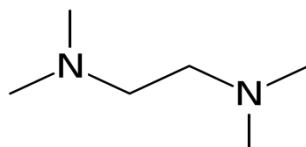
Slika 9. Strukturna formula amonijum persulfata.

- *Kalijum persulfat* (PPS), proizvođača CENTROHEM d.o.o., Stara Pazova, Srbija, molarne mase 270,33 g/mol, stepena čistoće 98%, sa strukturnom formulom prikazanom na Slici 10.



Slika 10. Strukturna formula kalijum persulfata.

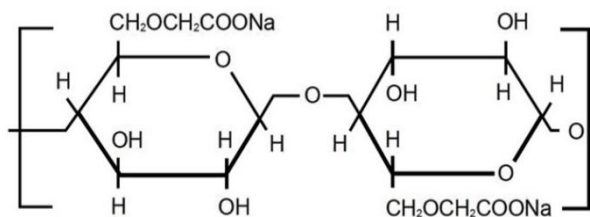
Kao akcelerator korišćen je *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamin (TEMED) proizvođača Fisher Scientific, molarne mase 116,21 g/mol, stepena čistoće 99%, sa strukturnom formulom prikazanom na Slici 11.



Slika 11. Strukturna formula *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina.

Reakcije simultane polimerizacije i umrežavanja odigravale su se u destilovanoj vodi kao reakcionom medijumu.

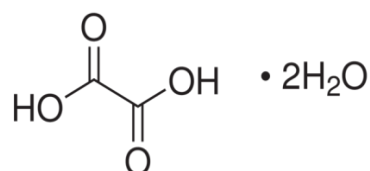
Za sintezu polimernih mreža primenjena je *natrijum karboskimetilceluloza* (NaCMC) proizvođača Sigma Aldrich Co., St. Louis, MO USA molarne mase 90000 g/mol, stepena supstitucije (DS) 0,7, sa strukturnom formulom prikazanom na Slici 12.



Slika 12. Strukturna formula natrijum karboskimetilceluloze.

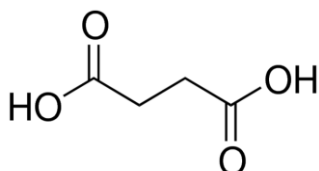
Kao umreživači, korišćeni su:

- *Oksalna kiselina-2-hidrat* (dihidrat etanske dikiseline), CENTROHEM d.o.o., Stara Pazova, Srbija, molarne mase 126,33 g/mol, stepena čistoće iznad 99%, sa strukturnom formulom prikazanom na Slici 13.



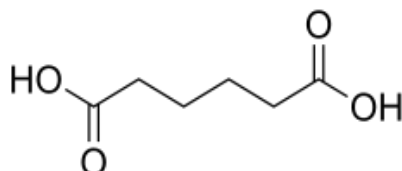
Slika 13. Strukturna formula dihidrata oksalne kiseline.

- *Sukcinatna kiselina* (butanska dikiselina), proizvođača Sigma Aldrich Co., St. Louis, MO USA molarne mase 118,09 g/mol, stepena čistoće iznad 99%, sa strukturnom formulom prikazanom na Slici 14.



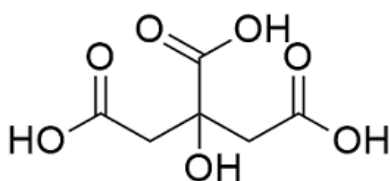
Slika 14. Strukturna formula sukcinatne kiseline.

- *Adipinska kiselina* (heksanska dikiselina), proizvođača Sigma Aldrich Co., St. Louis, MO USA molarne mase 146,14 g/mol, stepena čistoće iznad 99%, sa strukturnom formulom prikazanom na Slici 15.



Slika 15. Strukturna formula adipinske kiseline.

- *Limunska kiselina* (2-hidroksipropan-1,2,3-trikarboksilna kiselina), proizvođača Sigma Aldrich Co., St. Louis, MO USA molarne mase 192,124 g/mol, stepena čistoće iznad 99%, sa strukturnom formulom prikazanom na Slici 16.

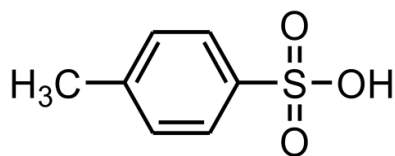


Slika 16. Strukturna formula limunske kiseline.

Svojstva bubrenja ispitana su u puferskim rastvorima:

- Na_2H – citrat – HCl, pH 3,0, proizvođača Alfapanon, Bački Petrovac.
- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – NaOH, pH 10,0, proizvođača Alfapanon, Bački Petrovac.

Kao katalizator za reakciju esterifikacije korišćena je p-toluensulfonska kiselina, čija strukturna formula je prikazana na Slici 17.



Slika 17. Strukturna formula p-toluensulfonske kiseline.

3.2. Sinteza polimernih mreža

Hidrogelovi su sintetisani mehanizmom radikalne polimerizacije akrilne kiseline i akrilamida u jednostepenom postupku primenom dve metode:

- konvencionalne metode sinteze u vodenom rastvoru,
- sinteze u mikrotalasnom polju.

U cilju poređenja dve metode sinteze, sintetisane su polimerne mreže sa istim početnim odnosima polaznih komponenti konvencionalnim zagrevanjem u vodenom rastvoru i zagrevanjem u mikrotalasnom polju. U okviru svake od pomenutih metoda polimerizacije variran je tip inicijatora (APS i PPS), početni odnos monomera, ali i udeo umreživača u cilju ispitivanja pojedinačnog i sinergističkog uticaja ovih parametara na svojstva hidrogelova. Primenom svake od ovih metoda sintetisane su tri serije hidrogelova, sa tri različita udela umreživača *N,N'*-metilenbisakrilamida (MBAM). Sastav reakcione smeše za sintezu hidrogelova primenom obe metode dat je u Tabeli 1.

Tabela 1. Sastav reakcione smeše za sintezu hidrogelova konvencionalnom i mikrotalasnom metodom

Seriya	Akrilamid (Aam), mas %	Akrilna kiseline (Aac), mas%	Umreživač MBA (mas%)	Inicijator (mas%)	Akcelerator (mas%)
I	100	0	1, 2 i 3 na masu monomera	APS 0,79 na masu monomera	TEMED 20 na masu inicijatora
	80	20			
	50	50			
	10	90			
II	100	0		PPS 0,79 na masu monomera	
	80	20			
	50	50			
	10	90			

3.2.1. Sinteza hidrogelova radikalnom polimerizacijom u vodenom rastvoru

Odmerene mase monomera (akrilamid i akrilna kiselina), umreživača (MBAM), destilovane vode, akceleratora (TEMED) i na kraju inicijatora (APS ili PPS) (Tabela 1), dodate su u staklene vijale koje su postavljene u vodeno kupatilo gde su se simultana polimerizacija i umrežavanje odvijali na temperaturi od 60 do 70 °C, u trajanju od 40 minuta. Formirani hidrogelovi cilindričnog oblika sečeni su na diskove jednake debljine i sušeni u sušnici na 50 °C do konstantne mase.

3.2.2. Sinteza hidrogelova radikalnom polimerizacijom u mikrotalasnom polju

Odmerene mase monomera, umreživača, rastvora akceleratora i inicijatora, dodate su u staklenu posudu pri istim masenim odnosima kao kod prve metode. Nakon homogenizacije reakcione smeše, vijale su stavljene u mikrotalasnu pećnicu, gde je polimerizacija izvođena na frekvenciji od 2,45 GHz. Nakon dve minute dobijeni su kserogelovi ekspanzirane (ćelijske) strukture.

3.2.3. Sinteza kopolimera akrilamida i akrilne kiseline radikalnom polimerizacijom u vodenom rastvoru

Uzorci kopolimera Aam i Aac sintetisani su mehanizmom radikalne polimerizacije u vodenom rastvoru, pri inicijalnom pH (između 2 i 3). Variran je početni međusobni maseni odnos monomera akrilamida (Aam) i akrilne kiseline (Aac), dok je optimizovani udeo inicijatora i akceleratora bio isti u celoj seriji uzoraka (Tabela 2). Za sintezu kopolimera primenjene su dve vrste inicijatora - amonijum persulfat (APS), kalijum persulfat (PPS) i akcelerator TEMED u cilju utvrđivanja uticaja tipa persulfatnog inicijatora na molekulske mase dobijenih kopolimera. Sintetisane su dve identične serije uzoraka kopolimera koje su se međusobno razlikovale samo po tipu primenjenog inicijatora. Odmerene mase monomera, akceleratora, destilovane vode i na kraju inicijatora, dodate su u vijale. Sinteza se odvijala u zatvorenim vijalama na magnetnoj mešalici, u trajanju do 2 sata, na temperaturi koja se kretala u opsegu od 60 do 70 °C, u vodenom kupatilu. Nakon završene sinteze dobijeni su viskozni uzorci bledožute do žute boje.

Tabela 2. Sastav reakcione smeše kopolimera sintetisanih konvencionalnom metodom

Aac (mas%)	Aam (mas%)	Inicijator (mas%)	Akcelerator (mas%)
100	0	APS, PPS 0,79% na masu monomera	TEMED 20% na masu inicijatora
80	20		
50	50		
10	90		

3.2.4. Sinteza polimernih mreža na osnovu natrijum-karboskimetil celuloze

Prva serija polimernih mreža sintetisana je reakcijom esterifikacije komercijalne natrijum karboksimetilceluloze i umreživača. Odmerene mase natrijum karboksimetilceluloze (NaCMC) i destilovane vode sipane su u stakleni sud. Nakon rastvaranja dodat je umreživač (u udelu od 5, 10 ili 15%) u odnosu na masu natrijum karboksimetilceluloze. Kao umreživači korišćeni su oksalna, ćilibarna, adipinska kiselina i limunska kiselina u odnosima prikazanim u Tabeli 3. Drugu seriju čine poluprožimajuće polimerne mreže dobijene umetanjem kopolimera akrilamida i akrilne kiseline u polimernu mrežu formiranu povezivanjem linearnih lanaca natrijum karboksimetil celuloze. Odnos mase natrijum karboksimetilceluloze i kopolimera u svim uzorcima bio je 5:1. Za sintezu poli(akrilamid-ko-akrilne kiseline) korišćeni su različiti početni odnosi monomera (80/20, 50/50, 10/90), što je prikazano u Tabeli 2. Pripremljeni su rastvori NaCMC u vodi, u koncentraciji od 7 mas%. Nakon homogenizacije i rastvaranja, dodat je umreživač i katalizator (1 mas% u odnosu na masu NaCMC). Homogenizovana smeša izlivena je u Petrijeve šolje i sušena na 40 - 50 °C u toku 6 časova, nakon čega je vršeno umrežavanje osušenih uzoraka na 100 °C, u toku 5 min. Za sintezu poluprožimajućih mreža primenjena je ista procedura, s tim da je nakon homogenizacije NaCMC i umreživača ubačen još jedan korak, koji se odnosi na dodatak izmerenih količina monomera, inicijatora (APS) i akceleratora (TEMED) u reakcionu smešu, odnosno, *in situ* sintezu kopolimera (Tabela 4).

Tabela 3. Sastav polimernih mreža na osnovu NaCMC

Polimerna mreža		
Linearni polimer	Tip umreživača	Udeo umreživača u odnosu na masu NaCMC (%)
Natrijum karboksimetilceluloza	Oksalna kiselina	5, 10, 15
	Sukcinatna kiselina	
	Adipinska kiselina	
	Limunska kiselina	

Tabela 4. Sastav poluprožimajućih polimernih mreža na osnovu NaCMC

Poluprožimajuća polimerna mreža			
Polimerna mreža			Kopolimer
Linearni polimer	Tip umreživača	Udeo umreživača na masu NaCMC (%)	Aam/Aac
Natrijum karboksimetilceluloza	Limunska kiselina	15	80/20
			50/50
			10/90

3.3. Ispitivanja svojstava dobijenih polimernih mreža

3.3.1. Infracrvena spektroskopija sa Furierovom transformacijom (FT-IR)

Za potvrdu hemijske strukture sintetisanih polimernih mreža snimani su spektri u infracrvenom području primenom spektrofotometara s Furierovom transformacijom *Bomem* FT-IR (*Hartmann & Braun MB-series*) i *IRAffinity-1S FT-IR* (*Shimatzu*). Za *Bomem* FT-IR spektrofotometar hidrogelovi i kopolimeri na osnovu akrilamida i akrilne kiseline su pripremljeni u vidu KBr pločica i snimani na sobnoj temperaturi u opsegu talasnih brojeva od 4000 do 400 cm^{-1} . Uzorci polimernih mreža na osnovu NaCMC snimani su na *IRAffinity-1S* FT-IR spektrofotometru u AT režimu, odnosno režimu smanjene transmisije, direktnim usmeravanjem IR zraka na uzorak.

3.3.2. Analiza sadržaja rezidualnih reaktanata

Rezidualne količine monomera i umreživača u uzorcima hidrogelova određene su tečnom hromatografijom pod visokim pritiskom (HPLC). Rastvori sa neproreagovanim reaktantima dobijeni su ekstrakcijom uzoraka acetonitrilom, tako što je odmerena masa uzorka od 1g prelivena zapreminom od 50 cm³ acetonitrila ostavljena da stoji 72 h. Posle tretiranja acetonitrilom hidrogelovi su uranjani u rastvor acetonitril/destilovana voda u odnosu 75/25, 50/50, 25/75 i 0/100 %, v/v, po 24 h, kako bi se postepeno izvršilo ispiranje od acetonitrila. Hidrogelovi su sušeni u sušnici na 50 °C do konstantne mase. Dobijeni ekstrakti filtrirani su kroz filter 0,45 µm i korišćeni za HPLC analizu. Snimanja su vršena na uređaju *HPLC Agilent 1100 Series* primenom detektora sa nizom dioda (*diode-array detector*), *DAD 1200 Series (Waldborn, Germany)*. *DAD* detektor je bio podešen na talasnu dužinu od 205 nm za akrilnu kiselinu, 220 nm za akrilamid i 225 nm za MBAM. Korišćena je kolona *ZORBAX Eclipse XDB-C18*, 4.6 × 250 mm, 5 µm. Protočni rastvarač je bio acetonitril (99,7% HPLC čistoće, protoka 1 cm³/min), a kolona je termostatirana na 25°C. Injektirano je po 10 µl uzoraka.

3.3.3. Određivanje svojstava bubrenja hidrogelova

Osušeni uzorci akrilatnih hidrogelova (kserogelovi) sa prosečnom masom od 0,2 g ostavljeni su da bubre u puferu određene pH vrednosti (3 i 10) i destilovanoj vodi, na sobnoj temperaturi od 25 ±1 °C, u toku 24h. Izmerena je inicijalna masa kserogelova, nakon čega su isti potapani u pufer, odnosno destilovanu vodu. U određenim vremenskim intervalima (nakon 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 360 min, 720 min i 24h) nabubrela hidrogelovi su vađeni iz vodenog kupatila, uklanjajući im je višak površinske vode i merena masa, nakon čega su opet vraćani u vodeno kupatilo. Na osnovu inicijalne mase kserogela i mase nabubrelog gela u određenim vremenskim intervalima, računat je stepen bubrenja (SB) primenom sledeće formule:

$$SB = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

gde je m_t masa nabubrela hidrogela nakon određenog vremenskog interval (t), a m_0 inicijalna masa kserogela. Kada stepen bubrenja dostigne maksimalnu vrednost i prestane da se menja postignut je ravnotežni stepen bubrenja (RSB).

Svojstva bubrenja uzoraka polimernih mreža na osnovu NaCMC ispitana su u destilovanoj vodi, na sobnoj temperature u toku 120, odnosno 240 minuta.

3.3.4. Određivanje frakcije gela

Nakon dostignutog ravnotežnog stepena bubrenja (RSB), hidrogelovi su sušeni do konstantne mase na 50 °C, nakon čega je izmerena masa suvog gela. Frakcija gela je određena primenom sledeće formule:

$$G = \frac{m'}{m_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

gde je m' masa hidrogela nakon sušenja do konstantne mase, a m_0 inicijalna masa kserogela.

3.3.5. Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Za ispitivanje toplotnih svojstava polimernih mreža korišćen je diferencijalno skenirajući kalorimetar *Q20, TA Instruments*. Merenje je vršeno u atmosferi azota, pri protoku od 50 cm³/min. Oko 5 mg kserogela je odmereno u aluminijumski čunčić, koji je hermetički zatvoren i postavljen u DSC ćeliju sa referentnim uzorkom. Fazni prelazi kod kserogelova detektovani su u jednom ciklusu zagrevanja koje je vršeno brzinom od 10 °C/min., u opsegu od 25 do 250 °C. S obzirom na amorfnu prirodu polimernih mreža, primenom DSC metode dobijaju se podaci o vrednostima njihove temperature prelaska u staklasto stanje (T_g). DSC spektri polimernih mreža na osnovu NaCMC (nakon sušenja) snimani su u jednom ciklusu zagrevanja, koje je vršeno brzinom od 10 °C/min, u intervalu temperatura od 25 do 300 °C.

3.3.6. Gel propusna hromatografija (GPC)

Molske mase i raspodele molskih masa sintetisanih kopolimera određene su metodom gel propusne hromatografije (GPC) na instrumentu *GPC-HPLC 1100Series* sa RID detektorom serije 1200 (*RID detector 1200 Series*).

Za određivanje molekulske mase korišćena je kolona *ZORBAX – BIMODAL – S* dimenzija 250 x 6,2, sa prečnikom čestica 5 μm), predviđena za određivanje molekulske mase u opsegu od 10²-10⁶ g/mol. Kolone su kalibrisane pomoću standardnih rastvora sulfatovanog polistirena uske raspodele molekulske mase. Kao eluent je korišćena redestilovana voda.

3.3.7. Analiza reoloških svojstava

Za određivanje dinamičkih reoloških svojstava polimernih mreža korišćen je *Haake Mars* reometar (*Thermo Scientific, Karlsruhe, Germany*). Oscilatorna merenje izvršena su na 23 °C, primenom PP35 Ti paralelnih ploča (prečnika 35 mm i razmaka 2,5 mm), u opsegu frekvencija između 0,1 i 10 Hz, pri konstantnom naponu od 10 Pa. Uzorci polimernih mreža pri maksimalnom stepenu bubrenja postavljeni su između sistema paralelnih ploča i 5 minuta nakon relaksiranja, pristupljeno je merenju.

3.3.8. Rendgenska difrakciona analiza

Mikrostruktura hidrogelova analizirana je difrakcijom x-zraka u *Bragg-Brentano* θ:2θ refleksionoj geometriji na sobnoj temperaturi, primenom *Philipsov*-og generatora x-zraka (PW 1820), koji radi pri naponu od 30kV i struji od 30 mA, sa CuK radijacijom u opsegu 10° – 40° 2θ sa korakom od 0,05° i vremenskom pauzom od 2 s po koraku. LaB₆ je korišćen kao spoljašnji standard za kalibraciju pozicije pika i određivanje širenja pika. Za izračunavanje međulančanih rastojanja korišćen je sledeći izraz:

$$\langle R \rangle = \frac{5}{8} (\lambda / \sin \theta) \quad (3)$$

gde je R prosečno međulančano rastojanje, λ talasna dužina zračenja, θ ugao difrakcionog maksimuma.

3.3.9. Flokulacioni test

Na osnovu rezultata bubrenja u destilovanoj vodi, izabrani su uzorci čija flokulaciona svojstva su ispitana na *jar* testeru (*VELP FC6S*) koji se sastoji iz 6 čaša sa mehaničkim mešalicama. Pripremljena je suspenzija kaolina u vodovodnoj vodi, sa udelom čvrste faze od 5 mas% koja je korišćena za pripremu model vode.

Izmerena je pH vrednost (7-7,2), pri kojoj je vršena flokulacija. U čaše od 500 ml sipano je po 200 ml model vode početne mutnoće od 200 NTU. Čaše sa model vodom su postavljene na mehaničke mešalice, pa su u toku intenzivnog mešanja od 1 minute maksimalnom brzinom od 200 o/min, u sve, osim u prvu čašu, dodati uzorci polimernih mreža (0,1% u odnosu na masu model vode). Prva čaša bez dodatog uzorka predstavlja *slepu probu*. Nakon 20 minuta mešanja brzinom od 90 o/min, *slepa proba* i suspenzije sa uzorcima su podvrgnuti mešanju smanjenom brzinom od 60 o/min u toku 20 minuta. Nakon što je mešanje završeno, sadržaj čaša je izliven u graduisane cilindre u kojima je tokom 60 minuta praćeno razdvajanje faza. Po isteku vremena predviđenog za taloženje, iz svakog cilindra otpiprirano je gornjih 50 ml izbistrene tečnosti i izmerena je njena mutnoća primenom uređaja *Turb 550 IR*. Merenje je vršeno automatski. Dobijeni rezultat očitao je u nefelometrijskim jedinicama mutnoće (NTU).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati istraživanja u okviru izrade doktorske disertacije mogu da se podele u dve celine, gde se prva odnosi na sintezu i karakterizaciju polimernih mreža na osnovu akrilamida i akrilne kiseline dok se druga odnosi se na sintezu i karakterizaciju polimernih mreža na osnovu natrijum karboksimetilceluloze (NaCMC). U toku sinteze akrilatnih polimernih mreža (hidrogelova) ispitivan je uticaj variranja sastava reakcione smeše na njihovu strukturu i svojstva. Variran je početni odnos monomera i udeo umreživača, te su dobijenim hidrogelovima ispitana svojstva bubrenja pri različitim pH vrednostima u cilju potvrde njihove inteligentne prirode. Dobijeni rezultati trebalo bi da stvore teorijsku platformu za projektovanje sastava hidrogela koji bi pri datim uslovima pokazao najveći apsorpcioni kapacitet i zadovoljavajuća mehanička svojstva. Pored odnosa monomera i udela umreživača, varirana je i metoda sinteze. Dve serije hidrogelova istog početnog sastava sintetisane su primenom dve metode – konvencionalne metode sinteze u vodenom rastvoru primenom radikalne polimerizacije i sinteze u mikrotalasnom polju. Isti početni odnosi komponenti u reakcionoj smeši zagrevani dvema različitim metodama rezultovali su dobijanjem hidrogelova različitih svojstava, što su pokazali rezultati bubrenja, strukturne, reološke i toplotne karakterizacije. Optimizovani su parametri sinteze u mikrotalasnom polju, a svojstva pandamskih serija uzoraka upoređena su kroz navedene metode u cilju istraživanja mogućnosti šire primene sinteze u mikrotalasnom polju, kao jednostavnije, brže i ekonomičnije metode. Drugi deo rezultata odnosi se na sintezu i karakterizaciju hidrofilnih polimernih mreža na osnovu natrijum karboksimetilceluloze (NaCMC) umrežene višefunkcionalnim karboksilnim kiselinama različitih dužina lanca. Jedna serija ovih mreža sintetisana je prožimanjem linearnog kopolimera akrilamida i akrilne kiseline. Sinteza poluprožimajućih mreža sprovedena je u cilju unapređenja mehaničkih svojstava mreža i povećanja koncentracije jonizovanih grupa, čime bi se unapredila inteligentna priroda ovih sistema, a samim tim i potencijal primene.

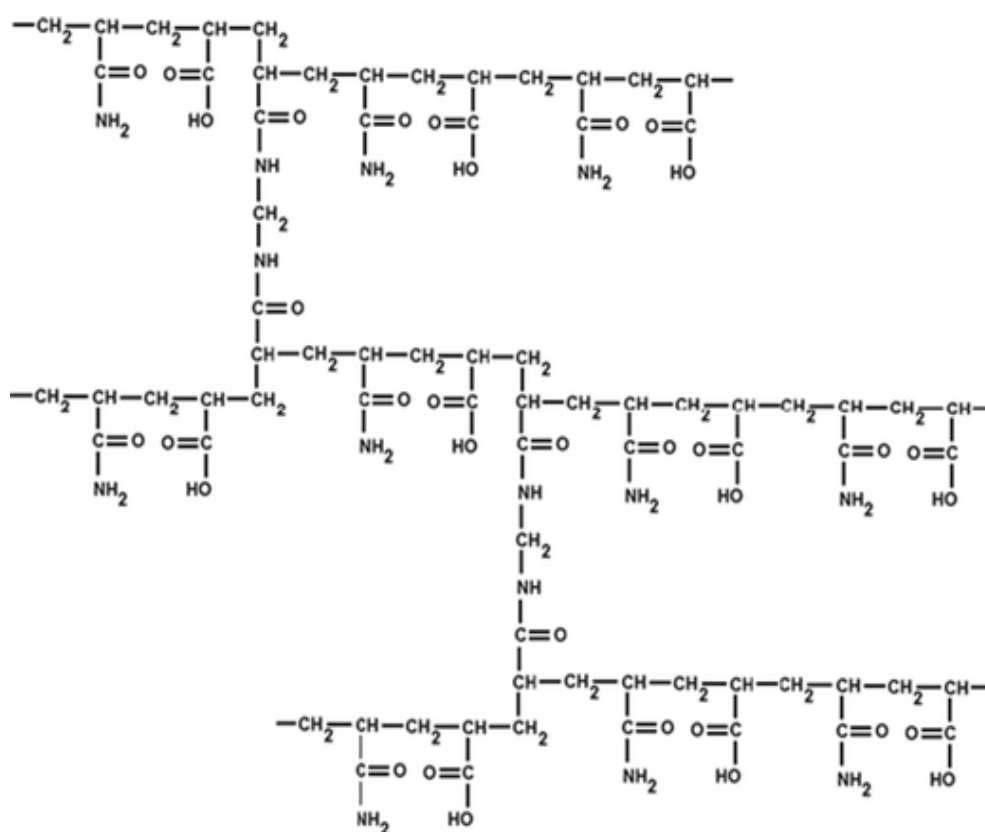
4.1. Hidrogelovi na osnovu akrilamida i akrilne kiseline

4.1.1. Sinteza hidrogelova na osnovu akrilamida i akrilne kiseline

U ovoj doktorskoj disertaciji hidrogelovi na osnovu akrilamida (Aam) i akrilne kiseline (Aac) sintetisani su radikalnom polimerizacijom primenom dveju metoda:

- 1) konvencionalnim zagrevanjem vodenog rastvora reakcionih komponenti,
- 2) zagrevanjem vodenog rastvora reakcionih komponenti u mikrotalasnom polju.

Izvršeno je poređenje svojstava hidrogelova istog sastava dobijenih različitim metodama. U okviru svake serije variran je odnos monomera akrilamida i akrilne kiseline i ispitan uticaj njihovog odnosa na strukturu, svojstva bubrenja, reološka i toplotna svojstva dobijenih hidrogelova. Na Slici 18 prikazana je struktura hidrogela na osnovu akrilamida i akrilne kiseline primenom *N,N'*-metilenbisakrilamida kao umreživača.



Slika 18. Struktura kopolimera na osnovu akrilamida i akrilne kiseline umreženog *N,N'*-metilenbisakrilamidom [120].

U prisustvu akceleratora TEMED-a, sinteza hidrogelova se izvodi za kraće vreme i na nižoj temperaturi, pošto akceleratora komponenta takođe učestvuje u reakciji inicijacije. TEMED kao tercijarni amin daje aminoalkilne radikale, u obliku $R-NCH_2\cdot$, povećavajući broj slobodnih radikala koji započinju reakciju polimerizacije [121-123]. Polimerizacija u mikrotalasnom reaktoru se izvodi za značajno kraće vreme u poređenju sa konvencionalnom sintezom u vodenom rastvoru. Mikrotalasna hemija se zasniva na efikasnom zagrevanju materijala mikrotalasnim dielektričnim putem. Ovaj fenomen se zasniva na sposobnosti supstance da apsorbuje energiju mikrotalasa i konvertuje je u toplotu. Električna komponenta elektromagnetnog polja dovodi do zagrevanja primenom jednog od dva mehanizma - polarizacije dipola i jonske provodljivosti [124]. Ozračivanje uzorka na frekvencijama mikrotalasa rezultuje poravnavanjem dipola ili jona u smeru primenjenog električnog polja. Kako primenjeno polje osciluje, tako dipoli ili joni nastoje da se poravnaju sa naizmeničnim električnim poljem, u procesu u kojem dolazi do gubitka energije u vidu toplote kroz trenje molekula i dielektrični gubitak. Količina toplote generisana u ovom procesu u direktnoj je vezi sa sposobnošću molekulskih vrsta da se usklade sa frekvencijom primenjenog polja. Ukoliko dipol nema vremena da se poravna ili preorijentiše dovoljno brzo u pravcu primenjenog polja, ne dolazi do zagrevanja. Primenjena frekvencija od 2,45 GHz koja se koristi u komercijalnim sistemima dozvoljava molekulima dipola da se poravnaju u pravcu polja [125, 126]. Zagrevanje supstance u mikrotalasnom polju zavisi od njenih dielektričnih svojstava. Sposobnost specifične supstance da konvertuje elektromagnetnu energiju u toplotu na datoj frekvenciji i temperaturi zavisi od faktora gubitka ($\tan\delta$) koji je jednak odnosu dielektričnog gubitka (ϵ'') i dielektrične konstante (ϵ'). Dielektrični gubitak ukazuje na efikasnost kojom se elektromagnetno zračenje pretvara u toplotu, a dielektrična konstanta opisuje sposobnost molekula da se polarizuju u prisustvu električnog polja. Visoka vrednost faktora gubitka medijuma ukazuje na efikasnu apsorpciju zračenja, i, shodno tome, brzo zagrevanje. Većina naučnika se slaže da drastično povećanje brzine reakcije leži u toplotnom/kinetičkom efektu kao posledici visoke temperature koja se brzo doseže izlaganjem polarne supstance mikrotalasanom zračenju. Kod materijala sa visokom vrednošću faktora gubitka za svega nekoliko sekundi se dosegnu jako visoke temperature. Pored pomenutih toplotno/kinetičkih efekata, efekti mikrotalasa koji su posledica njihovih jedinstvenih svojstava takođe moraju biti uzeti u obzir.

Ovi efekti mogu da se označe kao *specifični mikrotalasni efekti* i definišu se kao ubrzanja koja se ne mogu postići prilikom konvencionalnog zagrevanja, a koja su suštinski toplotni efekti. U ovu kategoriju spada:

1. pregrevanje polarnih rastvarača na atmosferskom pritisku kao rezultat ravnomernog prostiranja mikrotalasa kroz celu zapreminu tečnosti [127],
2. eliminacija efekta zida suda u kome se nalazi reakciona smeša, odnosno temperaturnog gradijenta, jer mikrotalasno zračenje ravnomerno povećava temperaturu cele reakcione smeše, dok se kod konvencionalnog zagrevanja prvo zagreva onaj sloj smeše koji je u kontaktu sa zidom suda [128],
3. formiranje *molekulskih radijatora* direktnim kuplovanjem energije mikrotalasa sa specifičnim reagensima u homogenoj smeši (mikroskopske vruće tačke) [129].

Neki naučnici sugerisali su na mogućnost postojanja efekata koji nisu toplotni, tzv. *atermalnih efekata*. Ovi efekti klasifikuju se kao ubrzanja koja se ne mogu racionalizovati čisto toplotnim/kinetičkim ili specifičnim mikrotalasnim efektima. Oni su, u suštini, rezultat direktne interakcije električnog polja sa specifičnim molekulima u reakcionom medijumu [130]. Prilikom mikrotalasne sinteze Aam/Aac hidrogelova polarni molekuli vode i jonske vrste apsorbuju mikrotalase dovodeći do dielektričnog zagrevanja reakcione smeše u kojoj su prisutni polarni molekuli. Dielektrično zagrevanja dovodi do jednostavnog formiranja slobodnih radikala u znatno većem udelu nego prilikom konvencionalnog zahreivanja [131]. Persulfatna veza u inicijatoru se lako prekida dajući sulfatne radikal-jone, koji u reakciji sa vodom formiraju slobodne hidroksil radikale [132]. Jedan deo slobodnih radikala prouzrokuje najverovatnije disocijaciju monomera i umreživača kao rezultat apsorpcije mikrotalasa. Polimerizacija u mikrotalasnom polju dala je kserogelove sa poroznom (ćelijskom) strukturom koja je rezultat istovremene sinteze i isparavanja vode i akrilne kiseline (u znatno manjoj količini nego vode). Uzorci kserogelova dobijeni konvencionalnom i mikrotalasnom sintezom prikazani su na Slici 19.



Slika 19. Uzorci konvencionalno (levo) i mikrotalasno (desno) sintetisanih kserogelova.

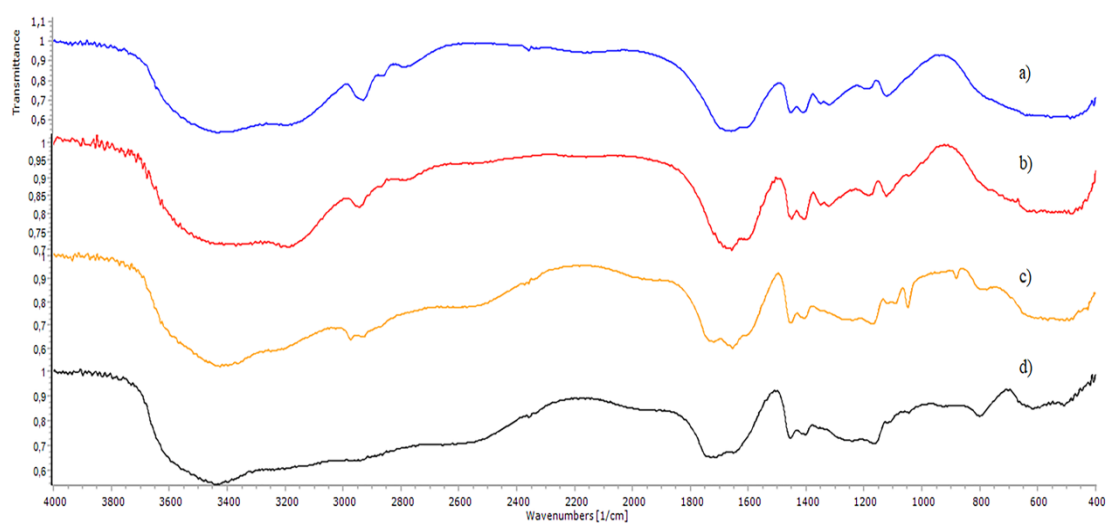
4.1.2. Hemijska struktura hidrogelova na osnovu akrilamida i akrilne kiseline

Struktura sintetisanih hidrogelova konvencionalnom i mikrotalasnom metodom potvrđena je Infracrvenom spektroskopijom sa Furierovom transformacijom (FT-IR). Na Slici 20 prikazani su FT-IR spektri hidrogelova sintetisanih sa 1 mas% umreživača MBAM. Široki pik na $3452-3425\text{ cm}^{-1}$ odgovara asimetričnom istežanju amino grupe akrilamidne jedinice ($\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$), dok pik na $3216-3189\text{ cm}^{-1}$ odgovara njenom simetričnom istežanju ($\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$) i istežanju hidroksilne (OH) grupe vezane vodoničnom vezom. Ovi pikovi su širi kod uzoraka sa većim udelom akrilne kiseline (50 i 90 mas%), zahvaljujući jačim vodoničnim vezama usled veće koncentracije karboksilnih grupa. Pikovi na 2957 i 2938 cm^{-1} odgovaraju CH_2 istežanju u polimernom lancu i poprečnim vezama (νCH_2). Istezanje karbonilne grupe koje potiče od jedinica akrilne kiseline javlja se u vidu pika na 1725 and 1715 cm^{-1} u spektrima hidrogelova sa 50 i 90% akrilne kiseline. Karbonilna grupa, kao deo amidne veze, daje pik na $1662-1651\text{ cm}^{-1}$, koji je vidljiv u spektru gela sa 100 mas% akrilamida. Apsorpcija u opsegu od 1612 do 1615 cm^{-1} odgovara režimu NH_2 savijanja (δNH_2) i C-N istežanja ($\nu\text{C-N}$). Simetrične vibracije savijanja ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$) javljaju se na $1455 - 1453\text{ cm}^{-1}$, dok se CH_3 i CH_2 vibracije istežanja javljaju na $1409-1404\text{ cm}^{-1}$. Mali pik na $1349-1348\text{ cm}^{-1}$ odgovara vibraciji njihanja CH_2 grupe (ωCH_2) i istežanja C-N grupe ($\nu\text{C-N}$). Pik u opsegu od $1322-1318\text{ cm}^{-1}$ odgovara režimu C-H savijanja. Apsorpcija na $1236-1235\text{ cm}^{-1}$ se pripisuje C-O istežanju karboksilne grupe ($\nu\text{C-O}$). Pikovi na $1185-1167$ i $1121-1117\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju C-C vibracijama istežanja ($\nu\text{C-C}$).

U spektrima hidrogelova koji sadrže Aac nalazi se pik u opsegu od 1046 to 1044 cm^{-1} koji se pripisuje asimetričnom istezanju C-C-O veze ($\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$). Vrednosti talasnih brojeva za odgovarajuće pikove dati su u Tabeli 5.

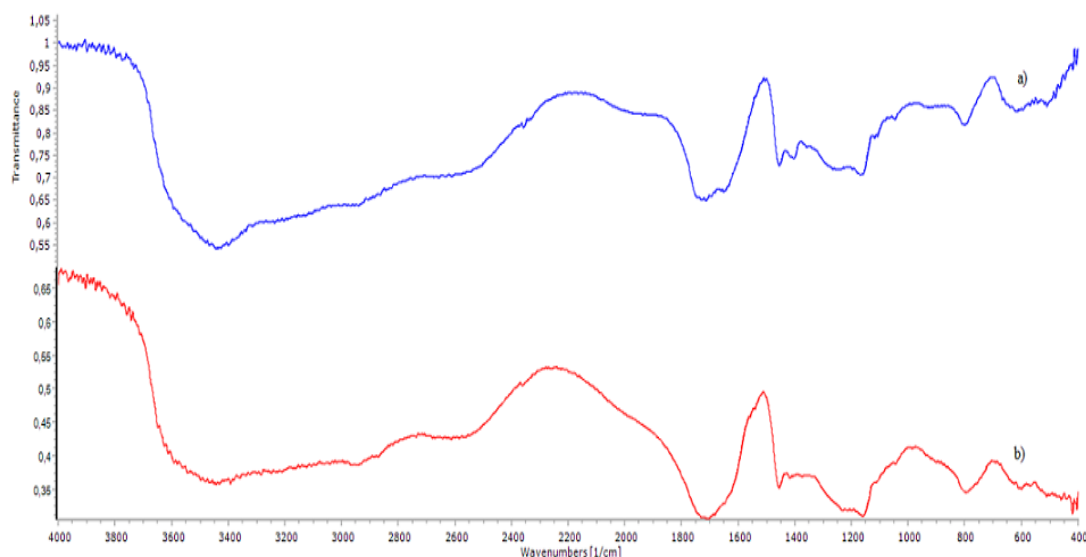
Tabela 5. Tabela sa apsorpcionim pikovima u IR spektru hidrogelova na osnovu akrilamida i akrilne kiseline sa odgovarajućim funkcionalnim grupama

Talasni broj (cm^{-1})				Funkcionalna grupa
Uzorci hidrogelova (Aam/Aac)				
100/0	80/20	50/50	10/90	
3425	3438	3443	3452	$\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$
3189	3196	3199	3216	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$ i νOH (H-)
2938	2941	2941	2957	νCH_2
-	-	1715	1725	$\nu\text{C=O}$ vezano za OH
1654	1662	1657	1651	$\nu\text{C=O}$ linked to NH_2
1612	1615	-	-	δNH i $\nu\text{C-N}$
1455	1455	1455	1455	δCH_2
1409	1404	1404	1403	δCH_3 and νCH_2
1348	1349	1349	1349	ωCH_2
1322	1318	-	-	δCH and νCN
-	-	1235	1236	$\nu\text{C-O}$
1185, 1121	1177, 1118	1167, 1117	1164, 1117	$\nu\text{C-C}$
-	-	1046	1044	$\nu\text{C-C-O}$



Slika 20. FT-IR spektri hidrogelova sintetisanih sa 1% MBAM primenom APS kao inicijatora: a) 100/0, b) 80/20, c) 50/50, d) 10/90 Aam/Aac.

Uzorci sintetisani primenom mikrotalasnog zagrevanja pokazuju iste apsorpcione pikove kao uzorci pripremljeni konvencionalnim zagrevanjem u vodenom rastvoru. Međutim, vrednost transmittance za glavne pikove u spektrima mikrotalasno sintetisanih hidrogelova su niže od odgovarajućih hidrogelova sintetisanih konvencionalnom metodom (Slika 21). Prema tome, transmittanca koja odgovara piku asimetričnog istežanja amino grupe (3452 cm^{-1}) ima vrednost 0,54 u IR spektru hidrogela 90/10 sintetisanog konvencionalnom metodom i vrednost 0,36 u spektru hidrogela istog sastava sintetisanog u mikrotalasnom polju. Niža vrednost transmittance rezultat je veće koncentracije ili većeg broja hemijskih veza čije frekvencije vibracije odgovaraju frekvencijama dolazne svetlosti. To može da bude posledica postojanja većeg broja veza formiranih mikrotalasnim zagrevanjem.



Slika 21. FT-IR spektri hidrogelova sa odnosom monomera 10/90, sintetisanih: a) konvencionalnom metodom, b) mikrotalasnim zagrevanjem.

4.1.3. Određivanje rezidualnih monomera

Analiza neproreagovanih monomera (Aac, Aam) i umreživača (MBAM) prilikom sinteze hidrogelova konvencionalnom metodom izvršena je primenom HPLC metode. Da bi se izvršila analiza neproreagovanih reakcionih komponenti za svaku od njih ponaosob, primenom serije standardnih rastvora konstruisana je kalibraciona kriva.

Na osnovu dobijenih kalibracionih krivi, određen je sadržaj monomera i umreživača u ekstraktima acetonitrila zapremina 50 ml, dobijenim nakon sinteze i sušenja hidrogelova.

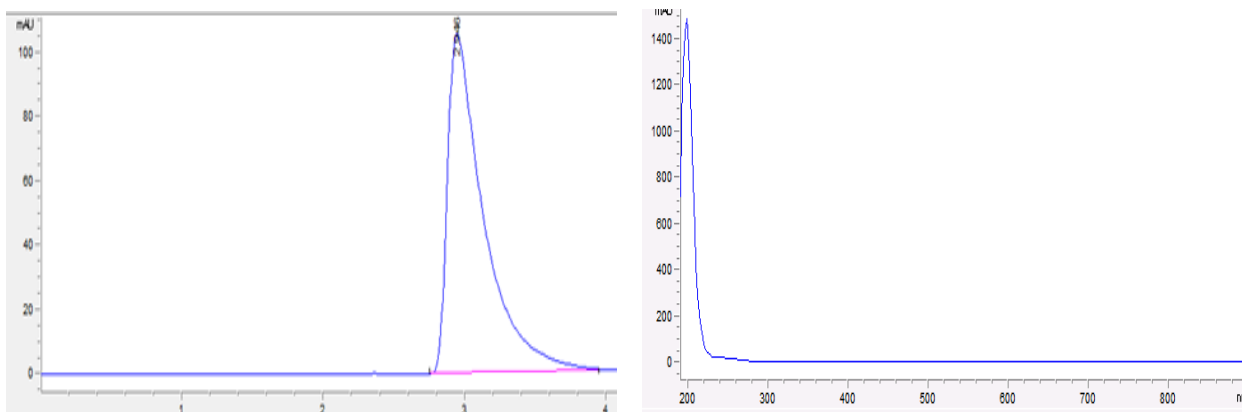
Izrada kalibracione krive za akrilnu kiselinu

Pripremljena je serija standardnih rastvora akrilne kiseline i za poznate koncentracije očitane su vrednosti površina pikova sa HPLC hromatograma (Tabela 6).

Tabela 6. Vrednosti površina pikova za standardne rastvore akrilne kiseline

$c, \text{mg/cm}^3$	1,0	0,6	0,3	0,1	0,06	0,03	0,01
$A, \text{mAU}\cdot\text{s}$	18756,8	15533,3	9365,4	3176,1	1889,7	649,4	320,3

Monomer Aac ima vreme retencije $R_t = 2,82 - 2,9$ min pri navedenim uslovima hromatografske analize. Izgled HPLC hromatograma akrilne kiseline prikazan je na Slici 22a, a UV spektar akrilne kiseline sa HPLC hromatograma, kao srednja vrednost UV spektara u svakoj tački pika, dat je na Slici 22b.



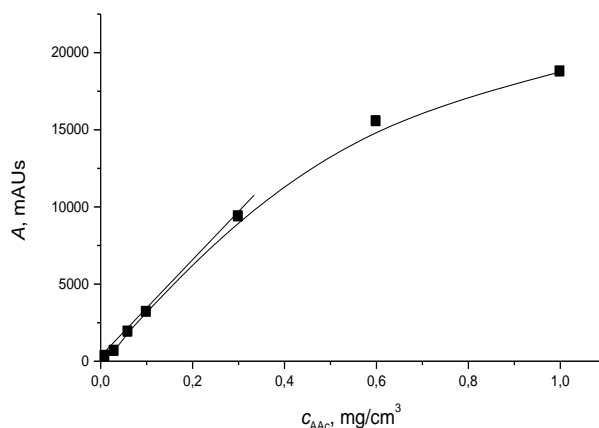
Slika 22. a) HPLC hromatogram standardnog rastvora akrilne kiseline $c = 0,06$ mg/cm^3 , $R_t = 2,946$ min, b) UV spektar akrilne kiseline, $\lambda_{\text{max}} = 205$ nm.

Na osnovu vrednosti površina pikova za seriju standardnih rastvora akrilne kiseline očitanih sa HPLC hromatograma konstruisana je kalibraciona kriva za akrilnu kiselinu koja predstavlja površinu pika u funkciji od koncentracije akrilne kiseline za $\lambda_{\text{max}} = 205$ nm, $R_t = 2,946$ min (Slika 23). Kalibraciona kriva je linearna za površine pika do 9365,4 $\text{mAU}\cdot\text{s}$, i u opsegu koncentracija 0 - 0,06 mg/cm^3 važi jednačina prave:

$$A = 36915 \cdot c \quad (4)$$

gde je A površina pika (mAU·s), a c je koncentracija akrilne kiseline u mg/cm^3 . Koncentracija akrilne kiseline u mg/cm^3 , u zavisnosti od površine apsorpcionog pika se računa na osnovu izraza:

$$c = \frac{A}{36915}$$



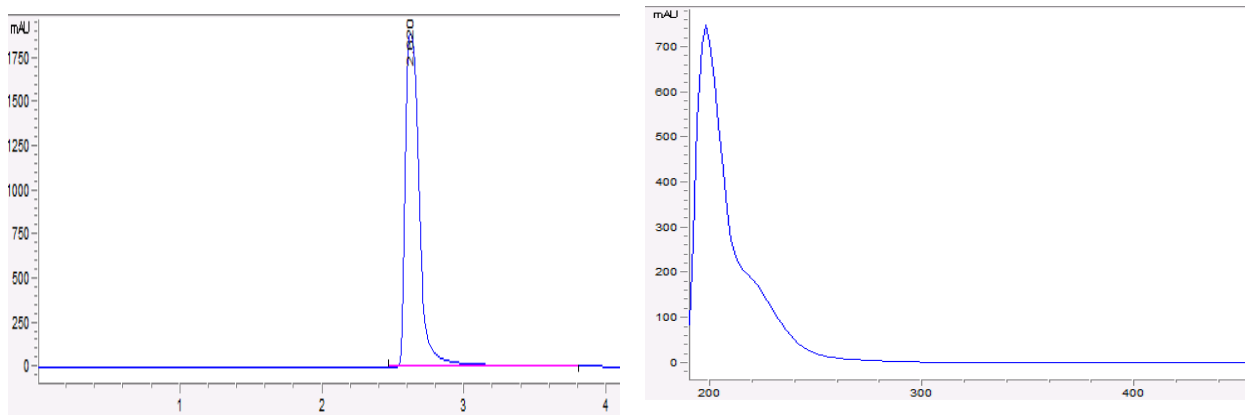
Slika 23. Kalibraciona kriva koja je korišćena za određivanje koncentracije akrilne kiseline u ekstrahovanim uzorcima sintetisanih hidrogelova primenom HPLC metode (detekcija $\lambda_{\text{max}} = 205 \text{ nm}$, retenciono vreme $R_t = 2,946 \text{ min}$).

Serijsa standardnih rastvora pripremljena je i za drugi monomer – akrilamid. Za poznate koncentracije očitane su vrednosti površine pikova sa HPLC hromatograma (Tabela 7).

Tabela 7. Vrednosti površina pikova za standardne rastvore akrilamida

$c, \text{mg}/\text{cm}^3$	1,0	0,6	0,3	0,1	0,06	0,03	0,01
$A, \text{mAU}\cdot\text{s}$	15830,2	13034,8	9377,9	3713,2	3184,5	1611,1	980,2

Monomer Aam ima vreme retencije $R_t = 2,61 \text{ min}$ pri navedenim uslovima hromatografske analize. Izgled HPLC hromatograma akrilamida prikazan je na Slici 24a, a UV spektar akrilamida sa HPLC hromatograma, kao srednja vrednost UV spektara u svakoj tački pika, dat je na slici 24b.



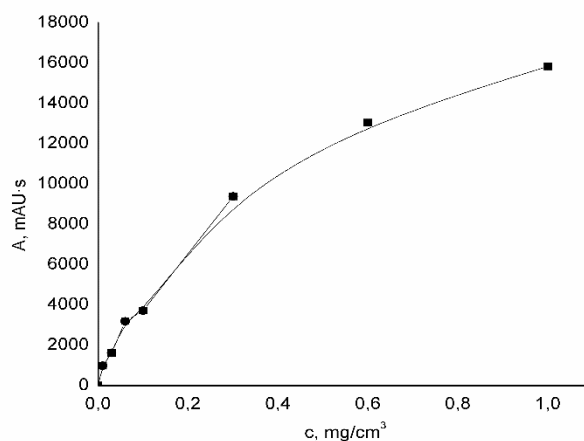
Slika 24. a) HPLC hromatogram standardnog rastvora akrilamida, $c = 0,6 \text{ mg/cm}^3$, $R_t = 2,62 \text{ min}$, b) UV spektar Aam sa DAD detektora, $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$.

Kalibraciona kriva za akrilamid (Slika 25) je linearna za površine pika do 9377,9 mAU·s i u opsegu koncentracija 0 - 0,06 mg/cm³ važi jednačina prave:

$$A = 53132 \cdot c \quad (5)$$

Koncentracija akrilamida u mg/cm³, u zavisnosti od površine apsorpcionog pika se računa na osnovu izraza:

$$c = \frac{A}{53132}$$

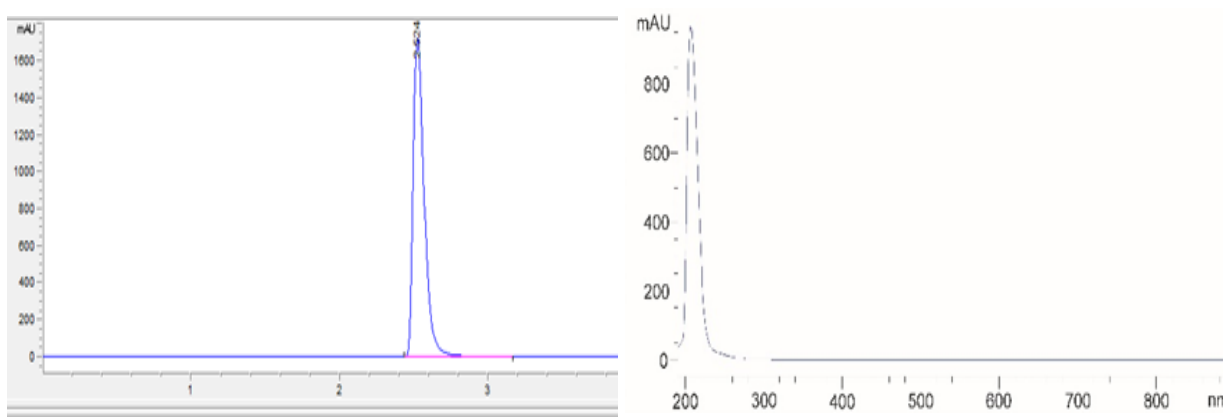


Slika 25. Kalibraciona kriva koja je korišćena za određivanje koncentracije akrilamida u ekstrahovanim uzorcima sintetisanih hidrogelova primenom HPLC metode (detekcija $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$, retenciono vreme $R_t = 2,61 \text{ min}$).

Serijski standardni rastvori pripremljeni su i za umreživač *N,N'*-metilenbisakrilamid, a očitane vrednosti površina pikova sa HPLC hromatograma su prikazane u Tabeli 8. Umreživač *N,N'*-metilenbisakrilamid ima vreme retencije $R_t = 2,52$ min pri izabranim uslovima hromatografske analize. HPLC hromatogram *N,N'*-metilenbisakrilamida prikazan je na Slici 26a, a njegov UV spektar na Slici 26b.

Tabela 8. Vrednosti površina pikova za standardne rastvore *N,N'*-metilenbisakrilamida sa HPLC hromatograma na $R_t = 2,52$ min

$c, \text{mg/cm}^3$	1,0	0,6	0,3	0,1	0,06	0,03	0,01
$A, \text{mAU} \cdot \text{s}$	15132	12702,2	8958,6	6632,3	2198,8	1073,7	357,2



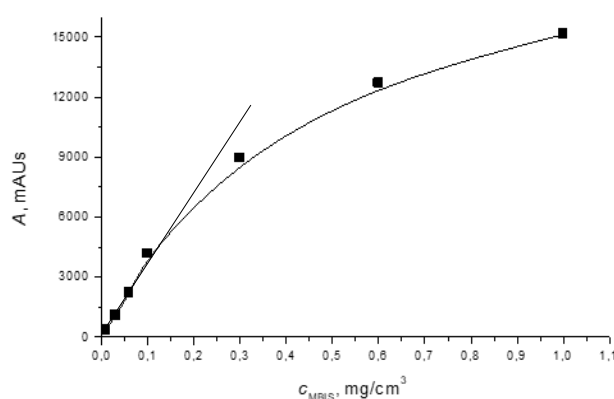
Slika 26. a) HPLC hromatogram standardnog rastvora *N,N'*-metilenbisakrilamida, $c = 0,3 \text{ mg/cm}^3$, $R_t = 2,52$ min, b) UV spektar MBAM sa DAD detektora, $\lambda_{\text{max}} = 225 \text{ nm}$.

Kalibraciona kiva za MBAM (Slika 27) je linearna u opsegu koncentracija $0,01 - 0,3 \text{ mg/cm}^3$. Za ovaj deo krive važi jednačina prave:

$$A = 36652 \cdot c \quad (6)$$

Koncentracija MBAM u mg/cm^3 , u zavisnosti od površine apsorpcionog pika se računa na osnovu izraza:

$$c = \frac{A}{36652}$$



Slika 27. Kalibraciona kriva koja je korišćena za određivanje koncentracije N,N' -metilenbisakrilamida u ekstrahovanim uzorcima sintetisanih hidrogelova primenom HPLC metode (detekcija 225 nm, retenciono vreme pika, $R_t = 2,52$ min.).

Pikovi koji potiču od monomera i umreživača su razdvojeni, jer je retenciono vreme pika akrilne kiseline 2,82 – 2,99 min, akrilamida 2,61 – 2,66 min i N,N' -metilenbisakrilamida 2,52 min. Izabrani uslovi izvođenja hromatografije mogu da se koriste za određivanje sadržaja monomera i umreživača u ekstraktima.

Izračunavanje rezidualne akrilne kiseline, akrilamida i N,N' -metilenbisakrilamida iz uzoraka kserogelova

Rastvori acetonitrila koji su dekantovanjem izdvojeni nakon potapanja kserogelova (mase 1 g) analizirani su primenom HPLC metode. Očitane vrednosti površine pikova i izračunate količine rezidualne akrilne kiseline, akrilamida i umreživača MBAM koji nisu proreagovali u reakcijama polimerizacije u uzorcima hidrogelova su prikazane u Tabelama 9, 10, 11 i 12, a slike pikova sa kojih je vršeno očitavanje su date u Prilogu 1-6.

Tabela 9. Vrednosti površine pikova i količine rezidualne akrilne kiseline u uzorcima hidrogelova, $R_t = 2,82 - 2,99$ min

Uz. (Aam/Aac), 1% MBAM	A_{Aac} , mAU·s	c_{Aac} , mg/cm ³	m_{Aac} , mg	Aac, mg/g	Aac u poč. r.s., mg/g	Nepr. Aac na poč. kol. u r.s.%
100/0	/	/	/	0	0	0
80/20	296	0,008	0,4	0,4	198	0,202
50/50	377,7	0,0102	0,51	0,51	495	0,103
10/90	11,8	0,0003	0,015	0,015	891	0,0017

Tabela 10. Vrednosti površine pikova i količine rezidualnog akrilamida u uzorcima hidrogelova, $R_t = 2,61 - 2,66$ min

Uz. (Aam/Aac), 1% MBAM	A_{Aam} , mAU·s	C_{Aam} , mg/cm ³	m_{Aam} , mg	Aam mg/g	Aam u poč. r.s. mg/g	Nepr. Aam na poč. kol. u r.s. %
100/0	0	0	0	0	990	0
80/20	671,4	0,013	0,65	0,65	792	0,08
50/50	961,4	0,018	0,9	0,9	495	0,182
10/90	187	0,0035	0,175	0,175	99	0,1768

Tabela 11. Vrednosti površine pikova i količine rezidualnog *N,N'*-metilenbisakrilamida u uzorcima hidrogelova, $R_t = 2,52$ min

Uz. (Aam/Aac), 1 mas% MBAM	A_{MBAM} , mAU·s	C_{MBAM} , mg/cm ³	m_{MBAM} , mg	MBAM mg/g	MBAM u poč. r.s., mg/g	Nepr. MBAM na poč. kol. u r. s., mg/g
100/0	0	0	0	0	0,99	0
80/20	0	0	0	0		0
50/50	0	0	0	0		0
10/90	0	0	0	0		0

Tabela 12. Vrednosti površine pikova i količine rezidualne akrilne kiseline, akrilamida i *N,N'*-metilenbisakrilamida u uzorcima hidrogelova sa istim odnosom monomera (50/50), a različitim udelom umreživača (1, 2, 3% u odnosu na masu monomera)

Uz. (Aam/Aac)	A_{Aac} , mAU·s	A_{Aam} , mAU·s	C_{Aac} , mg/cm ³	C_{Aam} , mg/cm ³	m_{Aac} , mg	m_{Aam} , mg	Aac, mg/g	Aam, mg/g	Nepr. Aac	Nepr. Aam
							u poč. r. s. (%)		na poč. kol. u r. s., %	
50/50, 1%	377,7	961,4	0,0102	0,018	0,51	0,9	495	495	0,103	0,182
50/50, 2%	112	0	0,003	0	0,15	0	490,2	490,2	0,03	0
50/50, 3%	34,9	84,2	0,003	0	0,045	0,08	495,9	495,9	0,009	0,016

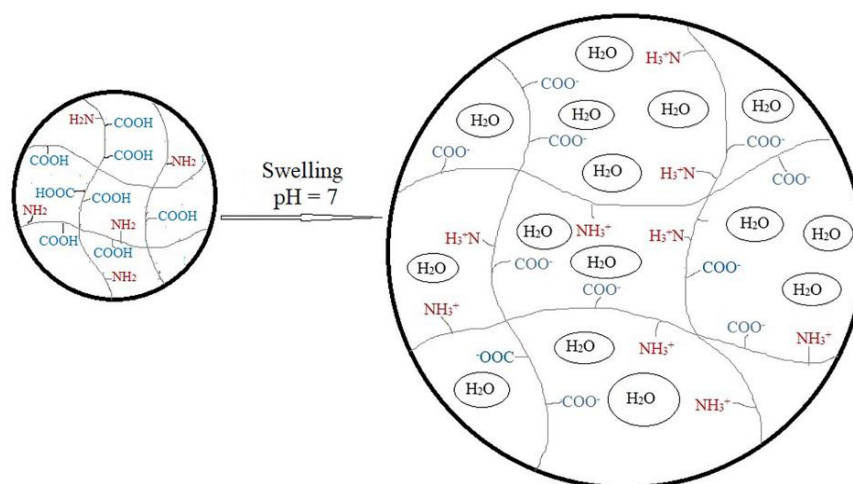
*Uz. = uzorak; poč. kol. = početna količina; r.s. = reakciona smeša

Analizom pikova na HPLC dijagramima u opsegu retencionog vremena od 2,82 do 2,99 min došlo se do podataka o količini rezidualne akrilne kiseline. Količina rezidualnog monomera se kreće u granicama od 0,0017 do 0,202% u odnosu na masu u početnoj reakcionoj smeši, na osnovu čega se izvodi zaključak o visokom stepenu reagovanja, odnosno ugradnji akrilne kiseline u hidrogel pri datim reakcionim uslovima (Tabela 9). U opsegu retencionog vremena od 2,61 do 2,66 min analizirano je postojanje pikova akrilamida. Niske vrednosti rezidualne količine monomera (0,08 - 0,1768%) govore o visokoj konverziji akrilamida u hidrogel (Tabela 10). Na dijagramima snimljenim za hidrogelove umrežene inicijalnom količinom umreživača od 1 mas%, nisu zapaženi pikovi koji odgovaraju retencionom vremenu umreživača (oko 2,52 min.), stoga se može zaključiti da je sav umreživač ugrađen u hidrogel (Tabela 11). Isti zaključak se može izneti i za veće udele umreživača (2 i 3%) u inicijalnoj reakcionoj smeši.

4.1.4. Svojstva bubrenja hidrogelova na osnovu akrilamida i akrilne kiseline

Sposobnost hidrogelova da apsorbuju vodu definiše se stepenom bubrenja, koji predstavlja količinu apsorbirane vode u odnosu na početnu masu kserogela. U zavisnosti od temperature staklastog prelaza (T_g) gela i temperature rastvarača, ili drugim rečima, u zavisnosti od relativne brzine relaksacije lanaca i difuzije molekula vode, kinetika bubrenja hidrogelova može biti kontrolisana difuzijom (*Fick*-ova) ili relaksacijom (*ne-Fick*-ova) [133]. Kada je T_g hidrogela ispod temperature rastvarača, polimerni lanci imaju visoku pokretljivost i molekuli rastvarača lako prodiru unutar elastične mreže; difuzija molekula rastvarača je znatno sporija nego relaksacija polimernih lanaca i ovaj proces je difuziono kontrolisan [134]. U drugom slučaju, kada je T_g hidrogela iznad temperature medijuma, relaksacija je mnogo sporija od difuzije i kinetika bubrenja je kontrolisana relaksacijom lanaca. Ako hidrogel poseduje jonske grupe, osmoza, generisana razlikom koncentracije jona unutar polimerne mreže i medijuma oko nje deluje kao pokretačka sila za bubrenje hidrogela. Bočne veze se elastičnim silama odupiru neograničenoj ekspanziji polimerne mreže. Balans između ovih suprotnih sila određuje ravnotežni stepen bubrenja [135]. Joni unutar hidrogela potiču od protonovanih (u katjonskim hidrogelovima) ili deprotonovanih (u anjonskim hidrogelovima) funkcionalnih grupa, što je regulisano odnosom pK_a , pK_b i pH vrednosti medijuma u kojem se vrši merenje [136].

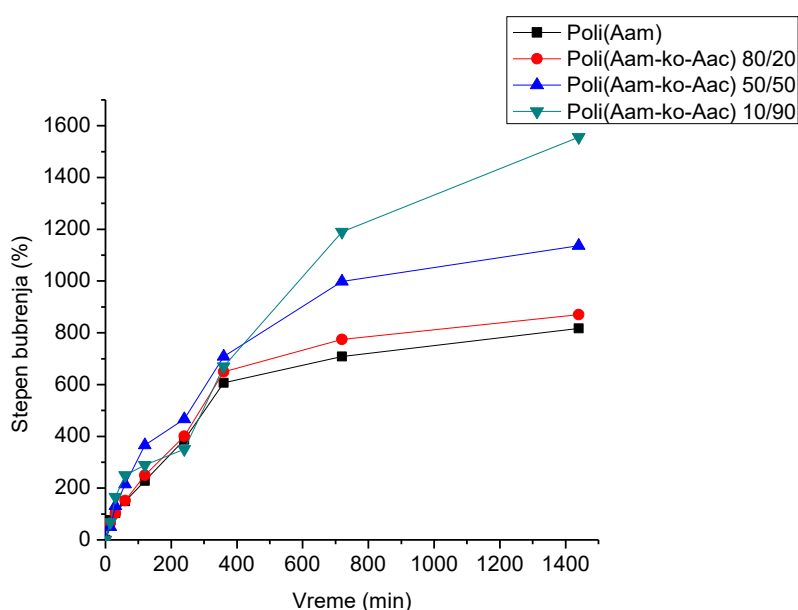
Hidrogelovi na osnovu akrilamida i akrilne kiseline poseduju i karboksilne i amino grupe. Karboksilne grupe koje potiču od jedinica akrilne kiseline su u jonizovanoj formi (iznad 50%), u pH području iznad pK_a vrednosti koja je u opsegu između 4,5 i 5. Povećanje pH iznad pK_a vrednosti dovodi do povećanja stepena jonizacije što dovodi do povećanog elektrostatičkog odbijanja između karboksilatnih anjona, te ekspanzije lanaca makromolekula [137]. To čini polimerne lance hidrofiličnijim što uz relaksaciju lanaca doprinosi većoj apsorpciji vode. Amino grupe, sa druge strane, nalaze se u protonovanoj formi u medijumu čiji pH je ispod njihove pK_b vrednosti koja je u opsegu 8 do 8,5 [138]. Kako se pH vrednost smanjuje, broj pozitivnih fiksnih naelektrisanja raste, rezultujući u većoj elektrostatičkoj repulziji između protonovanih amino grupa što rezultuje u većem stepenu bubrenja. U destilovanoj vodi, pri pH 7, oba tipa funkcionalnih grupa su u jonizovanom obliku i kao takvi doprinose povećanju apsorpcije vode. Na Slici 28 dat je šematski prikaz procesa bubrenja. Svojstava bubrenja hidrogelova ispitana su na tri pH vrednosti: u neutralnoj (pH 7), kiseloj (pH 3) i alkalnoj sredini (pH 10). Merenja su vršena na sobnoj temperaturi (25 °C), koja je značajno niža od T_g vrednosti uzoraka hidrogela; prema tome, kinetika bubrenja hidrogelova je ne-Fick-ova. Ovi eksperimentalni uslovi birani su u cilju utvrđivanja korelacije između pH vrednosti sredine i hemijskog sastava hidrogelova, čime bi bila potvrđena njihova inteligentna priroda.



Slika 28. Šematski prikaz bubrenja Aam/Aac hidrogela u destilovanoj vodi.

4.1.4.1. Ispitivanje bubrenja akrilatnih hidrogelova pri neutralnom pH

Prema rezultatima merenja sprovedenim u destilovanoj vodi, primećeno je da se apsorpcija vode povećava sa povećanjem udela akrilne kiseline u sastavu hidrogelova sintetisanih primenom APS-a kao inicijatora (Slika 29). To implicira veću koncentraciju deprotonovanih karboksilnih grupa u pH neutralnoj sredini koje imaju veću sposobnost retencije vode nego protonovane amino grupe [139]. Najniža vrednost ravnotežnog stepena bubrenja (RSB) (817%) zapažena je kod čistog poliakrilamidnog hidrogela, kao što je teoretski predviđeno (Tabela 13). Velika krtost i odsustvo karboksilnih grupa dovode do inhibicije penetracije i retencije molekula vode u matrici poliakrilamidnog hidrogela. Prisustvo akrilne kiseline doprinosi povećanju fleksibilnosti lanaca. Veća fleksibilnost polimernih lanaca omogućava lakšu penetraciju molekula vode u matricu hidrogela, a jonizovane karboksilne grupe imaju veću sposobnost da ih zadrže, zahvaljujući formiranju vodoničnih veza između njih. Prema tome, hidrogel sa odnosom Aam/Aac 10/90 ima najvišu vrednost ravnotežnog stepena bubrenja (1556%).

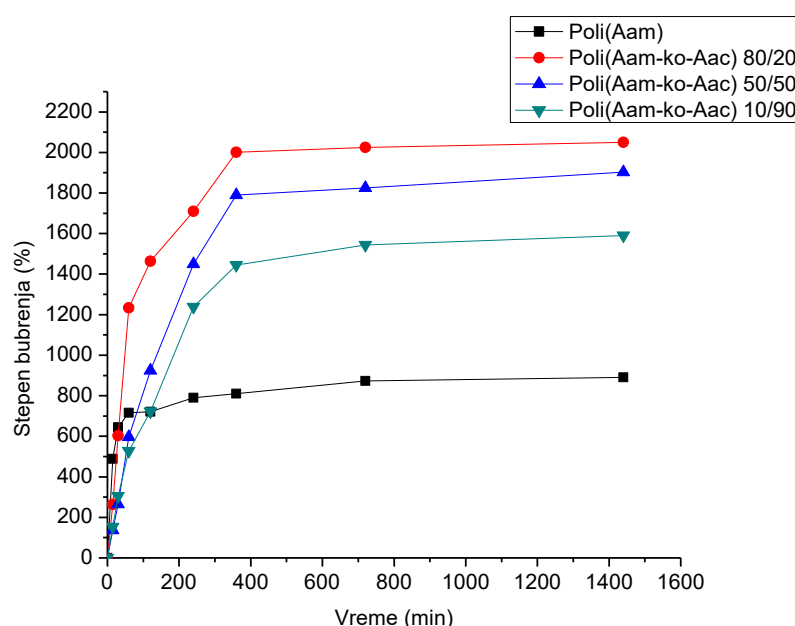


Slika 29. Zavisnost stepena bubrenja od vremena za Aam/Aac hidrogelove sintetisane konvencionalnom metodom, sa 1% MBAM, primenom APS-a kao inicijatora (pH 7).

Sličan model bubrenja, ali uz više vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja zapažene su kod hidrogelova sintetisanih primenom PPS-a kao inicijatora (Tabela 13).

Poređenjem bubrenja hidrogelova istog sastava sintetisanih primenom drugog persulfatnog inicijatora može se zaključiti da postoji mala razlika između APS-a i PPS-a. Razlog verovatno leži u činjenici da primenjeni inicijatori imaju različite brzine dekompozicije, pa pri istim uslovima generišu različit broj slobodnih radikala sposobnih da deluju kao aktivni centri za umrežavanje. Disocijacijom APS-a nastaje verovatno veći procenat slobodnih radikala koji prema rezultatima merenja svojstava bubrenja daju polimernu mrežu sa većom gustinom umreženosti. Prema tome, hidrogelovi sintetisani primenom PPS-a generalno imaju veće vrednosti RSB, nego hidrogelovi sintetisani primenom APS-a [140].

Uzorci sintetisani u mikrotalasnom reaktoru vizuelno su drugačiji od odgovarajućih uzoraka sintetisanih konvencionalnom metodom. Posle 2 minuta simultane polimerizacije i umrežavanja u mikrotalasnom reaktoru, dobijeni su kserogelovi u vidu ekspanzirane polimerne matrice (Slika 19). Analizom svojstava bubrenja hidrogelova dobijenih ovim metodama može se zaključiti da imaju različitu kinetiku bubrenja od konvencionalno sintetisanih hidrogelova (Slika 30).



Slika 30. Zavisnost stepena bubrenja od vremena za Aam/Aac hidrogelove sintetisane u mikrotalasnom polju, sa 1% MBAM, primenom APS-a kao inicijatora (pH 7).

Najniža vrednost ravnotežnog stepena bubrenja uočena je za poliakrilamidni hidrogel. Hidrogel Aam/Aac 80/20, iz serije hidrogelova sa 1% MBAM sintetisanih u mikrotalasnom polju primenom APS-a kao inicijatora, ima najvišu vrednost RSB.

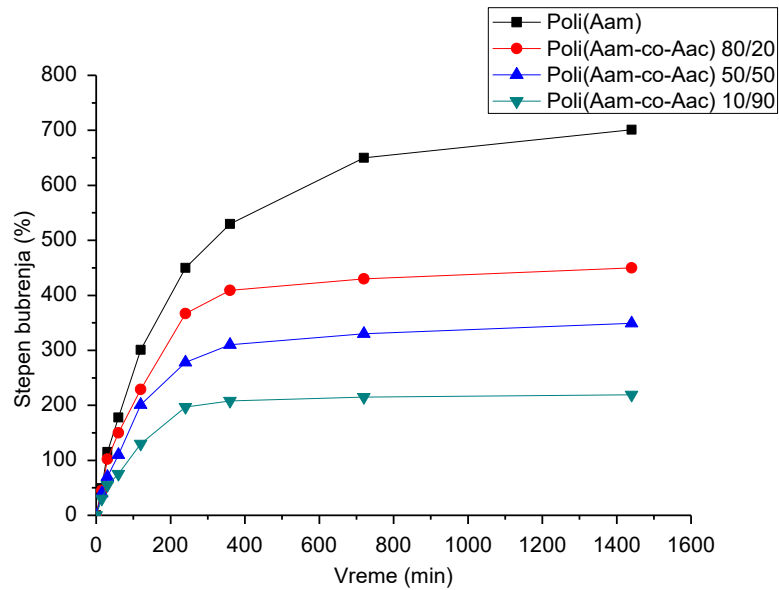
Ovaj hidrogel ima najporozniju strukturu, zahvaljujući isparavanju vode u mikrotalasnom polju, što dovodi do ekspanzije polimerne matrice, te formiranja suđeraste strukture. Dalje povećanje udela akrilne kiseline u strukturi hidrogela rezultuje smanjenjem apsorpcione sposobnosti, zahvaljujući formiranju vodoničnih veza između karboksilnih grupa i molekula vode, što rezultuje u smanjenom isparavanju vode u toku sinteze u mikrotalasnom polju, te manje poroznoj strukturi. Prema tome, hidrogel 10/90, iako poseduje najveći udeo akrilne kiseline ne pokazuje najveći kapacitet bubrenja u destilovanoj vodi. To implicira njegov veći stepen umreženosti postignut u mikrotalasnom polju i nedovoljnu jonizaciju karboksilnih grupa u datim uslovima. Sličan model bubrenja i nešto više vrednosti RSB-a primećeni su kod odgovarajućih hidrogelova sintetisanih primenom PPS-a [140] (Tabela 13).

Tabela 13. Vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja u neutralnoj sredini za hidrogelove sintetisane konvencionalnom i mikrotalasnom metodom primenom različitih inicijatora

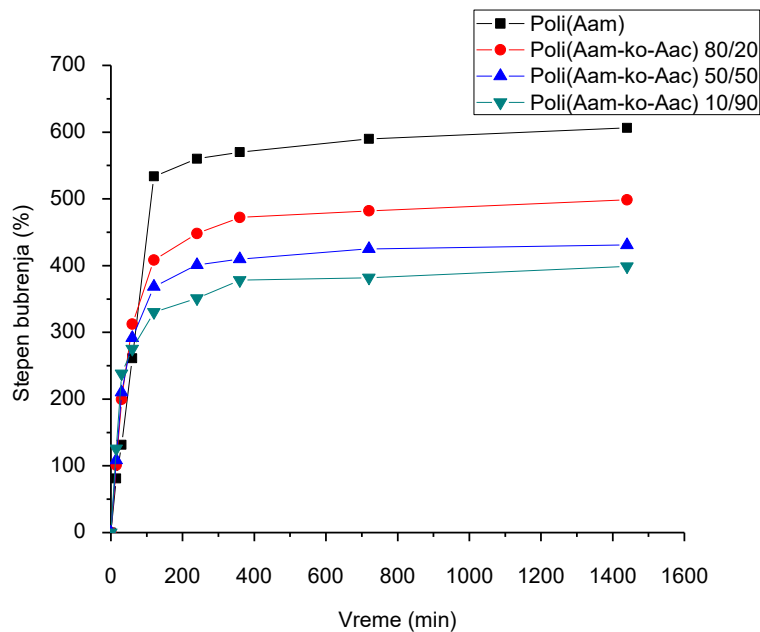
Uzorci hidrogelova Aam/Aac	RSB (%)			
	Konvencionalna metoda		Mikrotalasna metoda	
	Inicijator APS	Inicijator PPS	Inicijator APS	Inicijator PPS
100/0	817	1048	890	928
80/20	870	1413	2050	2071
50/50	1136	1770	1903	2017
10/90	1556	2142	1590	1678

4.1.4.2. Ispitivanje bubrenja hidrogelova u kiseljoj sredini (pH 3)

U kiseljoj sredini, pri pH vrednosti 3, stepen bubrenja raste sa porastom udela akrilamida u sastavu hidrogela (Tabela 14). Veći udeo akrilamida označava veću koncentraciju amino grupa, koje se nalaze u protonovanom obliku ispod svoje pK_b vrednosti (oko 8,65), dok su karboksilne grupe nedisosovane. Pozitivno naelektrisani segmenti lanaca međusobno se odbijaju, doprinoseći većoj apsorpciji vode. Najveći stepen bubrenja zapažen je kod čistog poliakrilamidnog hidrogela. Razlike u kinetici bubrenja, prikazane na Slikama 31 i 32 potiču, pre svega, od razlike u poroznosti hidrogelova sintetisanih konvencionalnom i mikrotalasnom metodom. Ekspandirana struktura hidrogelova sintetisanih u mikrotalasnom polju rezultuje bržom početnom apsorpcijom vode [140].



Slika 31. Zavisnost stepena bubrenja od vremena za Aam/Aac hidrogelove sintetisane konvencionalnom metodom, sa 1% MBAM, primenom APS-a kao inicijatora (pH 3).



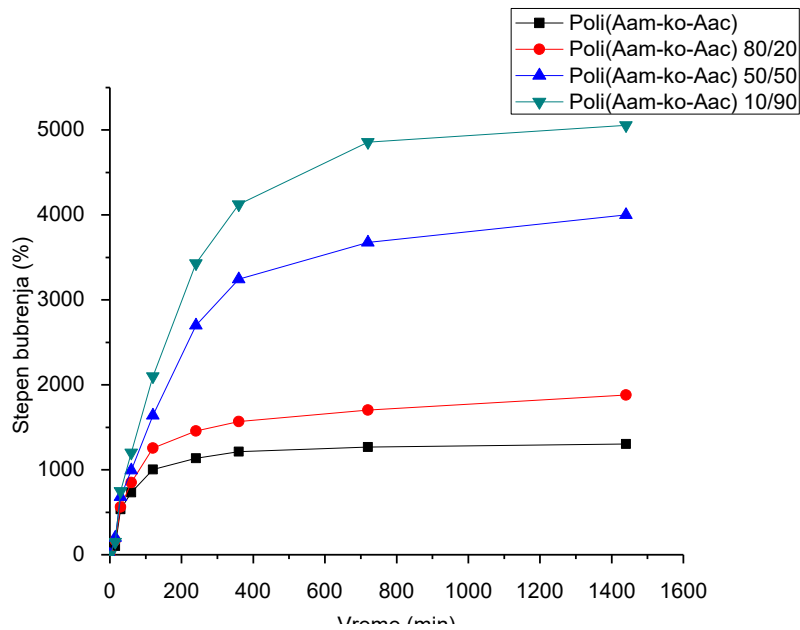
Slika 32. Zavisnost stepena bubrenja od vremena za Aam/Aac hidrogelove sintetisane u mikrotalasnom polju, sa 1% MBAM, primenom APS-a kao inicijatora (pH 3).

Tabela 14. Vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja u kiselj sredini za hidrogelove sintetisane konvencionalnom i mikrotalasnom metodom primenom oba inicijatora

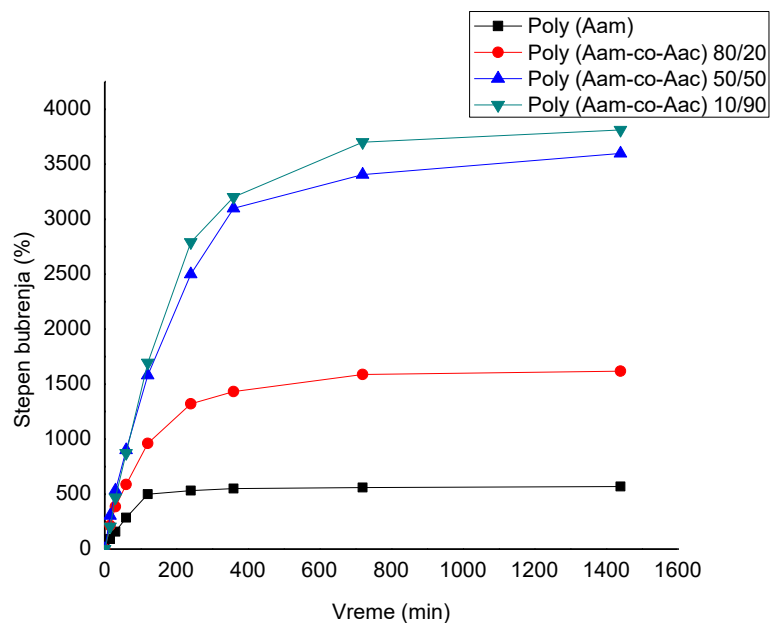
Uzorci hidrogelova Aam/Aac	RSB (%)			
	Konvencionalna metoda		Mikrotalasna metoda	
	Inicijator APS	Inicijator PPS	Inicijator APS	Inicijator PPS
100/0	701	873	606	661
80/20	450	578	498	542
50/50	349	403	430	471
10/90	219	261	398	423

4.1.4.3. Ispitivanje bubrenja hidrogelova u alkalnoj sredini (pH 10)

U alkalnoj sredini (pH 10) Aam/Aac hidrogelovi pokazuju inverzan obrazac bubrenja u odnosu na kiselu sredinu. Stepenn bubrenja raste sa porastom udela akrilne kiseline u sastavu hidrogela (Tabela 15). Karboksilne grupe koje potiču od jedinica akrilne kiseline nalaze se u obliku anjona iznad svoje pK_a vrednosti (oko 4,5), dok su amino grupe neprotonovane. Negativno naelektrisani lanci međusobno se odbijaju, stvarajući uslov za veću apsorpciju vode na datom pH. Najveći ravnotežni stepenn bubrenja pokazuju hidrogelovi sa najvećim udelom akrilne kiseline (Slika 33 i 34). Vrednosti stepena bubrenja u alkalnoj sredini značajno su više nego u kiselj i neutralnoj sredini, što govori u prilog većem kapacitetu karboksilatnih anjona u odnosu na protonovane amino grupe da vežu i zadrže vodu u matrici hidrogela [140].



Slika 33. Zavisnost stepena bubrenja od vremena za Aam/Aac hidrogelove sintetisane konvencionalnom metodom, sa 1% MBAM, primenom APS-a kao inicijatora (pH 10).

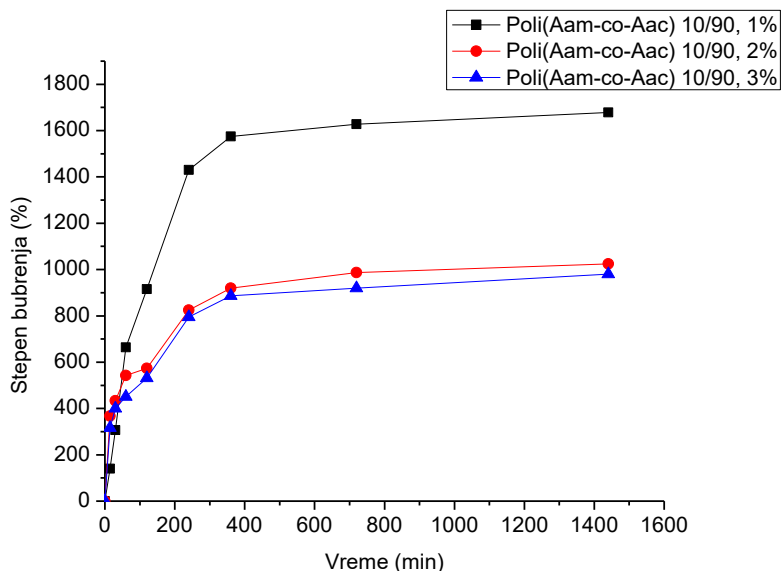


Slika 34. Zavisnost stepena bubrenja od vremena za Aam/Aac hidrogelove sintetisane mikrotalasnom metodom, sa 1% MBAM, primenom APS-a kao inicijatora (pH 10).

Tabela 15. Vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja u alkalnoj sredini za hidrogelove sintetisane konvencionalnom i mikrotalasnom metodom primenom oba inicijatora

Uzorci hidrogelova Aam/Aac	RSB (%)			
	Konvencionalna metoda		Mikrotalasna metoda	
	Inicijator APS	Inicijator PPS	Inicijator APS	Inicijator PPS
100/0	739	759	568	571
80/20	1881	1905	1618	1712
50/50	4001	4104	3598	3678
10/90	5055	5136	3811	3901

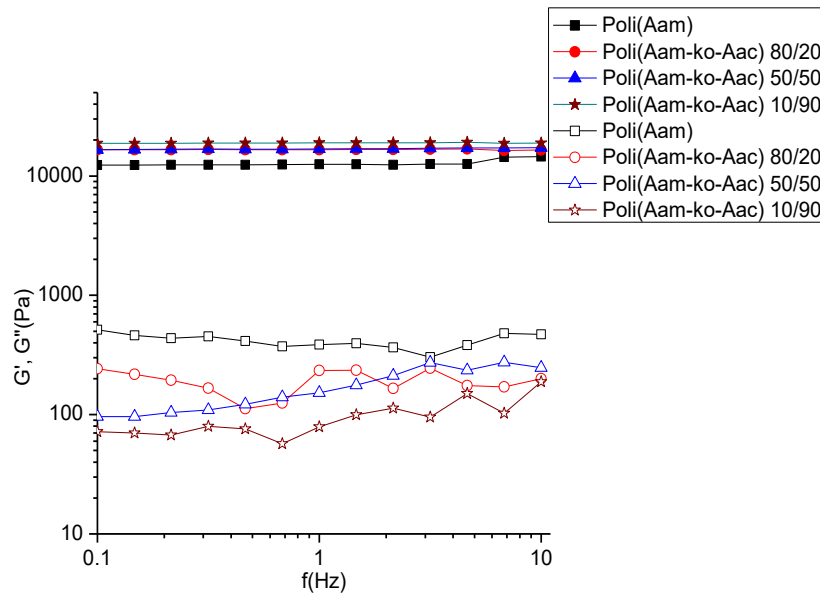
Analizom krivih bubrenja hidrogelova sintetisanih u mikrotalasnom polju, može se uočiti dostizanje platoa bubrenja nakon 240 min (Slika 30,32 i 34). U prvom delu krive imaju veći nagib u poređenju sa krivima bubrenja odgovarajućih hidrogelova sintetisanih konvencionalnom metodom. To ukazuje na veću brzinu apsorpcije vode zahvaljujući ekspanziranoj matrici. Udeo agensa za umrežavanje, koncentracija inicijatora i primenjena energija utiču na stepen umreženosti, odnosno poroznost hidrogelova. Veličina i distribucija pora utiču na apsorpcioni kapacitet hidrogelova. Veće pore i veći udeo pora u strukturi hidrogela doprinose povećanoj difuziji vode u matricu hidrogela, a time većoj brzini bubrenja [141,142]. Udeo umrežavajućeg agensa utiče na gustinu umreženosti, što se odražava na razliku u apsorpcionom kapacitetu hidrogelova sa istim odnosom monomera. Povećanje udela umrežavajućeg agensa vodi do povećanja broja poprečnih veza u polimernoj mreži, čime se smanjuje maksimalan kapacitet upijanja vode [134]. To je posledica manje fleksibilnosti polimernih lanaca, što se manifestuje kao smanjena sposobnost polimerne mreže da ekspanduje pod pritiskom bubrenja. RSB opada sa povećanjem udela umreživača u sastavu hidrogela, što se jasno očitava na krivama bubrenja hidrogelova sa istim početnim odnosom monomera (10/90 Aam/Aac) sintetisanim u mikrotalasnom reaktoru (Slika 35).



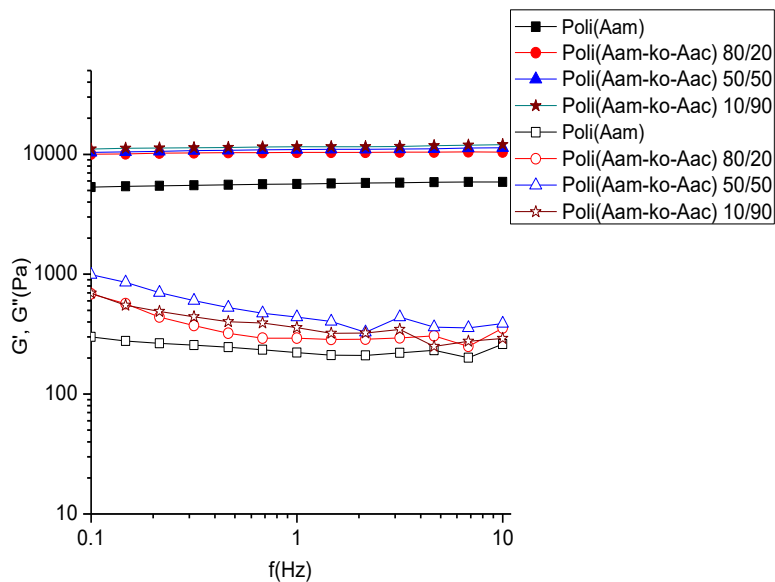
Slika 35. Zavisnost stepena bubrenja od vremena za hidrogelova sa istim odnosom monomera (10/90 Aam/Aac), a različitim udelom umreživača, sintetisanim u mikrotalasnom reaktoru.

4.1.5. Reološko ponašanje hidrogelova na osnovu akrilamida i akrilne kiseline

Oscilatorna reometrija uzoraka hidrogelova daje informacije o njihovim viskoelastičnim svojstvima, izraženim kvantitativno kroz vrednosti modula elastičnosti (G') i modula viskoznosti (G'') u funkciji primenjene frekvencije. Na osnovu činjenice da su vrednosti modula elastičnosti više u odnosu na vrednosti modula viskoznosti, može se zaključiti da sintetisani hidrogelovi imaju elastično ponašanje. Povećanje količine akrilne kiseline u sastavu hidrogela vodi ka povećanju jačine hidrogela, što je izraženo kroz povećanje vrednosti modula elastičnosti [140]. Dinamičko-reološki spektri hidrogelova sintetisanih u vodenom rastvoru i mikrotalasnom polju prikazani su na Slici 36 i 37. Hidrogelovi sintetisani konvencionalnom metodom imaju veće vrednosti modula elastičnosti, nego odgovarajući gelovi sintetisani mikrotalasnom metodom, što ukazuje na njihovu veću jačinu [140]. Hidrogelovi sintetisani mikrotalasnom metodom imaju porozniju strukturu i veći stepen umreženosti. Uvođenjem pora u strukturu hidrogela smanjuje se krutost i narušava strukturni integritet hidrogelova pri izlaganju spoljašnjem mehaničkom stresu [143].

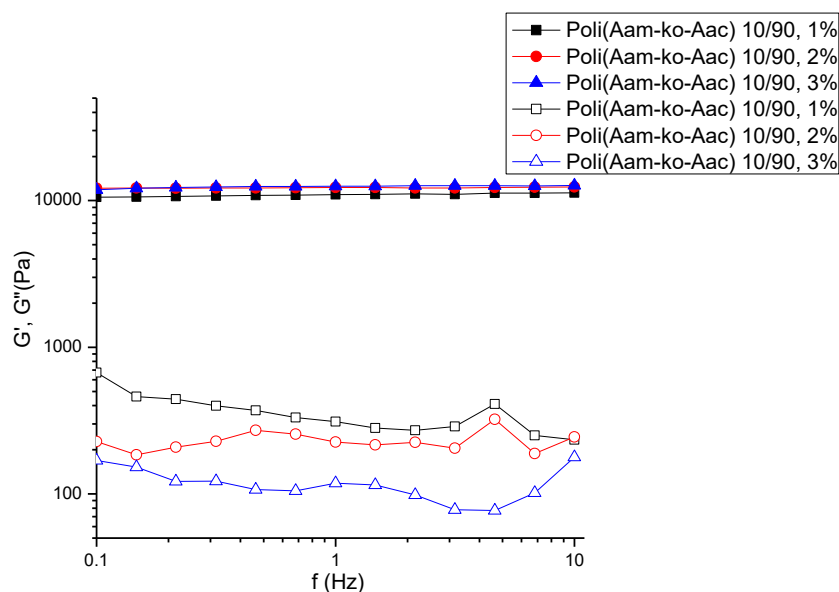


Slika 36. Dinamičko-reološki spektri hidrogelova sintetisanih konvencionalnom metodom, sa 1% MBAM, primenom APS-a kao inicijatora (puni simboli - G' , prazni simboli – G'').



Slika 37. Dinamičko-reološki spektri hidrogelova sintetisanih mikrotalasnom metodom, sa 1% MBAM, primenom APS-a kao inicijatora (puni simboli - G' , prazni simboli – G'').

Hidrogelovi Aam/Aac sa 2 i 3 mas% MBAM imaju više vrednosti modula akumulacije nego hidrogelovi sa 1 mas% umrežavajućeg agensa, što je demonstrirano reološkim spektrima na Slici 38 za hidrogelove sa odnosom monomera 10/90. To odgovara rezultatima merenja stepena bubrenja, gde vrednosti RSB opadaju sa porastom udela umreživača, što implicira veću gustinu umreženosti.



Slika 38. Dinamičko-reološki spektri hidrogelova 10/90 sintetisanih mikrotalasnom metodom primenom različitih udela umreživača (1,2 i 3%) i APS-a kao inicijatora (puni simboli - G', prazni simboli – G'').

Razlike u tipu persulfatnog inicijatora manifestovane su u vidu razlika u vrednostima modula elastičnosti. Pol(Aam-co-Aac) hidrogel 10/90 sintetisan u mikrotalasnom polju primenom APS-a kao inicijatora ima veću vrednost modula elastičnosti (12035 Pa), pri maksimalnoj frekvenciji, nego odgovarajući hidrogel sintetisan primenom PPS-a (11315 Pa). To može biti posledica postizanja veće gustine umreženosti primenom APS-a kao inicijatora [140].

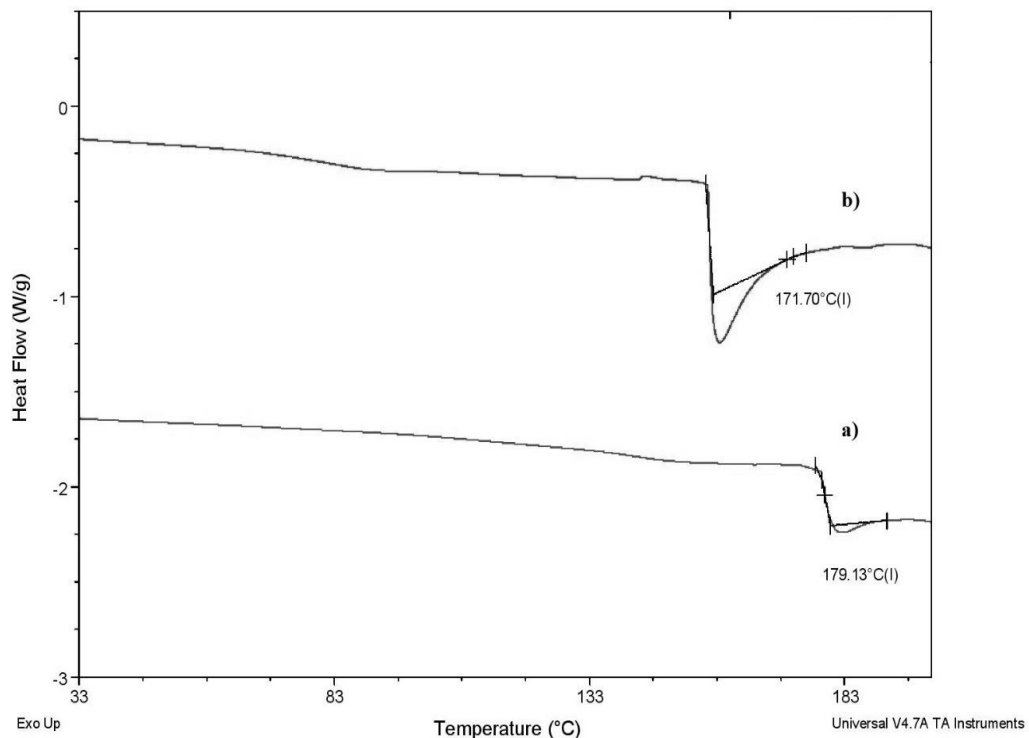
4.1.6. Analiza toplotnih svojstava Aam/Aac hidrogelova

Temperatura prelaska u staklasto stanje (T_g) kod uzoraka hidrogelova određena je primenom diferencijalno skenirajuće kalorimetrije (DSC). Snimanje je vršeno u izotermenom režimu, nakon sušenja hidrogelova. T_g vrednosti za kserogelove sa različitim odnosom monomera sintetisanim različitim metodama date su u Tabeli 17 i Prilozima 7 i 8. Čist poliakrilamidni hidrogel ima najvišu vrednost T_g -a. Povećanje udela akrilne kiseline do 50 mas% u sastavu hidrogelova sintetisanih konvencionalnom metodom, rezultuje u povećanju T_g vrednosti, što ukazuje na jake vodonične veze između Aam i Aac jedinica. Hidrogel 10/90 ima najnižu T_g vrednost, što ukazuje na manju koncentraciju vodoničnih veza i veću segmentalnu pokretljivost zahvaljujući značajnoj razlici u udelu Aam i Aac u sastavu hidrogela [144]. Kod hidrogelova sintetisanih konvencionalnim zagrevanjem u rasponu temperatura od 63 do 81 °C uočeni su pikovi koji odgovaraju gubitku vode. Mikrotalasno sintetisani hidrogelovi imaju više T_g vrednosti (Tabela 17), što se pripisuje većem broju poprečnih veza, formiranih izvođenjem polimerizacije u mikrotalasnom polju, kao posledici formiranja većeg broja početnih radikala koji ne nastaju samo dekompozicijom molekula inicijatora i akceleratora kao kod konvencionalnog zagrevanja, već nastaju i disocijacijom molekula monomera, rastvarača i umreživača. Hidrogel 10/90 ima višu T_g vrednost nego preostala dva kopolimerna hidrogela sintetisana u mikrotalasnom polju, što ukazuje na manji udeo slobodne zapremine u strukturi hidrogela i veću gustinu umreženosti. Rezultati DSC merenja izvedenih za hidrogelove sintetisane različitim metodama podržavaju predloženu teoriju o mehanizmu mikrotalasne sinteze i zaključke izvedene iz prethodnih analiza (Prilog 7 i 8).

Tabela 16. Vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje za hidrogelove sa različitim odnosom monomera, sintetisane primenom 1% MBAM i APS-a kao inicijatora

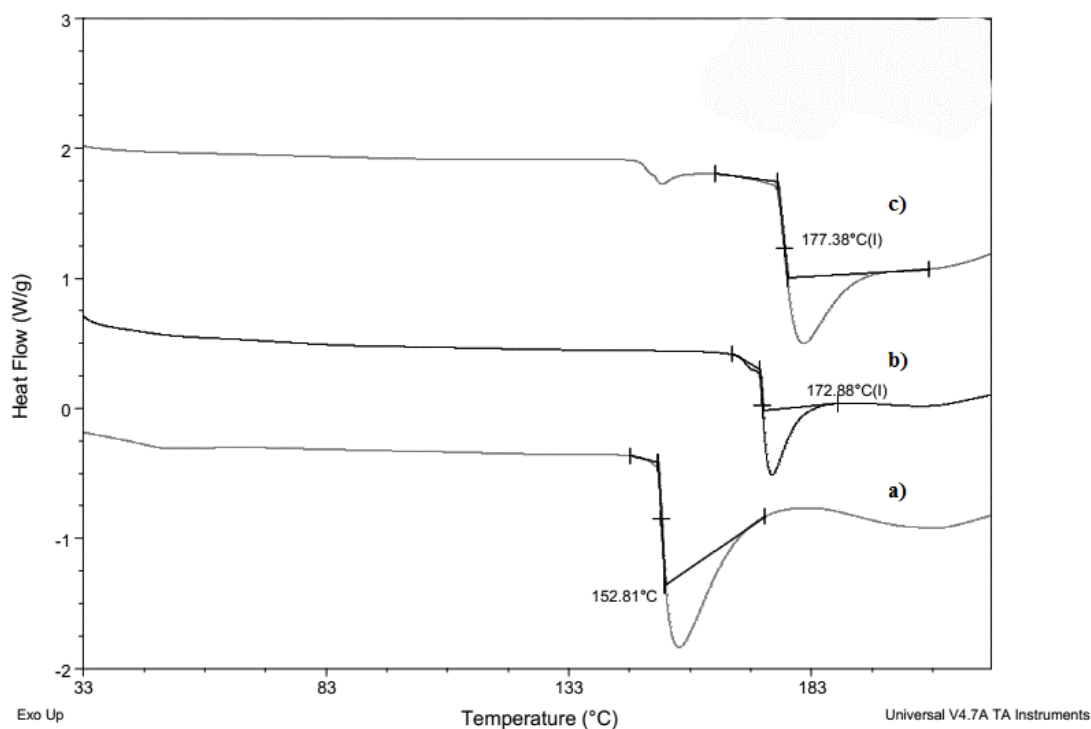
Odnos monomera AAm/Aac	T_g , °C	
	Konvencionalna metoda	Mikrotalasna metoda
100/0	172	182
80/20	162	178
50/50	166	172
10/90	152	181

U cilju istraživanja uticaja primenjenog inicijatora na toplotna svojstva hidrogelova poređena su svojstva hidrogelova istog sastava, sintetisana istom metodom, ali primenom različitih inicijatora. Hidrogel Aam/Aac 80/20 sintetisan u mikrotalasnom polju primenom APS-a kao inicijatora ima nešto višu T_g vrednost (179 °C) nego odgovarajući hidrogel sintetisan primenom PPS-a (171 °C) (Slika 39), što je posledica veće gustine umreženosti i smanjene segmentalne pokretljivosti postignute primenom APS-a, što je u koherenciji sa rezultatima merenja svojstava bubrenja i reoloških svojstava.



Slika 39. DSC krive hidrogelova 80/20 sintetisanih primenom: a) APS kao inicijatora, b) PPS kao inicijatora.

U cilju ispitivanja uticaja udela umrežavajućeg agensa na T_g hidrogelova, DSC merenjima su podvrgnuti uzorci hidrogelova sa istim odnosom monomera, ali različitim udelom umrežavajućeg agensa, sintetisani primenom istog inicijatora i sprovođenjem iste procedure sinteze (Slika 40). T_g vrednost hidrogelova raste sa povećanjem udela umreživača u strukturi hidrogela, što je posledica smanjene segmentalne mobilnosti i veće gustine polimerne mreže, što je u saglasnosti sa rezultatima bubrenja i merenja reoloških svojstava.

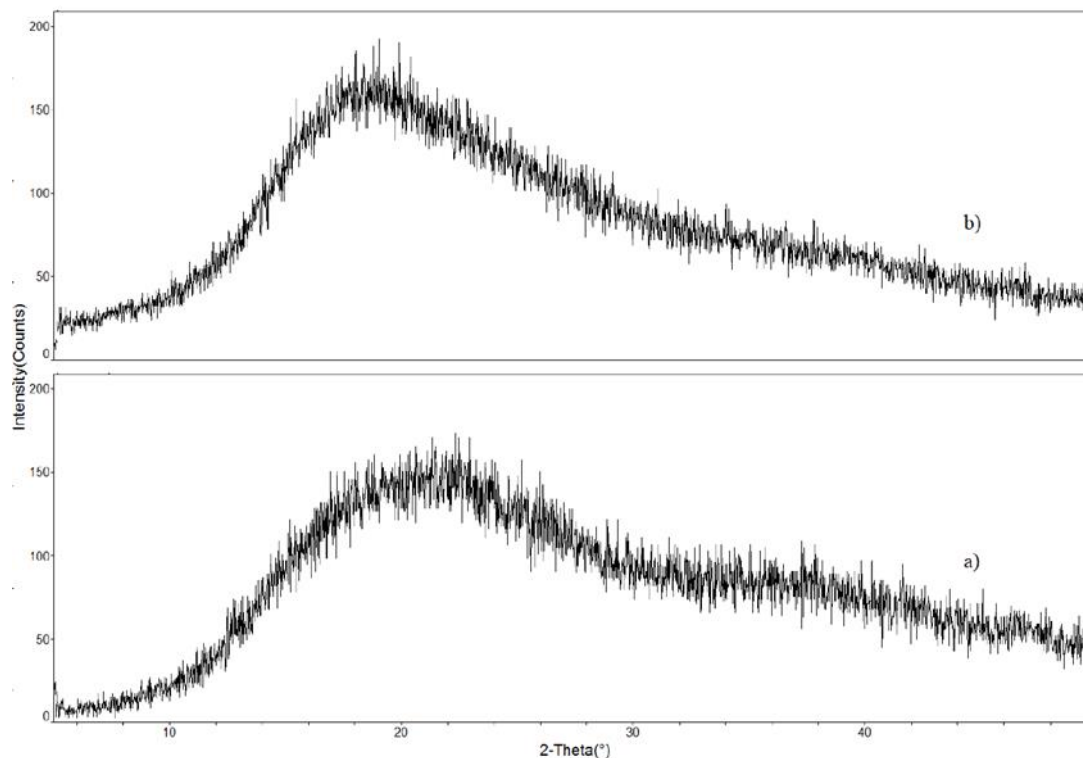


Slika 40. DSC krive hidrogelova 10/90 sintetisanih sa: a) 1, b) 2, c) 3 % umreživača, sintetisanih u mikrotalasnom polju, primenom APS-a kao inicijatora.

4.1.7. Rendgenostrukturalna analiza sintetisanih hidrogelova

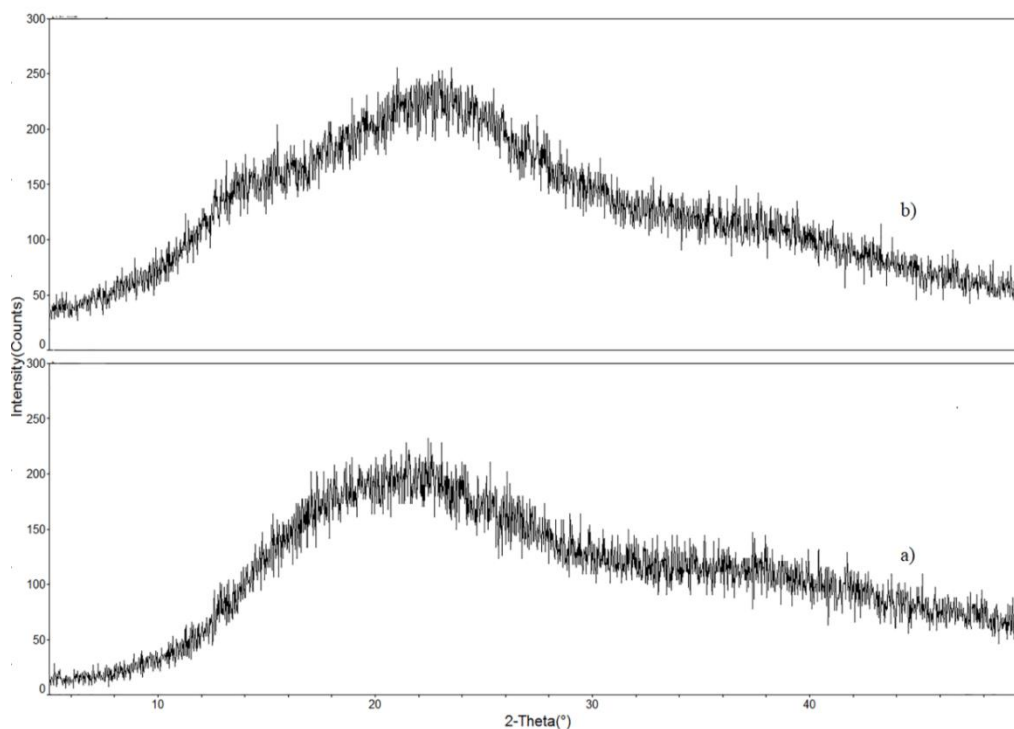
Da bi se utvrdio nivo uređenosti mikrostrukture, izabrani uzorci hidrogelova su analizirani metodom rasipanja X-zraka pod malim uglom. Na slici 41 prikazani su difraktogrami čistog poliakrilamidnog hidrogela i hidrogela 80/20 sintetisanih u mikrotalasnom polju primenom istog udela umreživača i istog tipa inicijatora. Ova merenja sprovedena su sa ciljem da se izvrši analiza uticaja prisustva Aac u sastavu hidrogela na njegovu mikrostrukturu. XRD dijagram poliakrilamidnog hidrogela pokazuje dva široka pika na $2\theta = 22^\circ$ i 37° (Slika 41a). Jedan široki pik na $2\theta = 20^\circ$ uočen je u dijagramu 80/20 hidrogela (Slika 41b). Ovi pikovi demonstriraju amorfnu prirodu hidrogelova [145]. Na osnovu razlike u položaju, obliku i širini amornog pika u dijagramu, može se analizirati rastojanje između lanaca polimera u amorfnoj fazi. Prosečno rastojanje između polimernih lanaca ($\langle R \rangle$) izračunato je primenom *Bragg*-ove jednačine na osnovu polovine širine amornog maksimuma [146].

Hidrogel 80/20 ima nešto veće rastojanje ($4,70 \text{ \AA}$) i, shodno tome, manje krutu strukturu, nego poliakrilamidni hidrogel ($4,17 \text{ \AA}$). Odsustvo pikova kristalizacije u DSC dijagramu implicira potpuno amorfnu strukturu, koju potvrđuje i XRD analiza.



Slika 41. XRD dijagrami Aam/Aac hidrogelova sa odnosom monomera: a) 100/0, b) 80/20, sintetisanih u mikrotalasnom polju, primenom PPS-a kao inicijatora.

Na slici 42 prikazana je komparacija difraktograma za hidrogelove istog sastava, sintetisane primenom različitih metoda, u cilju ispitivanja uticaja primenjene metode sinteze na gustinu “pakovanja” amorfne faze. XRD dijagram poliakrilamidnog hidrogela sintetisanog primenom mikrotalasa pokazuje dva amorfna pika na $2\theta = 22^\circ$ i 37° (Slika 42a). Tri pika su zapažena na dijagramu poliakrilamidnog hidrogela sintetisanog konvencionalnom metodom: na $14, 23$ i 37° (Slika 42b). Razmak u amorfnoj fazi kod hidrogela sintetisanog mikrotalasa je, kao što je napomenuto $4,17 \text{ \AA}$, dok isti parametar za konvencionalno sintetisan hidrogel iznosi $3,86 \text{ \AA}$, što je posledica razlike u mehanizmu formiranja strukture hidrogela. Mikrotalasio sintetisani hidrogelovi imaju ekspaniranu, ćelijsku strukturu. Manja poroznost konvencionalno sintetisanih hidrogelova dozvoljava jaču međumolekulsku atrakciju, što rezultuje u kraćem međulančanom rastojanju i kompaktnijoj strukturi.



Slika 42. XRD dijagrami poliakrilamidnih hidrogelova sa istim udelom umreživača, sintetisanih primenom istog inicijatora: a) mikrotalasnom metodom, b) konvencionalnom metodom.

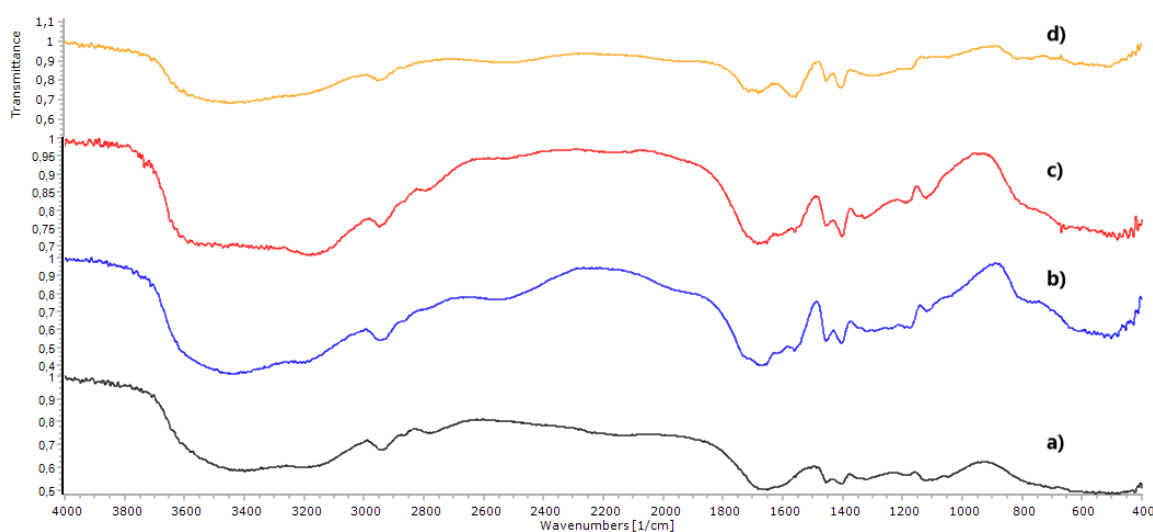
4.2. Kopolimeri na osnovu akrilamida i akrilne kiseline

4.2.1. Sinteza kopolimera na osnovu akrilamida i akrilne kiseline

Kopolimeri na osnovu akrilamida i akrilne kiseline sintetisani su konvencionalnim zagrevanjem u vodenom rastvoru na isti način kao i hidrogelovi i pri istim početnim odnosima akrilamida i akrilne kiseline (100/0, 10/90, 50/50 i 80/20 Aam/Aac), primenom dva tipa persulfatnih inicijatora (APS i PPS) i akceleratora (TEMED). Sinteza je vršena na inicijalnom pH (između 2 i 3). Ovakva postavka eksperimenta napravljena je sa ciljem dobijanja relevantnih podataka o uticaju hemijske strukture na svojstva dobijenih kopolimera i poluprožimajućih mreža na osnovu njih.

4.2.2. Hemijska struktura kopolimera na osnovu akrilamida i akrilne kiseline

Hemijska struktura kopolimera na osnovu akrilamida i akrilne kiseline potvrđena je FT-IR metodom. Na Slici 43 prikazani su FT-IR spektri kopolimera. Na spektrima kopolimera zapaženi su isti apsorpcioni pikovi kao i na spektrima odgovarajućih hidrogelova (Tabela 5).



Slika 43. FT-IR spektri kopolimera sintetisanih primenom APS kao inicijatora: a) 100/0, b) 80/20, c) 50/50, d) 10/90 Aam/Aac.

4.2.3. Analiza molekulskih masa kopolimera GPC metodom

Molekulska masa sintetisanih kopolimera određena je GPC metodom. Dobijene vrednosti srednje brojne (M_n), srednje masene (M_w), z-molekulske mase (M_z), molekulske mase maksimuma (M_p) i indeksa polidisperznosti (PDI) prikazane su u Tabeli 18. Distribucije masa uzoraka kopolimera date su na slikama u Prilogu 9-13.

Tabela 17. Molekulske mase Aam/Aac kopolimera sintetisanih primenom APS-a kao inicijatora

Uzorak kopolimera (Aam/Aac)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_p (g/mol)	$PDI = M_w/M_n$
100/0	269430	481210	626600	670470	1,79
80/20	534800	584150	629800	618840	1,09
50/50	488340	533700	579080	590500	1,09
10/90	514900	536800	560540	543740	1,04

Dobijene vrednosti molekulskih masa variraju bez pravilnosti u pogledu početnih odnosa akrilamida i akrilne kiseline, ukazujući na to da su pri datoj pH vrednosti medijuma na kojem je vršena sinteza, vrednosti količnika reaktivnosti približne, te nastaje statistički kopolimer.

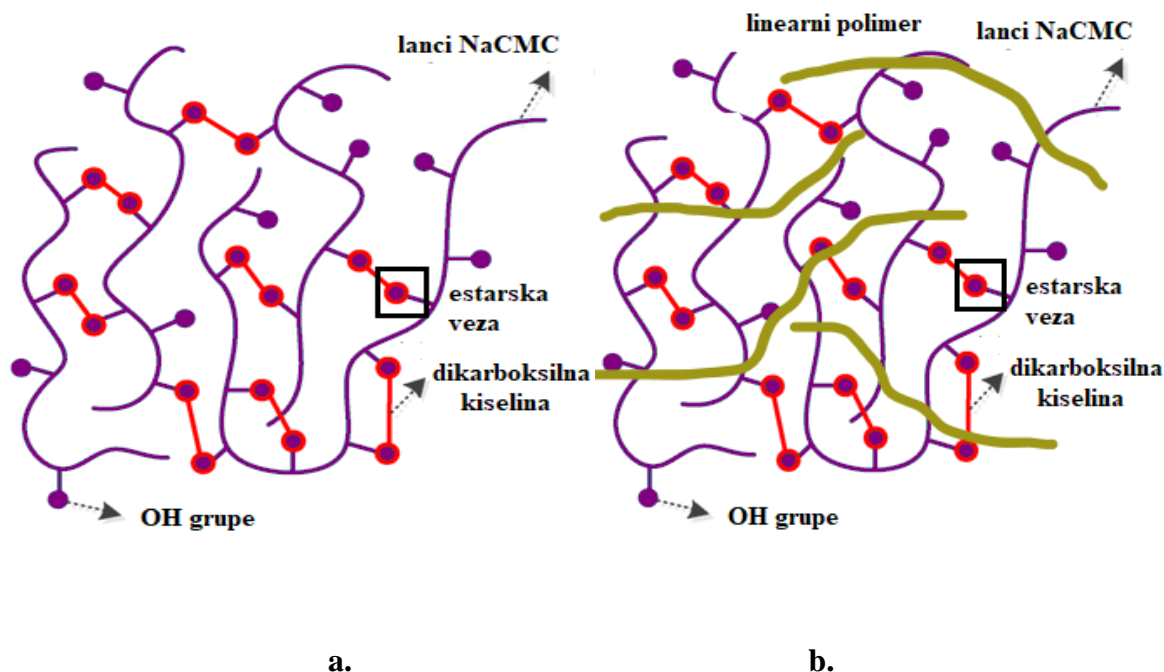
Ono što se može zapaziti, jeste da sa porastom udela akrilne kiseline opada indeks polidisperznosti, što može da bude posledica smanjenja viskoznosti reakcione smeše, što rezultuje u boljoj difuziji rastućih polimer radikala. Kopolimer Aam/Aac 50/50 sintetisan primenom PPS-a kao inicijatora ima približne vrednosti molekulskih masa kao odgovarajući kopolimer sintetisan primenom APS-a kao inicijatora, što ukazuje na to da nema značajne razlike u primenjenom tipu persulfatnog inicijatora kada su u pitanju reakcioni uslovi za sintezu kopolimera.

4.3. Polimerne mreže na osnovu NaCMC

4.3.1. Sinteza polimernih mreža na osnovu NaCMC

Čvorovi mreže nastali u reakciji esterifikacije između polikarboksilnih kiselina i hidroksilnih (-OH) grupa glukoznih jedinica NaCMC, prikazani su šematski na Slici 44a i b. Upotrebljen je homologi niz dikiseline (oksalna, sukcinatna, adipinska), kako bi se utvrdio uticaj dužine lanca dikiseline na strukturna i primenska svojstva ovih mreža, i jedna trikiselina (limunska), kako bi se utvrdio uticaj funkcionalnosti umreživača. Izvršene analize ponašanja sintetisanih uzoraka u vodi pokazale su da se primenom umreživača u udelu od 15% postiže optimalno umrežavanje. Na osnovu ispitanih svojstava bubrenja i flokulacione sposobnosti, hidrogel sintetisan primenom limunske kiseline u udelu od 15% u odnosu na masu NaCMC dao je najbolje rezultate.

Zato je ovaj uzorak izabran za dalju modifikaciju, koja je vršena formiranjem multikomponentne, odnosno poluprožimajuće mreže (Slika 44b), koja se sastoji od umrežene NaCMC kroz koju je prožet linearni kopolimer na osnovu akrilamida i akrilne kiseline.



Slika 44. Polimerne mreže na osnovu NaCMC: a. monokomponentna, b. poluprožimajuća.

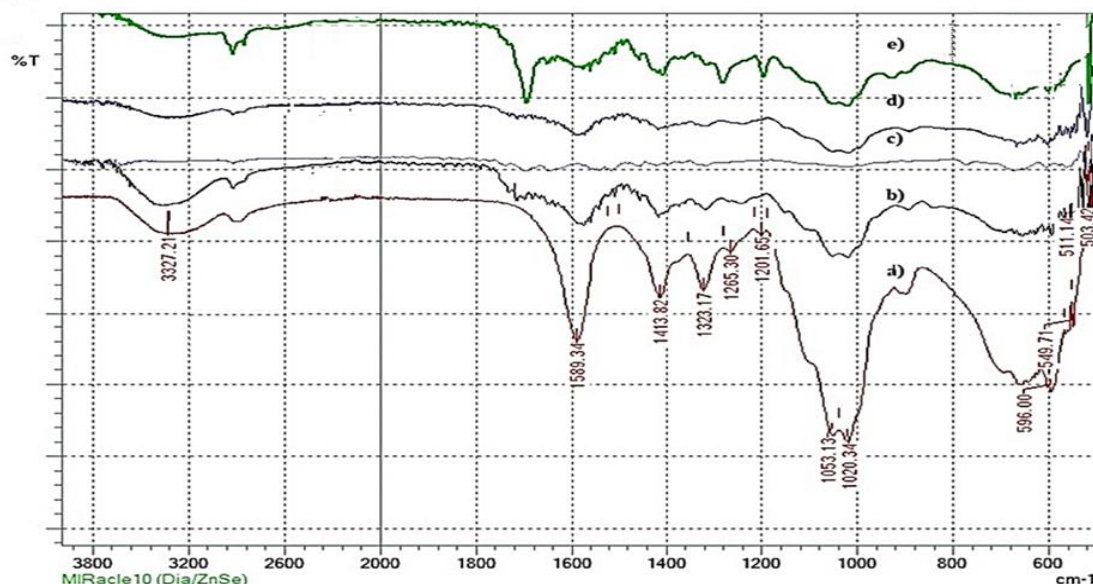
4.3.2. Hemijska struktura polimernih mreža na osnovu NaCMC

Hemijska struktura dobijenih polimernih mreža na osnovu natrijum karboksimetilceluloze potvrđena je FT-IR metodom. Formiranje estarske veze najbolje se uočava na FT-IR spektru hidrogela sa adipinskom kiselinom (Slika 45). Široki pik na 3327 cm^{-1} odgovara istezanju OH grupe (νOH) vezane vodoničnom vezom, a slabo izražen pik na oko 2800 cm^{-1} odgovara $-\text{CH}_2$ istezanju (νCH_2). Pik koji se javlja na oko 1735 cm^{-1} u spektrima polimernih mreža odgovara istezanju $-\text{C}=\text{O}$ grupe u sklopu estarske veze (νCO), koji predstavlja potvrdu da je došlo do umrežavanja. Izražen pik na 1589 cm^{-1} odgovara istezanju karbonilne grupe (νCO), a na 1413 cm^{-1} savijanju metil grupe (δCH_3), ukazujući na karboksimetil grupu u NaKMC. Pik na 1323 cm^{-1} odgovara savijanju $-\text{OH}$ grupe (δOH), a na 1265 cm^{-1} istezanju O-C veze ($\nu\text{O-C}$). Dva pika na 1053 i 1020 cm^{-1} odgovaraju C-C-O istezanju ($\nu\text{C-C-O}$).

Uzorak sintetisan primenom oksalne kiseline ima slabo izražene pikove, jer je zamućen zbog njenog izdvajanja. Vrednosti talasnih brojeva za odgovarajuće pikove dati su u Tabeli 19.

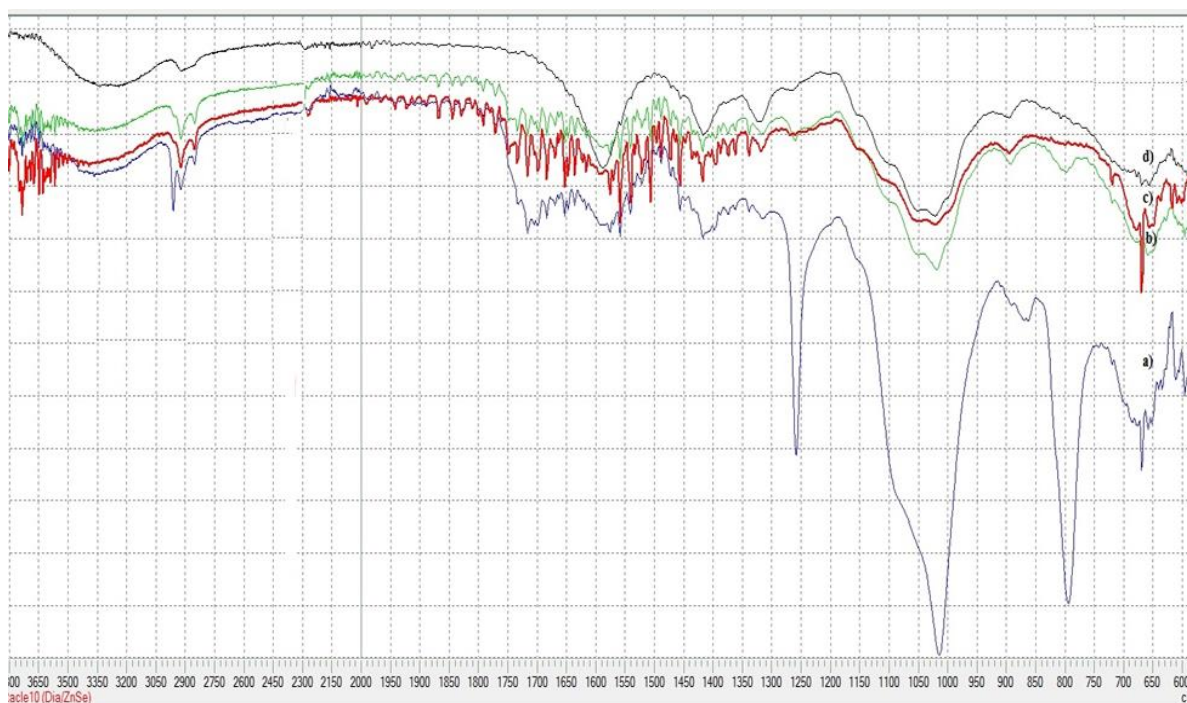
Tabela 18. Tabela sa apsorpcionim pikovima u IR spektru hidrogelova na osnovu natrijum karboksimetilceluloze sa odgovarajućim funkcionalnim grupama

Talasni broj (cm ⁻¹)				Funkcionalna grupa
Uzorci				
NaKMC	NaCMC - SK	NaCMC - LK	NaCMC - AK	
3327	3327	3327	3327	vOH (H vezana)
2800	2800	2800	2800	vCH ₂
-	1735	1735	1735	vC=O u sklopu estarske veze
1589	1589	1589	1589	vC=O u sklopu karboksilne grupe
1413	1413	1413	1413	δCH ₂
1323	1323	1323	1323	δOH
1265	1265	1265	1265	vO-C
1053, 1020	1053, 1020	1053, 1020	1053, 1020	vC-C-O



Slika 45. FT-IR spektri čiste NaCMC (a) i hidrogelova na osnovu NaCMC umrežene b) sukcinatnom kiselinom (SK), c) oksalnom kiselinom (OK), d) limunskom kiselinom (LK), e) adipinskom kiselinom (AK).

Na Slici 46 prikazani su FT-IR spektri poluprožimajućih polimernih mreža na osnovu NaCMC umrežene limunskom kiselinom i kopolimera akrilamida i akrilne kiseline u početnim odnosima Aam/Aac 10/90, 50/50 i 80/20. Na spektrima poluprožimajućih mreža, pored pikova koji su prisutni i u spektru monokomponentne polimerne mreže sa limunskom kiselinom (Tabela 19), uočavaju se i pikovi koji potiču od kopolimera koji prožima mrežu. Pik na 1590 cm^{-1} odgovara N-H savijanju. Dva pika na 1053 i 1020 cm^{-1} , koji odgovaraju C-C-O istezanju ($\nu\text{C-C-O}$), intenzivniji su u spektrima poluprožimajućih mreža, a naročito u spektru uzorka sa kopolimerom 10/90 Aam/Aac, zbog prisutnih slobodnih karboksilnih grupa koje potiču od jedinica akrilne kiseline.

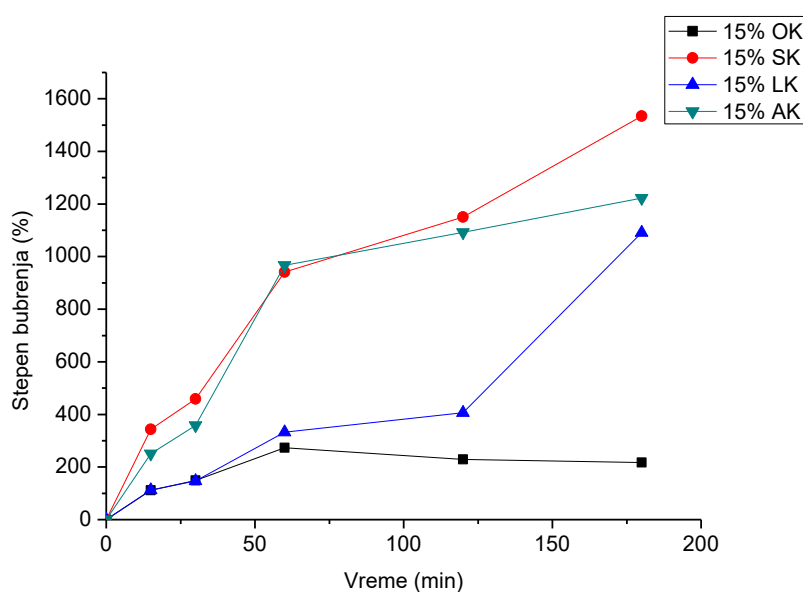


Slika 46. FT-IR spektri a) NaCMC umrežene limunskom kiselinom (15%) i poluprožimajućih mreža na osnovu NaCMC umrežene limunskom kiselinom (15%) i kopolimera akrilamida i akrilne kiseline b) u odnosu 50/50 c) 80/20, d) 10/90.

4.3.3. Svojstva bubrenja polimernih mreža na osnovu NaCMC

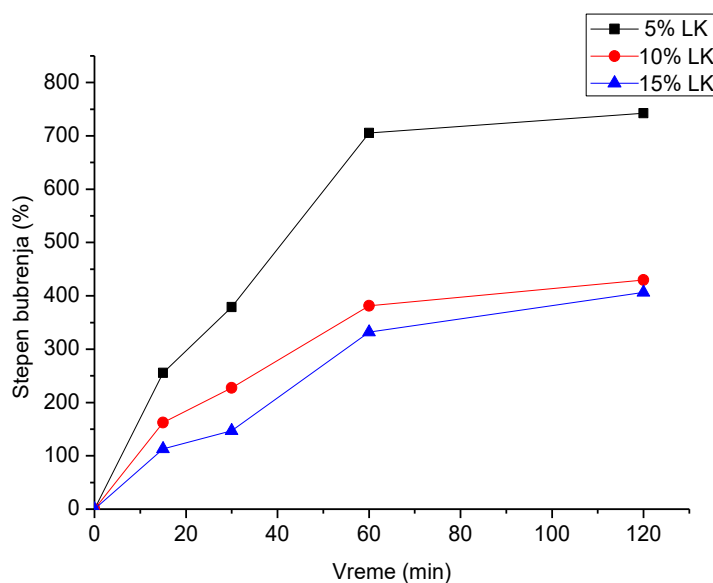
Svojstva bubrenja dobijenih polimernih mreža na osnovu natrijum karboksimetilceluloze ispitana su u vodi, jer se njihova potencijalna primena odnosi na flokulaciju vode.

Na Slici 47 date su krive bubrenja za polimerne mreže sintetisane istim udelom (15%) različitih umreživača (oksalna, sukcinatna, limunska, adipinska kiselina). Oksalna kiselina pokazala se kao loš izbor, jer je došlo do njenog izdvajanja, budući da nije proreagovala. Formirana je polimerna mreža sa niskim stepenom bubrenja, male fleksibilnosti, pri čemu je tokom praćenja bubrenja u vodi zapaženo zamućenje i opadanje stepena bubrenja nakon 60 minuta. Preostala tri umreživača dala su mreže sa željenim stepenom bubrenja koje su nakon 180 minuta izgubile integritet. Izuzetak je polimerna mreža sintetisana primenom limunske kiseline koje je nastavila da bubri i posle 180 min. Prisustvo 3 karboksilne i 1 hidroksilne grupe u molekulu limunske kiseline doprinosi njenoj većoj reaktivnosti zbog čega nastaju optimalno umreženi materijali. S druge strane, eventualne karboksilne grupe limunske kiseline koje nisu proreagovala jonizuju u neutralnoj sredini i kao takve doprinose apsorpciji vode.



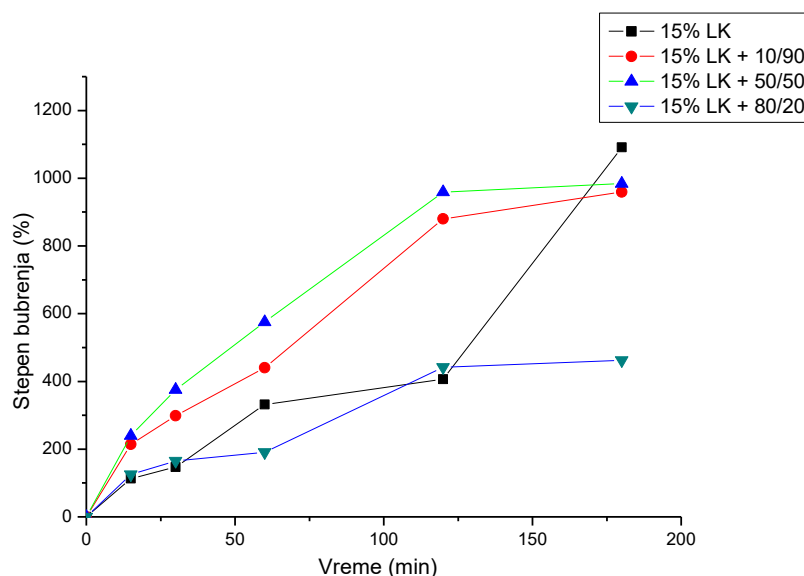
Slika 47. Zavisnost stepena bubrenja od vremena za hidrogelove na osnovu NaCMC i 15% oksalne (OK), sukcinatne (SK), limunske (LK), adipinske (AK) kiseline.

NaCMC polimerna mreža sa 15% limunske kiseline pokazala je najbolja svojstva bubrenja. Nastavila je da bubri i posle 180 minuta. Kod hidrogela ove kompozicije variran je udeo umreživača, pa su ispitana i svojstva bubrenja hidrogelova sa 5 i 10% limunske kiseline (Slika 48). Sa porastom udela umreživača raste i gustina polimerne mreže, a opada stepen bubrenja. Bubrenje je praćeno do 120 minuta, jer je nakon tog vremenskog perioda došlo do raspadanja delova hidrogelova sa 5 i 10% limunske kiseline.



Slika 48. Zavisnost stepena bubrenja od vremena za hidrogelove na osnovu NaCMC umrežene limunskom kiselinom (5, 10 i 15% u odnosu na masu NaCMC).

U cilju očuvanja integriteta polimernih mreža na osnovu NaCMC, čiji hidrogelovi dobijeni reakcijom esterifikacije imaju loša mehanička svojstva, dizajnirane su poluprožimajuće mreže u kojima je umrežena NaCMC prožeta linearnim kopolimerom akrilamida i akrilne kiseline. Na ovaj način, osim poboljšanja mehaničkih svojstava nastojala se povećati i koncentracija jonizujućih grupa, čime bi se stvorila teorijska platforma za dobijanje efikasnijeg flokulanta. Na Slici 49 prikazano je bubrenje dobijenih poluprožimajućih mreža na osnovu NaCMC umrežene limunskom kiselinom (u udelu od 15% u odnosu na masu NaCMC) i kopolimera u kojima je početni odnos akrilamida i akrilne kiseline redom 10/90, 50/50, 80/20. Poluprožimajuće mreže sa visokim udelom akrilne kiseline u kopolimeru (50 i 90 mas%) imaju slična svojstva bubrenja u vodi. Najslabija svojstva bubrenja ima poluprožimajuća mreža sa kopolimerom 80/20 Aam/Aac. Razlog leži u činjenici što ovaj kopolimer ima najmanji udeo akrilne kiseline (20 mas%), odnosno najmanju koncentraciju jonizovanih karboksilnih grupa koje imaju veliku sposobnost vezivanja molekula vode. Budući da ova mreža pokazuje slabija svojstva bubrenja od monokomponentne mreže na osnovu NaCMC i limunske kiseline, može se zaključiti da prisustvo ovog kopolimera smanjuje sposobnost retencije vode u matrici hidrogela, smanjenjem veličine pora i fleksibilnosti strukture.



Slika 49. Zavisnost stepena bubrenja od vremena kod monokomponentnih i poluprožimajućih polimernih mreža sintetisanih sa 15% limunske kiseline (LK).

4.3.4. Frakcija gela

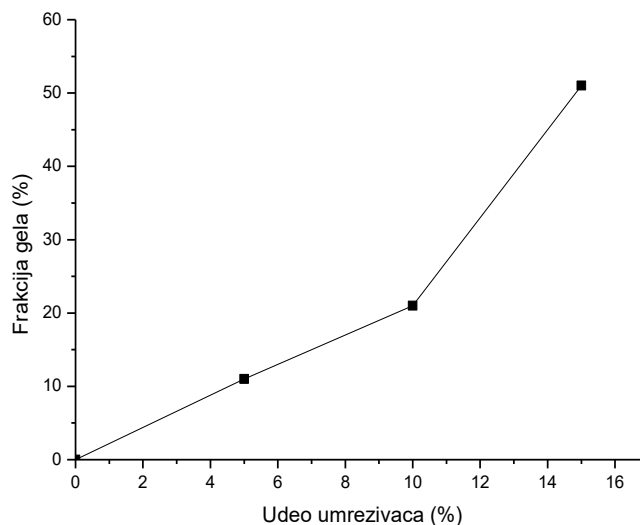
Iznos frakcije gela za seriju uzoraka sintetisanih variranjem vrste umreživača dat je u Tabeli 20. Najveća vrednost frakcije gela zapažena je kod uzorka koji je sintetisan primenom oksalne kiseline. Ovaj uzorak je pokazao najslabija svojstva bubrenja, što je u korelaciji sa malom fleksibilnošću polimernih lanaca između čvorova mreže, a velikim stepenom konverzije oksalne kiseline u estarske čvorove mreže. Najbolja svojstva bubrenja pokazao je uzorak sintetisan primenom 15% limunske kiseline i visoku vrednost frakcije gela (51%), što je posledica optimalne umreženosti i elastičnosti njegovih lanaca koji odolevaju pritisku bubrenja, što se ne može zaključiti i za uzorke sintetisane primenom sukcinatne i adipinske kiseline, koji imaju znatno niže vrednosti frakcije gela (34 i 30%). Vrednosti frakcije gela impliciraju veću reaktivnost oksalne i limunske kiseline u poređenju sa druga dva umreživača, odnosno veći broj nagrađenih čvorova mreže. Sa povećanjem dužine lanca karboksilnih kiselina opada njihova reaktivnost u reakcijama esterifikacije, naročito kada je u pitanju „umetanje“ molekula kiselinskog umreživača između linearnih lanaca polimera. Dva faktora koja doprinose smanjenju reaktivnosti karboksilnih kiselina sa povećanjem niza su induktivni i sterni efekat [147].

Alkilni niz ima pozitivan induktivni efekat, odnosno olakšava protonaciju karbonilnog kiseonika, ali smanjuje elektrofilnost karbonilnog ugljenika, što rezultuje u većoj energetske ometenosti nukleofilnog napada alkohola. Sterna smetnja je možda odlučujući faktor koji utiče na reaktivnost karboksilnih kiselina [147]. Sterne smetnje rastu sa veličinom molekula uzrokujući elektrostatičko odbijanje između nevezanih atoma reagujućeg molekula. Time dovode do smanjenja elektronske gustine u međumolekularnoj regiji i narušavaju interakcije vezivanja. Tako da, sa povećanjem dužine lanca karboksilnih kiselina povećavaju se i sterne smetnje [148]. Međutim, pored dužine lanca, odnosno veličine molekula, sterne smetnje zavise i od njegove preferencijalne konformacije koje mogu biti takve da favorizuju ili otežavaju reakciju [149, 150]. Dobijeni rezultati frakcije gela u koherenciji su sa ovim tvrdnjama, ukoliko se uzme u obzir da je reaktivnost dikiselina upotrebljenih za umrežavanje proporcionalna broju nastalih čvorova mreže, odnosno stepenu umreženosti. Kod oksalne kiseline nema alkilnog niza između dve karboksilne grupe. Karboksilna grupa ima negativni induktivni efekat, međutim, mala veličina niza, odnosno nemogućnost zauzimanja konformacije koja ne pogoduje nastanku estarske veze, odgovorna je za reaktivnost oksalne kiseline kao umreživača. Limunska kiselina ima 5 C-atoma, ali veću reaktivnost od sukcinatne, jer poseduje tri karboksilne i jednu hidroksilnu grupu.

Tabela 19. Iznos frakcije gela za polimerne mreže sintetisane sa 15% različitih umreživača – oksalna kiselina (OK), sukcinatna kiselina (SK), limunska kiselina (LK), adipinska kiselina (AK)

Umreživač	Frakcija gela
15% OK	60
15% SK	34
15% LK	51
15% AK	30

Uzorci sintetisani primenom nižih udela limunske kiseline (5 i 10% u odnosu na masu polimera) rastvaraju se nakon 120 minuta, pa se frakcija gela za njih određuje nakon isteka tog vremenskog intervala i poredi sa frakcijom gela za uzorak sintetisan primenom 15% limunske kiseline (Slika 50). Sa porastom udela umreživača očekivano raste i frakcija gela, jer raste gustina umreženosti, odnosno, broj veza koje odolevaju pritisku bubrenja i rastvaranju.



Slika 50. Zavisnost frakcije gela od udela limunske kiseline u NaCMC polimernim mrežama.

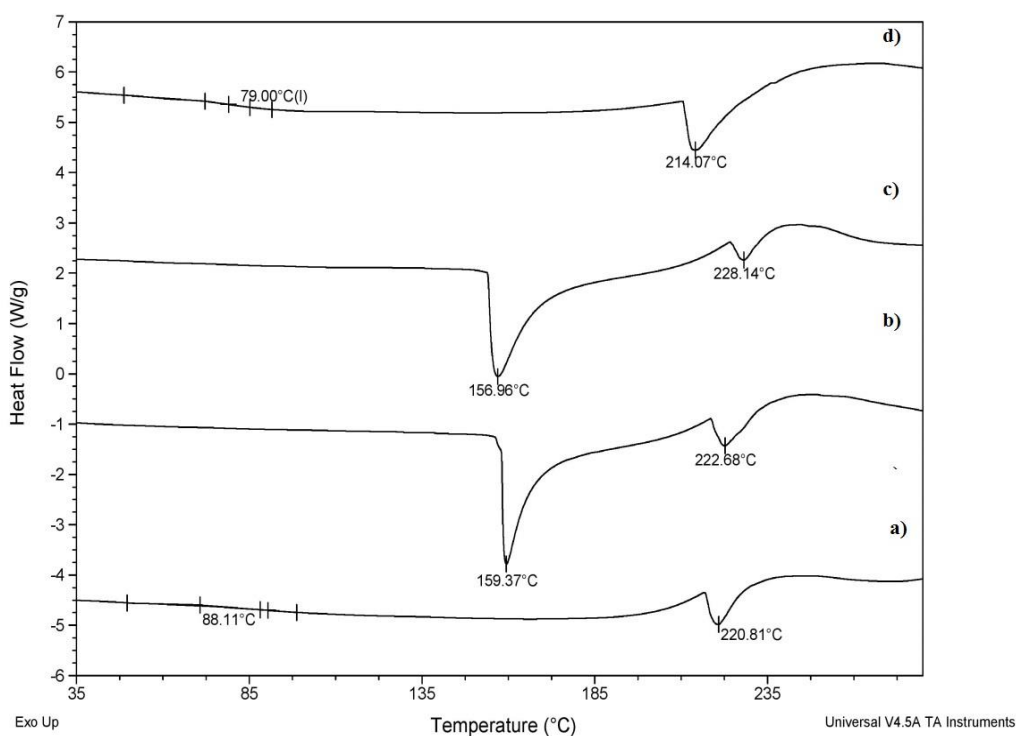
Frakcije gela za uzorke poluprožimajućih mreža date su u Tabeli 21. Ove vrednosti su nešto manje u odnosu na monokomponentnu mrežu sintetisanu primenom 15% limunske kiseline, jer je tokom vremena došlo do rastvaranja kopolimera, što je rezultovalo smanjenjem mase.

Tabela 20. Iznos frakcije gela za poluprožimajuće polimerne mreže sintetisane primenom 15% limunske kiseline i kopolimera akrilamida i akrilne kiseline u odnosima 10/90, 50/50, 80/20

Uzorak	Frakcija gela
15% LK	51
15% LK + 10/90	40
15% LK + 50/50	42
15% LK + 80/20	46

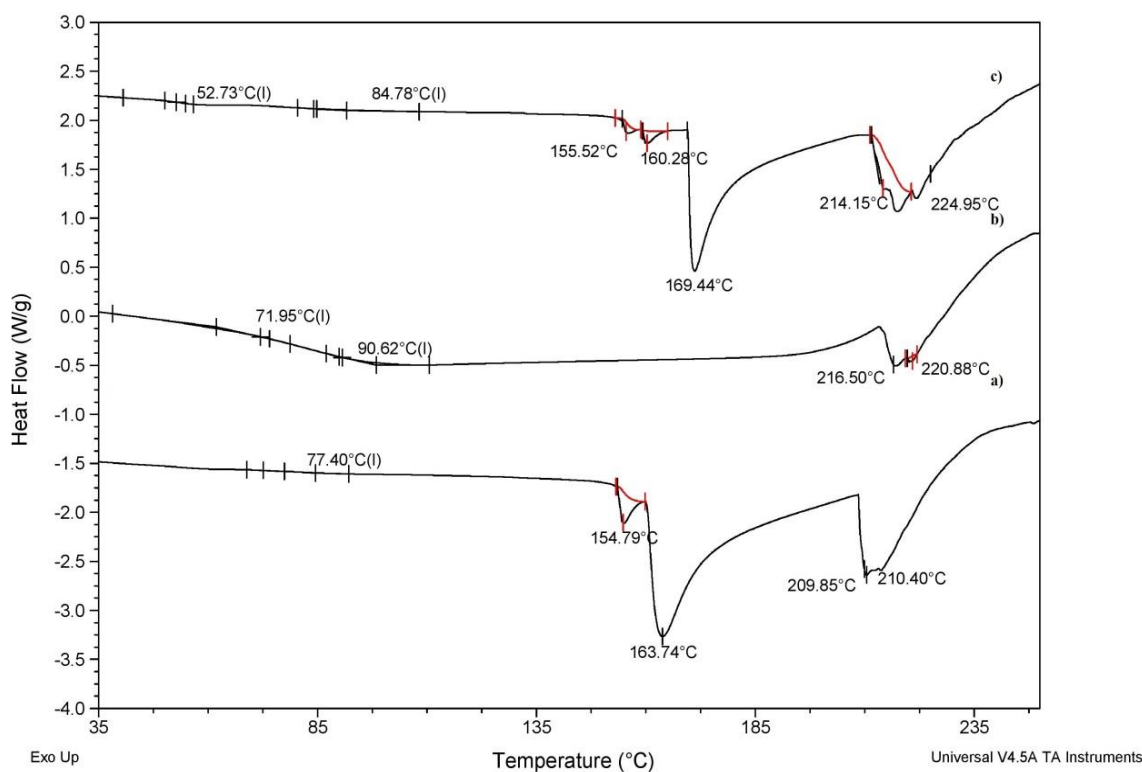
4.3.5. Analiza toplotnih svojstava polimernih mreža na osnovu NaCMC

Uzorci polimernih mreža su nakon sušenja na temperaturi koja nije prelazila 60 °C odmeravani u aluminijumske čuniće i hermetički zatvarani. Snimanje je vršeno u dinamičkom režimu. Na Slici 51 prikazane su DSC krive hidrogelova sintetisanih primenom različitih umreživača u udelu od 15% (oksalna, sukcinatna, adipinska i limunska kiselina). Na dijagramima NaCMC sa limunskom i oksalnom kiselinom, uočavaju se temperature prelaska u staklasto stanje umrežene NaCMC (79 i 88 °C). Prvi pik degradacije javlja se na temperaturama 156 i 159 °C na termogramima polimernih mreža sintetisanih primenom sukcinatne i adipinske kiseline. Na DSC dijagramu čiste NaCMC, ovaj pik se javlja na 126 °C (Prilog 14) Na termogramima mreža sintetisanih primenom oksalne i limunske kiseline u datom temperaturnom opsegu nisu zapaženi pikovi degradacije, što ukazuje na veću toplotnu stabilnost ovih mreža, koja je posledica postizanja veće umreženosti. Drugi degradacioni pik uočava se na temperaturama od 214 do 228 °C kod svih uzoraka.



Slika 51. DSC krive polimernih mreža sintetisanih primenom 15% umreživača: a) oksalne kiseline, b) sukcinatne kiseline, c) adipinske kiseline, d) limunske kiseline.

Na Slici 52 prikazane su DSC krive za poluprožimajuće mreže sa kopolimerima 10/90, 50/50 i 80/20. Na dijagramima se mogu uočiti dve T_g vrednosti od kojih jedna odgovara formiranom kopolimeru, a druga umreženoj NaCMC. Pikovi koji se javljaju na 154-155 °C odgovaraju degradaciji polimerne mreže, a na 160 do 169 °C su verovatno pikovi topljenja organizovanih delova kopolimera. Pikovi na 209 - 216 °C i 210 - 224 °C odgovaraju degradaciji NaCMC mreže i kopolimera.



Slika 52. DSC krive poluprožimajućih polimernih mreža sa 15% limunske kiseline i kopolimerom: a) 10/90, b) 50/50, c) 80/20.

4.3.6. Analiza flokulacionih svojstava polimernih mreža

Da bi se ispitala flokulaciona svojstva polimernih mreža, pripremljena je model voda sa suspenzijom kaolina početne mutnoće 200 NTU, kako bi se postigli uslovi onečišćenja kakvi se mogu susresti u vodama u prirodi. S tim u vezi, merenje je vršeno na inicijalnoj pH vrednosti (7-7,2). Podaci o efikasnosti flokulacije dobijeni su merenjem mutnoće izbistrene vode za svaki uzorak i *slapu probu*. Dobijeni rezultati za polimerne mreže sintetisane primenom 15% različitih umreživača dati su u Tabeli 22.

Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da oksalna kiselina ne može da se primenjuje kao umreživač za polimerne mreže na osnovu NaKMC koje bi imale potencijalnu primenu u flokulaciji, jer se nakon primene ovih mreža mutnoća povećava na 173 u odnosu na 102 NTU koliko iznosi mutnoća *slepe probe*, dakle, za 68,95% viša vrednost nego bez primene flokulanta. Primena polimernih mreža na osnovu sukcinatne i adipinske kiseline dovela je do smanjenja mutnoće za 29,49 i 23,73%, redom, što ne predstavlja značajno smanjenje. Najbolji rezultati iz ove serije postignuti su primenom limunske kiseline kao umreživača, kojom je postignuto smanjenje mutnoće za 37,21% u odnosu na *slepu probu*. Optimalna umreženost koja je postignuta primenom limunske kiseline u udelu od 15%, rezultovala je dobrim mehaničkim svojstvima, odnosno očuvanim integritetom hidrogela koji je u korelaciji sa njegovim flokulacionim svojstvima, budući da se od ovih polimernih mreža očekuje da čestice nečistoća uklanjaju i mehaničkim putem – po principu paukove mreže. Drugi način na koji ove mreže dovode do uklanjanja čestica jesu elektrostatičke interakcije, jer poseduju pH-osećljivost, odnosno negativno naelektrisanje u području iznad pK_a vrednosti karboksilnih grupa, u koje spada i pH vrednost na kojoj je vršeno ispitivanje flokulacionih svojstava. Karboksilatni anjoni trebalo bi da vezuju pozitivno naelektrisane čestice, stoga efikasnost flokulacije zavisi i od sastava vode, odnosno zastupljenosti čestica suprotnog naelektrisanja i njihove morfologije. Budući da limunska kiselina ima 3 karboksilne grupe, ukoliko je neka od njih ostala neproreagovala u procesu sinteze polimernih mreža, kao takva doprinosi uklanjanju pozitivno naelektrisanih čestica. Ovim je stvorena teorijska platforma za razmatranje primene sistema sa ovakvom hemijsko-strukturnom osnovom za potencijalnu primenu u prečišćavanju vode.

Tabela 21. Vrednosti mutnoće suspenzije kaolina nakon flokulacione aktivnosti polimernih mreža sa 15% oksalne kiseline (OK), sukcinatne kiseline (SK), adipinske kiseline (AK) i limunske kiseline (LK)

Uzorci polimernih mreža na osnovu NaKMC	Vrednosti mutnoće (NFU)	Promena mutnoće u odnosu na slepu probu (%)
Slepa proba	102,4	/
NaKMC + 15% OK	173,0	- 68,95
NaKMC + 15% SK	72,2	29,49
NaKMC + 15% AK	78,1	23,73
NaKMC + 15% LK	64,3	37,21

Ispitana su flokulaciona svojstva i polimernih mreža sintetisanih sa nižim udelom limunske kiseline (5 i 10%). Ovi sistemi pokazali su loša flokulaciona svojstva. Smanjenje mutnoće koje je njima postignuto inosi 20,90% za polimernu mrežu sa 5% limunske kiseline i 25,78% za polimernu mrežu sa 10% limunske kiseline. Dobijeni rezultati pokazali su da je flokulaciona efikasnost u koherenciji sa rezultatima bubrenja polimernih mreža na osnovu NaKMC, zbog čega je ispitana i flokulaciona sposobnost poluprožimajućih mreža sa 15% limunske kiseline kao umreživača. Prožimanjem mreže linearnim polielektrolitnim kopolimerom, kakav je onaj na osnovu akrilamida i akrilne kiseline, nastoji se utvrditi kako promena morfologije i povećanje koncentracije karboksilnih grupa utiče na flokulaciona svojstva mreže. Smanjenje mutnoće za oko 48% u odnosu na *slepu probu* i više od 10% u odnosu na monokomponentnu polimernu mrežu postignuto je njenim prožimanjem kopolimerom sa inicijalnim odnosom akrilamida i akrilne kiseline 10/90 (Tabela 23). Visoka koncentracija karboksilnih grupa unetih u strukturu putem ovoga kopolimera, koje u jonizovanom obliku na neutralnom pH doprinose većoj sposobnosti ove mreže u uklanjanju negativno naelektrisanih čestica. Smanjenje za više od 40% u odnosu na *slepu probu* i oko 6% u odnosu na monokomponentnu polimernu mrežu sa 15% limunske kiseline, postignuto je prožimanjem ove mreže kopolimerom sa odnosom akrilamida i akrilne kiseline 50/50, koji ima nižu koncentraciju karboksilnih grupa, što može da se pripíše tom faktoru. Prožimanjem polimerne mreže kopolimerom sa 80% akrilamida i 20% akrilne kiseline rezultovalo je smanjenjem flokulacione sposobnosti polimerne mreže, zbog smanjene fleksibilnosti lanaca, odnosno, povećanja krutosti mreže, smanjenja pora, a sa druge strane nedovoljnog povećanja koncentracije karboksilnih grupa.

Tabela 22. Vrednosti mutnoće suspenzije kaolina nakon flokulacione aktivnosti poluprožimajućih polimernih mreža na osnovu NaKMC umrežene limunskom kiselinom (15%) i prožete kopolimerom akrilamida i akrilne kiseline u inicijalnom odnosu 10/90, 50/50, 80/20

Uzorcima polimernih mreža na osnovu NaKMC	Vrednosti mutnoće (NFU)	Promena mutnoće u odnosu na slepu probu (%)
Slepa proba	102,4	/
NaKMC + 15% LK	64,3	37,21
NaKMC + 15% LK + 10/90	53,1	48,14
NaKMC + 15% LK + 50/50	58,0	43,36
NaKMC + 15% LK + 80/20	68,0	33,59

Dobijeni rezultati odnose se na preliminarna ispitivanja datih sistema, na jednoj pH vrednosti (7-7,2), na konstantnoj temperaturi, pri jednom režimu mešanja, za dati sastav vodene suspenzije, bez prethodne primene koagulanta. Time je načinjena teorijska platforma za dalja ispitivanja ovih sistema u funkciji flokulanata, uz variranje parametara flokulacije i sastava onečišćene vode.

5. ZAKLJUČCI

Zadati ciljevi ove teze su ispunjeni. Optimizovani su uslovi sinteze akrilatnih hidrogelova u mikrotalasnom polju, čime su dobijeni hidrogelovi konkurentni onima koji se dobijaju konvencionalnim zagrevanjem u vodenom rastvoru. Drugi postavljeni cilj bio je sinteza kompostabilnih polimernih mreža sa biopolimernom osnovom – natrijum karboksimetilcelulozom umreženom višefunkcionalnim karboksilnim kiselinama, koje bi imale potencijal primene u flokulaciji.

Sintetisani su hidrogelovi na osnovu akrilamida i akrilne kiseline (istog sastava) primenom metode konvencionalnog zagrevanja u vodenom rastvoru i metode sinteze u mikrotalasnom polju, jednostepenim postupkom simultane polimerizacije i umrežavanja. Primenjen je mehanizam sinteze radikalnom polimerizacijom i u okviru svake metode, pored inicijalnog odnosa monomera i udela umreživača, variran je i tip persulfatnog inicijatora, kako bi se ustanovio uticaj istog na krajnja svojstva dobijenih hidrogelova. Na osnovu urađenih analiza, mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Primenom mikrotalasne metode skraćuje se postupak sinteze akrilatnih hidrogelova do 20 puta u odnosu na konvencionalnu metodu; budući da se kao rezultat sinteze u mikrotalasnom polju dobija kserogel, a kao rezultat konvencionalnog zagrevanja u vodenom rastvoru hidrogel koji je apsorbirao celokupnu količinu vode prisutnu u reakcionoj smeši, postiže se ušteda vremena i energije i u delu procesa koji se tiče dobijanja kserogela, odnosno uklanjanja vode iz hidrogela.
- Rezultati FT-IR analize pokazali su uspešnost sinteze u mikrotalasnom polju, koja je potvrđena međusobnim poklapanjem pikova na spektrima hidrogelova sintetisanih konvencionalnom i mikrotalasnom metodom, što je potvrdilo isti hemijski sastav dobijenih gelova.
- Razlika u mikrostrukturi mikrotalasno i konvencionalno sintetisanih hidrogelova istog sastava rezultovala je razlikom u kinetici bubrenja; naime, hidrogelovi dobijeni sintezom u mikrotalasnom polju imaju ćelijsku strukturu nastalu isparavanjem vode, što rezultuje različitim oblikom krivih bubrenja i razlikom u mehaničkim svojstvima. Ispitivanjem bubrenja u kiseljoj (pH 3), neutralnoj i alkalnoj (pH 10) sredini utvrđeno je da:
 - sa povećanjem udela akrilamida u strukturi hidrogela raste njegova sposobnost apsorpcije vode, odnosno stepen bubrenja u kiseljoj sredini;

- sa povećanjem udela akrilne kiseline u strukturi hidrogela raste njegov stepen bubrenja u neutralnoj i alkalnoj sredini;
- porast udela umreživača iznad 1 mas% dovodi do smanjenja apsorpcione sposobnosti hidrogela;
- rezultati bubrenja u sve tri sredine pokazali su da hidrogelovi sintetisani primenom amonijum persulfata imaju niži stepen bubrenja od hidrogelova sintetisanih primenom kalijum persulfata.

Ispitivanjem reoloških svojstava obe serije hidrogelova utvrđeno je da:

- sa porastom udela akrilne kiseline raste i moduo elastičnosti što implicira porast jačine, odnosno elastičnosti hidrogela;
- hidrogelovi sintetisani konvencionalnom metodom imaju bolja mehanička svojstva u poređenju sa mikrotalasno sintetisanim hidrogelovima, što se manifestuje većim vrednostima modula elastičnosti, a što je posledica razlike u mikrostrukturi hidrogelova dobijenih različitim metodama.
- DSC analizom hidrogelova utvrđeno je da oni sintetisani u mikrotalasnom polju imaju više vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje, u rasponu od 172 do 182 °C, dok se vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje za konvencionalno sintetisane hidrogelove kreću u opsegu od 152 do 172 °C.
- XRD analiza potvrdila je potpuno amorfnu prirodu hidrogelova sintetisanih dvema metodama i omogućila utvrđivanje međulančanog rastojanja u amorfnoj fazi, koje je kod konvencionalno sintetisanih hidrogelova nešto manje, usled kompaktnije strukture.
- Rezultati izvršenih analiza pokazuju međusobnu koherenciju u pogledu tumačenja korelacije strukture i svojstava sintetisanih hidrogelova.

U drugom delu teze realizovan je drugi cilj istraživanja koji se odnosi na dizajniranje kompostabilnih polimernih mreža sa biopolimernom osnovom sa ciljem njihove primene u prečišćavanju vode određenog sastava. Sintetisane su potpuno biokompatibilne polimerne mreže na osnovu natrijum karboksimetilceluloze (NaCMC) i umreživača iz grupe polikarboksilnih kiselina. Primena ovih komponenti za sintezu polimernih mreža opravdana je iz ekonomskih i ekoloških razloga. Iz potpuno biokompatibilnih komponenti dobijaju se biorazgradive pH-osetljive polimerne mreže, međutim slabih mehaničkih svojstava.

Zato se dizajnom poluprožimajućih mreža sa linearnim kopolimerom akrilamida i akrilne kiseline nastojao izvršiti uticaj na poboljšanje mehaničkih svojstava, očuvanje i unapređenje funkcionalnosti. Upotrebljen je homologi niz dikiselina (oksalna, sukcinatna, adipinska), kako bi se utvrdio uticaj dužine lanca dikiselina na strukturna i primenska svojstva ovih mreža i jedna trikiselina (limunska), kako bi se ispitaio uticaj broja karboksilnih grupa umreživača. Na osnovu urađenih analiza, mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Optimum umrežavanja postignut je primenom 15% umreživača, što je procenjeno na osnovu preliminarnih rezultata bubrenja.
- FT-IR spektri potvrdili su uspešnost sinteze polimernih mreža, tako što su pokazali pik koji odgovara formiranju estarske veze, odnosno hemijskog čvora koji nastaje u reakciji karboksilne kiseline umreživača i hidroksilne grupe NaCMC.
- Rezultati bubrenja u neutralnoj sredini sprovedeni za polimerne mreže sintetisane primenom 15% različitih umreživača pokazali su da najbolja svojstva bubrenja poseduje polimerna mreža sintetisana primenom limunske kiseline, stoga je dalja modifikacija išla u smeru formiranja serije poluprožimajućih mreža primenom 15% ovoga umreživača. Poluprožimajuće mreže sa različitim odnosom akrilamida i akrilne kiseline u linearnom kopolimeru pokazuju drugačiju kinetiku bubrenja od monokomponentne mreže koja ulazi u njihov sastav – brže apsorbuju vodu, ali je ravnotežni stepen bubrenja niži, zbog restrikcije apsorpcije koju čini *in situ* obrazovan kopolimer.
- Rezultati određivanja frakcije gela ukazali su na veliku gustinu umreženosti postignutu primenom oksalne kiseline, te optimalnu primenom limunske kiseline. Preostala dva umreživača – sukcinatna i adipinska kiselina, na osnovu rezultata određivanja frakcije gela pokazala su manju reaktivnost.
- Analizom DSC krivih snimljenih za monokomponentne mreže potvrđena je veća reaktivnost oksalne i limunske kiseline u odnosu na sukcinatnu i adipinsku, kao i dvokomponentna struktura poluprožimajućih mreža.
- Rezultati ispitivanja flokulacionih svojstava uzoraka monokomponentnih polimernih mreža saglasni su sa rezultatima određivanja svojstava bubrenja. Potencijal primene u flokulacione svrhe pokazala je polimerna mreža sa 15% limunske kiseline. Dizajnom poluprožimajućih mreža nisu znatno unapređena flokulaciona svojstva; samo je primenom poluprožimajuće mreže sa kopolimerom 10/90 Aam/Aac postignuto smanjenje mutnoće od 48% u odnosu na *slepu probu*.

Time je stvorena teorijska platforma za sintezu efikasnog flokulanta namenjenog za prečišćavanje vode sa određenom vrstom nečistoća, izborom odgovarajućih flokulacionih parametara.

6. LITERATURA

1. Kostić A, Jovanović J, Adnadjević B, Popović A, Comparison of the swelling kinetics of a partially neutralized poly(acrylic acid) hydrogel in distilled water, *Journal of the Serbian Chemical Society* 72 (11), 2007, 1139-1153.
2. Kopecek J, Polymer chemistry: swell gels, *Nature*, 417 (6887), 2002, 388-391.
3. Mahkam M, Allahverdipoor M, Controlled release of biomolecules from pH-sensitive network polymers prepared by radiation polymerization. *Journal of Drug Targeting* 12, 2004, 151–156.
4. Xue W, Champ S, Huglin M, Network and swelling parameters of chemically crosslinked thermoreversible hydrogels, *Polymer*, 42 (8), 2001, 3665-3669.
5. Baker JP, Blanch HW, Prausnitz JM, Swelling properties of acrylamide based ampholytic hydrogels: comparison of experiment with theory, *Polymer* 36 (5), 1995, 1061-1069.
6. Ullah F, Othman MBH, Javed F, Ahmad Z, Akil, HM, Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Material Science and Engineering: C*, 57, 2015, 414–433.
7. Rintoul I, Wandrey C, Polymerization of ionic monomers in polar solvents: kinetics and mechanism of the free radical copolymerization of acrylamide/acrylic acid, *Polymer*, 46, 2005, 4525-4532.
8. Riyajan SA, Wongsu C, Yai H, Effect of natural rubber on polymer hydrogel produced from polyacrylamide and starch using the microwave method, *Elastomers and plastics*, 2013, 23-26.
9. Pandey M, Cairul Iqbal M, Mohd Amin MCI, Ahmad N, Abeer MM, Rapid Synthesis of Superabsorbent Smart-Swelling Bacterial Cellulose/Acrylamide-Based Hydrogels for Drug Delivery, *International Journal of Polymer Science*, 2013, doi.10.1155/2013/905471.
10. Cheng Z, Li J, Yan J, Kang L, Ru X, Liu M, Synthesis and properties of a novel superabsorbent polymer composite from microwave irradiated waste material cultured *Auricularia auricula* and poly (acrylic acid – co - acrylamide), *Journal of Applied Polymer Science*, 130 (5), 2013, 3674-3681.

11. Ramakrishna P, Madhusudana Rao K, Sekharnath KV, Kumarbabu P, Veerapraphap S, Chowdoji Rao K, Subha MSC, Synthesis and characterization of Interpenetrating polymer network microspheres of acryl amide grafted Carboxymethylcellulose and Sodium alginate for controlled release of Triprolidine hydrochloride monohydrate, *Journal of Applied Pharmaceutical Science* 3 (3), 2013, 101-108.
12. Kokufuta E, Polyelectrolyte gel transitions: experimental aspects of charge inhomogeneity in the swelling and segmental attractions in the shrinking, *Langmuir* 21 (22), 2005, 10004–10015.
13. Fernandez-Nieves A, Fernandez-Barbero A and de las Nieves F J 2001 Salt effects over the swelling of ionized mesoscopic gels, *The Journal of Chemical Physics*, 115 (16), 2001, 7644-7649.
14. Manning GS, Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. Colligative properties, *The Journal of Chemical Physics*, 51, 1969, 924–933.
15. Muthukumar M, Theory of counter-ion condensation on flexible polyelectrolytes: Adsorption mechanism, *The Journal of Chemical Physics*, 120 (19), 2004, 9343–9350.
16. Peppas NA, Bures P, Leobandung W, Ichikawa H, Hydrogels in pharmaceutical formulations, *The European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50 (1), 2000, 27–46
17. Takashima Y, Hatanaka S, Otsubo M, Nakahata M, Kakuta T, Hashidzume A, Yamaguchi H, Harada A, Expansion–contraction of photoresponsive artificial muscle regulated by host–guest interactions, *Nature Communications*, 3, 2012, DOI: 10.1038/ncomms2280.
18. Xiao YY, Going XL, Kang Y, Jiang ZC, Zhang S, Li BJ, Light-, pH- and thermal-responsive hydrogels with the triple-shape memory effect, *Chemical Communications*, 2013, DOI: 10.1039/x0xx00000x.
19. Suzuki A, Tanaka T, Phase transition in polymer gels, induced by visible light, *Nature*, 346, 1990, 345–347.
20. Tanaka T, Nishio I, Sun ST, Ueno-Nishio S, Collapse of gels in an electric field, *Science*, 218, 1982, 467–469.

21. Gong JP, Nitta T, Osada Y, Electrokinetic modeling of the responsive hydrogel, *Nature* 399, 1999, 766–769.
22. Shiga T, Hirose Y, Okada A, Kurauchi T, Electric field associated deformation of polyelectrolyte gel near a phase, coltransition point, *Journal of Applied Polymer Science*, 46, 1992, 635–640.
23. Sawahata K, Hara M, Yasunaga H, Osada Y, Electrically controlled drug delivery system using polyelectrolyte gels, *Journal of Controlled Release* 14, 1990, 253–262.
24. Zhong X, Wang YX, Wang SC, Pressure dependence of the volume phase-transition of temperature-sensitive gels, *Chemical Engineering Science*, 51, 1996, 3235–3239.
25. Craciun G, Ighigeanu D, Manaila E, Stelescu MD, Synthesis and Characterization of Poly(Acrylamide-Co-Acrylic Acid) Flocculant Obtained by Electron Beam Irradiation, *Materials Research*, 18 (5), 2015, 984-993.
26. Qiu Y, Park K, Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews* 53, 2001, 321–339.
27. Grodzinsky AJ, Grimshaw PE, In: I. Kost (Ed.), *Pulsed and Self-Regulated Drug Delivery* (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990) 47.
28. Mutar MA, Kmal RK, Preparation of copolymer of acrylamide and acrylic acid and its application for slow release sodium nitrate fertilizer, 2012, 71-83. DOI: 10.13140/RG.2.2.26409.44647.
29. Tomar RS, Gupta I, Singhal, Nagpal A K. Synthesis of Poly (Acrylamide-co-Acrylic Acid) based Superabsorbent Hydrogels: Study of Network Parameters and Swelling Behaviour. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46 (5), 2007, 481–488.
30. Mittal H, Singh Kaith B, Jindal R, Synthesis, characterization and swelling behaviour of poly(acrylamide-comethacrylic acid) grafted gum ghatti based superabsorbent hydrogelsm, *Advances in Applied Science Research*, 1 (3), 2010, 56-66.
31. Leonardis M, Palange A, Dornelles RF, Hund F, Use of cross-linked carboxymethyl cellulose for soft-tissue augmentation: preliminary clinical studies, *Clinical Interventions in Aging*, 9 (5), 2010, 317-322.

32. Mali KK, Dhawalel SC, Dias RJ, Dhane NS, Ghorpade VS, Citric Acid Crosslinked Carboxymethyl Cellulose-based Composite Hydrogel Films for Drug Delivery, *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 80 (4), 2018, 657-667.
33. Li J, Fang L, Tait WR, Sun L, Zhao L, Qian L, Preparation of conductive composite hydrogels from carboxymethyl cellulose and polyaniline with a nontoxic crosslinking agent, *RSC Advances*, 7, 2017, 54823–54828.
34. Bozaci E, Akar E, Ozdogan E, Demir A, Altinisik A, Seki Y, Application of carboxymethylcellulose hydrogel based silver nanocomposites on cotton fabrics for antibacterial property, *Carbohydrate Polymers*, 134, 2015, 128-135.
35. Buhus G, Popa M, Peptu C, Desbrieres J, Hydrogels based on carboxymethylcellulose and poly(vinyl alcohol) for controlled loading and release of chloramphenicol, *Journal of Optoelectronics and Advanced materials*, 9(11), 2007, 3445 – 3453.
36. Bajpai AK, Mishra A, Ionizable Interpenetrating Polymer Networks of Carboxymethyl Cellulose and Polyacrylic Acid: Evaluation of Water Uptake, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 2004, 2054 –2065.
37. Capanema NSV, Mansura AAP, de Jesusa AC, Carvalho SM, de Oliveirab LC, Mansur HS, Superabsorbent crosslinked carboxymethyl cellulose-PEG hydrogels for potential wound dressing applications, *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 2018, 1218–1234.
38. Kappe CO, Controlled microwave heating in modern organic synthesis, *A Journal of German Chemical Society: Angewandte Chemie*, 43, 2004, 6250-6284.
39. Kono H, Onishi K, Nakamura T, Characterization and bisphenol Adsorption capacity of β -cyclodextrin-carboxymethylcellulose-based hydro-gels, *Carbohydrate Polymers*, 98, 2013, 784–792.
40. Fekete T, Borsa J, Takács E, Wojnárovits L, Synthesis of carboxymethylcellulose/starch superabsorbent hydrogels by gamma-irradiation, *Chemistry Central Journal*, 11 (46), 2017, DOI: 10.1186/s13065-017-0273-5.
41. Wang W, Wang Q, Wang A, pH-Responsive Carboxymethylcellulose-g-Poly(sodium acrylate)/Polyvinylpyrrolidone Semi-IPN Hydrogels with Enhanced Responsive and Swelling Properties, *Macromolecular Research*, 19 (11), 2011, 57-65.

42. Whittaker AK, The Structure of Polymer Networks, Webb GA (ed.), Modern Magnetic Resonance, Dordrecht, Netherlands: Springer, 2006, 583–589.
43. Hild G, Model networks based on ‘endlinking’ processes: synthesis, structure and properties, Progress in Polymer Science, 23, 1998, 1019 -1149.
44. Akagi Y, Katashima T, Katsumoto Y, Fujii K, Matsunaga T, Chung UI, Shibayama M, Sakai T, Examination of the Theories of Rubber Elasticity Using an Ideal Polymer Network, Macromolecules, 44, 2011, 5817 -5821.
45. Matsunaga T, Sakai T, Akagi Y, Chung UI, Shibayama M, SANS and SLS Studies on Tetra-Arm PEG Gels in As-Prepared and Swollen States, Macromolecules, 42, 2009, 6245 - 6252.
46. Sakai T, Akagi Y, Kondo S, Chung U, Experimental verification of fracture mechanism for polymer gels with controlled network structure, Soft Matter, 10, 2014, 6658 -6665.
47. Parada GA, Zhao X, Ideal reversible polymer networks, Soft Matter, 14 (25), 2018, 5186-5196.
48. Hoffman AS, Intelligent polymers. In: K. Park, Editor, Controlled Drug Delivery, American Chemical Society, Washington, DC, 1997.
49. Mahinroosta M, Farsangi ZJ, Allahverdi A, Shakoori Z, Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications, Materials Today Chemistry, 8, 2018, 42-55.
50. Zhao W, Jin X, Cong Y, Liu Y, Fu J, Degradable natural polymer hydrogels for articular cartilage tissue engineering, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 88 (3), 2013, 327–39.
51. Bale S, Banks V, Haglestein S, Harding KG, A comparison of two amorphous hydrogels in the debridement of pressure sores, Journal of Wound Care, 7 (2), 1998, 65-68.
52. Kurt B, Gulyuz U, Demir DD, Okay O, High-strength semi-crystalline hydrogels with self-healing and shape memory functions, European Polymer Journal, 81, 2016, 12–23.

53. Díez-Peña E, Frutos P, Frutos G, Quijada-Garrido I, Barrales-Rienda JM, The influence of the copolymer composition on the diltiazem hydrochloride release from a series of pH-sensitive poly [(N-isopropylacrylamide)-co-methacrylic acid] hydrogels, *AAPS PharmSciTech*, 5, 2004, 69–76.
54. Chen J, Zhao Y. Relation between water absorbency and reaction conditions in aqueous solution polymerization of polyacrylate superabsorbent polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 75, 2000, 808–814.
55. Takashi L, Hatsumi T, Makoto M, Takashi I, Takehiko G, Shuji S, Synthesis of porous poly(N-isopropylacrylamide) gel beads by sedimentation polymerization and their morphology, *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (2), 2007, 842-850.
56. Yang L, Chu JS, Fix JA, Colon-specific drug delivery: new approaches and in vitro/in vivo evaluation, *International Journal of Pharmaceutics*, 235, 2002, 1–15.
57. Maolin Z, Jun L, Min Y, Hongfei H. The swelling behaviour of radiation prepared semi-interpenetrating polymer networks composed of polyNIPAAm and hydrophilic polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 58, 2000, 397–400.
58. Kausar A, Polyurethane/Epoxy Interpenetrating Polymer Network, Chapter 1, <http://dx.doi.org/10.5772/67678>, INTECH, 2017.
59. Peppas NA, Bures P, Leobandung W, Ichikawa H, Hydrogels in pharmaceutical formulations, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50, 2000, 27-46.
60. Chirani N, Yahia LH, Gritsch L, Motta FL, Chirani S, Fare S, History and applications of hydrogels, *Journal of Biomedical Sciences*, 4:2, 2015. doi:10.4172/2254-609X.100013.
61. Ghobril M, Grinstaff W, The chemistry and engineering of polymeric hydrogel adhesives for wound closure: a tutorial, *Chemical Society Reviews*, 44, 2015, 1820-1835.
62. Becerra-Bracamontes F, Sanchez-Díaz J C, Gonzalez-Alvarez A, Ortega-Gudin P, Michel-Valdivia E, Martinez-Ruvalcaba A, Design of a Drug Delivery System Based on Poly(acrylamide-co-acrylic acid)/Chitosan Nanostructured Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 2007, 3939–3944.
63. Turan E, Caykara T, Swelling and network parameters of pH-sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 2007, 2000-2007.

64. Kalaleh H, Tally M, Atassi Y, Preparation of poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent copolymer via alkaline hydrolysis of acrylamide using microwave irradiation, <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1502/1502.03639.pdf>.
65. Kappe CO, Controlled microwave heating in modern organic synthesis, *A Journal of German Chemical Society: Angewandte Chemie*, 43, 2004, 6250-6284.
66. Nikolic Lj, Ristić I, Adnadjevic B, Nikolic V, Jovanovic J, Stankovic M, Novel Microwave-Assisted Synthesis of Poly(D,L-lactide): The Influence of Monomer/Initiator Molar Ratio on the Product Properties, *Sensors*, 10 (5), 2010, 5063–5073.
67. Fei B, Wach RA, Mitomo H, Yoshii F, Kume T, Hydrogel of Biodegradable Cellulose Derivatives. I. Radiation-Induced Crosslinking of CMC, *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 2000, 278–283.
68. Kageyama T, Osaki T, Enomoto J, Myasnikova D, Nittami T, Hozumi T, Ito T, Fukuda J, In Situ Cross-Linkable Gelatin-CMC Hydrogels Designed for Rapid Engineering of Perfusible Vasculatures, *ACS Biomaterials Science and Engineering*, 2, 2016, 1059–1066.
69. Myung D, Waters D, Wiseman M, Duhamel PE, Noolandi J, Ta CN, Frank CW, Progress in the development of interpenetrating polymer network hydrogels, *Polymers for Advanced Technologies*, 19 (6), 2008, 647-657.
70. Wang JJ, Liu F, Enhanced adsorption of heavy metal ions onto simultaneous interpenetrating polymer network hydrogels synthesized by UV irradiation *Polymer Bulletin*, 70, 2013, 1415-1430.
71. Sperling LH, Interpenetrating polymer networks: an overview D. Klempner, L.H. Sperling, L.A. Utracki(Eds.), *Interpenetrating Polymer Networks*, American Chemical Society, Washington, 1994, pp. 3-38
72. Yin L, Fei L, Cui F, Tang C, Yin C, Synthesis, characterization, mechanical properties and biocompatibility of interpenetrating polymer network-superporous hydrogel containing sodium alginate, *Polymer International*, 56, 2007, 1563-1571.
73. Chang C, Duan B, Cai J, Zhang L, Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery, *European Polymer Journal*, 46, 2010, 92–100.

74. Yang S, Fu S, Liu H, Zhou Y, Li X, Hydrogel beads, based on car-boxymethyl cellulose for removal heavy metal ions, *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 2011, 1204–1210.
75. Wester PW, van der Heijden CW, Bisschop GJ, van Esch GJ, Car-cinogenicity study with epichlorohydrin (CEP) by gavage in rats, *Toxicology*, 36, 1985, 325–339.
76. Kono H, Onishi K, Nakamura T, Characterization and bisphenol A adsorption capacity of -cyclodextrin-carboxymethylcellulose-based hydro-gels, *Carbohydrate Polymers*, 98, 2013, 784–792.
77. Kono H, Characterization and properties of carboxymethyl cellulose hydrogels crosslinked by polyethylene glycol, *Carbohydrate Polymers*, 106, 2014, 84–93.
78. Leonardis M, Palange A, Dornelles RF, Hund F, Use of cross-linked carboxymethyl cellulose for soft-tissue augmentation: preliminary clinical studies, *Clinical Interventions in Aging*, 5, 2010, 317–322.
79. Bozaci E, Akar E, Ozdogan E, Demir A, Altinisik A, Seki Y, Application of carboxymethylcellulose hydrogel based silver nanocomposites on cotton fabrics for antibacterial property, *Carbohydrate Polymers*, 134, 2015, 128-135.
80. Capanema NSV, Mansur AAP, de Jesus AC, Carvalho SM, de Oliveira LC, Mansur HS, Superabsorbent crosslinked carboxymethyl cellulose-PEG hydrogels for potential wound dressing applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 2017, 1218–1234.
81. Mali KK, Dhawale SC, Dias RJ, Dhane NS, Ghorpade VS, Citric Acid Crosslinked Carboxymethyl Cellulose-based Composite Hydrogel Films for Drug Delivery, *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 80 (4), 2018, 657-667.
82. Demitri C, Del Sole R, Scalera F, Sannino A, Vasapollo G, Maffezzoli A, Ambrosio L, Nicolais L, Novel Superabsorbent Cellulose-Based Hydrogels Crosslinked with Citric Acid, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 2008, 2453–2460.
83. Capitani D, Del Nobile MA, Mensitieri G, Sannino A, Segre AL, ¹³C solid-state NMR determination of crosslinking degree in super absorbing cellulose-based networks, *Macromolecules*, 33 (2), 2000, 430-437.

84. Sultana S, Rabiul Islama M, Haque ME, Hydrogels of carboxymethyl cellulose crosslinked with irradiation at dilute and paste-like condition, *International Journal of Chemical Science*, 10 (2), 2012, 713-718.
85. Buhus G, Popa M, Peptu C, Desbrieres J, Hydrogels based on carboxymethylcellulose and poly(vinyl alcohol) for controlled loading and release of chloramphenicol, *Journal of Optoelectronics and Advanced materials*, 9 (11), 2007, 3445 – 3453.
86. Bajpai AK, Mishra A, Ionizable Interpenetrating Polymer Networks of Carboxymethyl Cellulose and Polyacrylic Acid: Evaluation of Water Uptake, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 2004, 2054 –2065.
87. Capanema NSV, Mansura AAP, de Jesusa AC, Carvalhoa SM, de Oliveirab LC, Mansur HS, Superabsorbent crosslinked carboxymethyl cellulose-PEG hydrogels for potential wound dressing applications, *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 2018, 1218–1234.
88. Li J, Fang L, Tait WR, Sun L, Zhao L, Qian L, Preparation of conductive composite hydrogels from carboxymethyl cellulose and polyaniline with a nontoxic crosslinking agent, *RSC Advances*, 7, 2017, 54823–54828.
89. Fekete T, Borsa J, Takács E, Wojnárovits L, Synthesis of carboxymethylcellulose/starch superabsorbent hydrogels by gamma-irradiation, *Chemistry Central Journal*, 11 (46), 2017, DOI: 10.1186/s13065-017-0273-5.
90. Wang W, Wang Q, Wang A, pH-Responsive Carboxymethylcellulose-g-Poly(sodium acrylate)/Polyvinylpyrrolidone Semi-IPN Hydrogels with Enhanced Responsive and Swelling Properties, *Macromolecular Research*, 19(11), 2011, 57-65.
91. Reeves R, Ribeiro A, Lombardo L, Boyer R, Leach JB, Synthesis and Characterization of Carboxymethylcellulose-Methacrylate Hydrogel Cell Scaffolds, *Polymers*, 2(3), 2010, 252–264.
92. Yadollahi M, Gholamali I, Namazi H, Aghazadeh M, Synthesis and characterization of antibacterial carboxymethylcellulose/ CuO bio-nanocomposite hydrogels, *International Journal of Biological Macromolecules*, 73, 2014, 109-114.

93. Hashem M, Sharaf S, Abd El-Hady MM, Hebeish A, Synthesis and characterization of novel carboxymethylcellulose hydrogels and carboxymethylcellulose-hydrogel-ZnO-nanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 95, 2013, 421–427.
94. Peng N, Hu D, Zeng J, Li Y, Liang L, Chang C, Superabsorbent Cellulose–Clay Nanocomposite Hydrogels for Highly Efficient Removal of Dye in Water, *ACS Sustainable Chemical Engineering*, 4, 2016, 7217–7224.
95. Ali ZM, Mughal MA, Laghari AJ, Ansari AK, Saleem H, Polymeric Cellulose Derivative: Carboxymethyl-Cellulose as useful Organic Flocculant against Industrial Waste Waters, *International Journal of Advancements in Research & Technology*, 2 (8), 2013, 14-20.
96. Bratby J, Testing and control of coagulation and flocculation, in *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*, chapter 8, pp. 279–290, IWA, London, UK, 2006.
97. Xie C, Feng Y, Cao W, Teng H, Li J, Lu Z, Novel biodegradable flocculating agents prepared by grafting polyacrylamide to konjac, *Journal of Applied Polymer Science*, 111 (5), 2009, 2527–2536.
98. Singh RP, Pal S, Mal D, A high performance flocculating agent and viscosifiers based on cationic guar gum, *Macromolecular Symposia*, 242, 2006, 227–234.
99. Bolto B, Gregory J, Organic polyelectrolytes in watertreatment, *Water Research*, 41, 2007, 2301–2324.
100. Cheremisinoff NP, *Handbook of water and wastewater treatment technologies*, by Butterworth-Heinemann, United States of America, 2002.
101. Gregory J, In: Ives KJ (ed) *The scientific basis of flocculation*, Sijthoff and Noordhoff, Netherlands, 2002.
102. Rubio J, Kitchener JA, Mechanism of adsorption of poly(ethylene oxide) flocculant on silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, 57 (1), 1976, 132-142.
103. Berg JM, Claesson PM, Neuman RD, Interactions between mica surfaces in sodium polyacrylate solutions containing calcium-ions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 161 (1), 1993, 182-189.

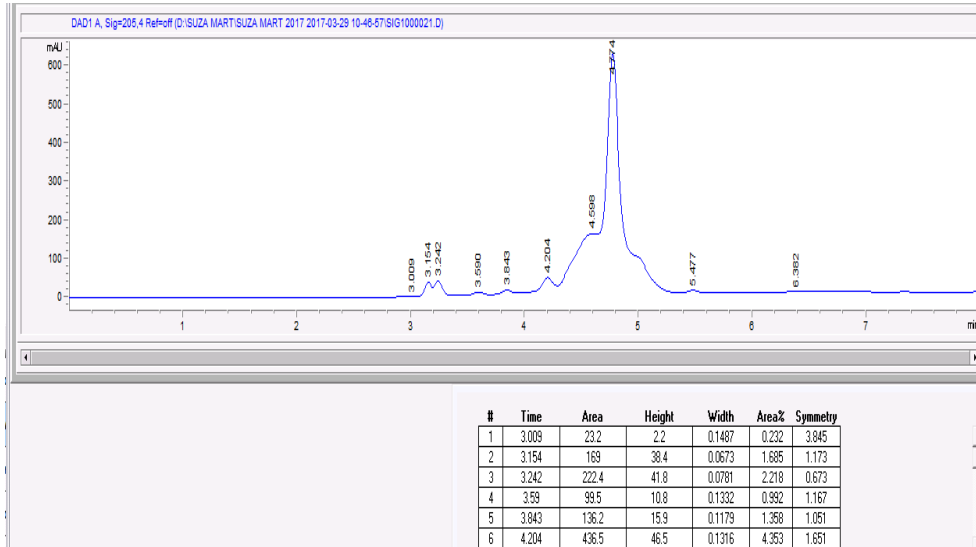
104. Mühle K, Floc stability in laminar and turbulent flow B. Dobiás (Ed.), Coagulation and Flocculation, Marcel Dekker, New York, 1993, 355-390.
105. Caskey JA, Primus RJ, The effect of anionic polyacrylamide molecular-conformation and configuration on flocculation effectiveness, Environmental Progress, 5 (2), 1986, 98-103.
106. Kleimann J, Gehin-Delval C, Auweter H, Borkovec M, Super-stoichiometric charge neutralization in particle-polyelectrolyte systems, Langmuir, 21 (8), 2005, 3688-3698.
107. Kasper DR, Theoretical and Experimental Investigation of the Flocculation of Charged Particles in Aqueous Solution by Polyelectrolytes of Opposite Charge California Institute of Technology, Pasadena, 1971.
108. Gregory J, Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers, Journal of Colloid and Interface Science, 42 (2), 1973, 448-456.
109. Yoon SY, Deng YL, Flocculation and reflocculation of clay suspension by different polymer systems under turbulent conditions, Journal of Colloid and Interface Science, 278 (1), 2004, 139-145.
110. Gumfekar SP, Rooney TR, Hutchinson RA, Soares JBP, Dewatering Oils Sands Tailings with Degradable Polymer Flocculants, ACS Applied Material & Interfaces, 9, 2017, 36290-36300.
111. Singh RP, Nayak BR, Biswal DR, Tripathy T, Banik K, Biobased polymeric flocculants for industrial effluent treatment, Material Research Innovations, 7(1), 2003, 331-340.
112. Singh RP, Advanced turbulent drag reducing and flocculating materials based on polysaccharides, Polymers and Other advanced Materials, Emerging technologies and business opportunities, (eds Prasad, P. N. , Mark, J. E., Fai, T. J.,), Plenum Press, New York, 1995, 227-249.
113. Singh, RP, Karmakar GP, Rath SK.; Karmakar NC, Pandey SR, Tripathy T, Panda J, Kannan K, Jain SK, Lan NT, Biodegradable drag reducing agents and flocculants based on polysaccharides: Materials and applications, Polym. Engineering and Science 40 (1), 2000, 46-60.

114. Osada Y, Gong YP, *Soft and Wet Materials: Polymer Gels*, *Advanced Materials*, 10(11), 1998, 827-837.
115. Ohmine I, Tanaka T, Salt effects on the phase transition of ionic gels, *Journal of Chemical Physics*, 77(11), 1982, 5725–5729.
116. Ott E, Spurlin HM, Grafflin MW, *Cellulose and Cellulose Derivatives*, part II, *High Polymers*, vol. V, Interscience publishers, New York, 1954.
117. Hoogendam CW, de Keizer A, Cohen Stuart MA, Bijsterbosch BH, Smit JAM, van Dijk JAPP, van der Horst PM, Batellaan JG, *Macromolecules*, 31, 1998, 6297-6309.
118. Morrison FA, *Understanding Rheology*, New York, NY: Oxford University Press, 2001.
119. Ferry JD, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed. New York, NY: Wiley, 1980.
120. Corona-Rivera MA, Ovando-Medina VM, Bernal-Jacome LA, Cervantes-González E, Antonio-Carmona ID, Dávila-Guzmán NE, Remazol red dye removal using poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels and water absorbency studies, *Colloid and Polymer Science*, 295 (1), 2017, 227–236.
121. Feng XD, Guo XQ, Qui KY, Study of the initiation mechanism of the vinyl polymerization with the system persulfate/N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, *Macromolecular Chemistry and Physics* 189 (1), 1988, 77-83.
122. Sepulveda P, Binner JGP, Persulfate–Amine Initiation Systems for Gel casting of Ceramic Foams, *Chemistry of materials*, 13 (11), 2001, 4065-4070.
123. Tanaka T, *Gels*, *Scientific American*, 244 (1), 1981, 124 – 138.
124. Timmel CR, Hore PJ, Oscillating magnetic field effects on the yields of radical pair reactions, *Chemical Physics Letters*, 257 (3), 1996, 401-408.
125. Sinnwell S, Ritter H, *Recent Advances in Microwave-Assisted Polymer Synthesis*, *Australian Journal of Chemistry*, 60, 2007, 729–743.
126. Gabriel C, Gabriel S, Grant EH, Halstead BS, Mingos DMP, Dielectric parameters relevant to microwave heating, *Chemical Society Reviews*, 27, 1998, 213 – 223.
127. Baghurst DR, Mingos DMP, Superheating effects associated with microwave dielectric heating, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 9, 1992, 674-677.

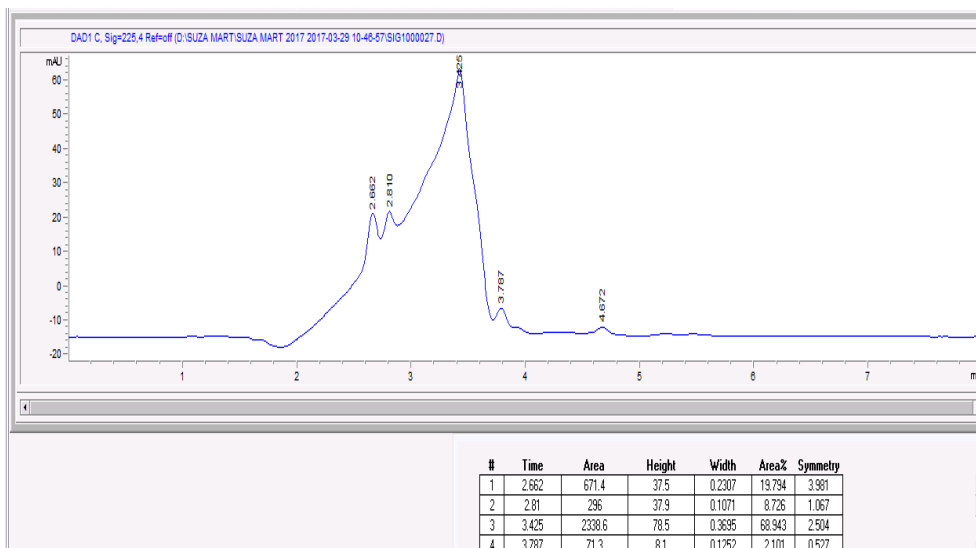
128. Larhed M, Hallberg A, Microwave-Promoted Palladium-Catalyzed Coupling Reactions, *The Journal of Organic Chemistry*, 61 (26), 1996, 9582-9584.
129. Hajek M, *Microwaves in Organic Synthesis* (Ed.: A. Loupy), Wiley-VCH, Weinheim, 2002, 345 – 378.
130. Perreux L, Loupy A, A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium and mechanistic considerations, *Tetrahedron*, 57, 2001, 9199 – 9223.
131. Braun D, Cherdrón H, Ritter H, *Polymer Synthesis: Theory and Practice, Fundamentals, Methods, Experiments*, 3rd ed. Springer Verlag, Berlin, 2001.
132. Kolthoff IM, Miller IK, The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium, *The Journal of American Chemical Society*, 73 (7), 1951, 3055–3059.
133. Ganji F, Vasheghani-Farahani S, Vasheghani-Farahani E, Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review, *Iranian Journal of Polymer* 19 (5), 2010, 375-398.
134. Rossi G, Mazich KA, Kinetics of swelling for a cross-linked elastomer or gel in the presence of a good solvent, *Physical Review A*, 44, 1991, 4793-4796.
135. Lee E, Kim B, Preparation and characterization of pH-sensitive hydrogel microparticles as a biological on–off switch, *Polymer Bulletin*, 67 (1), 2011, 67-76.
136. Schroder U P, Opperman W (1996), Properties of polyelectrolyte gels. In: Cohen JP (ed) *The Physical Properties of Polymeric Gels*, Wiley, New York, pp. 19–38.
137. Wu C, Wang D, Wu H, Dan Y, Synthesis and characterization of macroporous sodium alginate-g-poly(AA-co-DMAPMA) hydrogel, *Polymer Bulletin*, 73 (12), 2016, 3255–3269.
138. Ohmine I, Tanaka T, Salt effects on the phase transition of ionic gels, *The Journal of Chemical Physics*, 77, 1992, 5725–5729.
139. Hwang CM, Sant S, Masaeli M, Kachouie NN, Zamanian B, Lee SH, Khademhosseini, A Fabrication of three-dimensional porous cell-laden hydrogel for tissue engineering. *Biofabrication* 2, 2010, 1–12 doi: 10.1088/1758-5082/2/3/035003.

140. Erceg T, Cakić S, Cvetinov M, Dapčević-Hadnađev T, Budinski-Simendić J, Ristić I, The properties of conventionally and microwave synthesized poly (acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels, *Polymer Bulletin*, DOI: 10.1007/s00289-019-02840-w.
141. Cha C, Kim ES, Kim IW, Kong HJ, Integrative design of a poly(ethylene glycol)-poly(propylene glycol)-alginate hydrogel to control three dimensional biomineralization, *Biomaterials*, 32, 2011, 2695–2703.
142. Olad A, Gharekhani H, Mirmohseni A, Bybordi A, Synthesis, characterization, and fertilizer release study of the salt and pH-sensitive NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/ RHA superabsorbent nanocomposite, *Polymer Bulletin*, 74, 2017, 3353–3377.
143. Shieh YT, Lin PY, Chen T, Kuo SW, Temperature, pH- and CO₂-Sensitive Poly(N-isopropylacryl amide-co-acrylic acid) Copolymers with High Glass Transition Temperatures. *Polymers*, 8 (12), 2016, 434. doi:10.3390/polym8120434.
144. Thakur S, Arotiba OA, Synthesis, swelling and adsorption studies of a pH-responsive sodium alginate–poly(acrylic acid) superabsorbent hydrogel, *Polymer Bulletin*, 2018, 1–20.
145. Murthy NS, Minor H, Bednarczyk C, Structure of the Amorphous Phase in Oriented Polymers, *Macromolecules* 26 (7), 1993, 1712-1721.
146. Halasa AF, Wathen GD, Hsu W, Matrana A, Mssie JM, Relationship between Interchain Spacing of Amorphous Polymers and Blend Miscibility as Determined by Wide-Angle X-Ray Scattering, *Journal of Applied Polymer Science*, 43 (1), 1991, 183-190.
147. Taft RW, Steric Effects in Organic Chemistry, in: M.S. Newman (Ed.), Wiley, New York, 1956, pp. 556–675.
148. Fujimoto H, Mizutani Y, Endo J, Jinbu Y, *Journal of Organic Chemistry*, 54, 1989, 2568
149. Fujita T, Takayama C, Nakajima M, *Journal of Organic Chemistry*, 38 (1973) 1623.
150. Liu Y, Lotero E, Goodwin JG Jr, Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis, *Journal of Catalysis*, 243, 2006, 221–228.

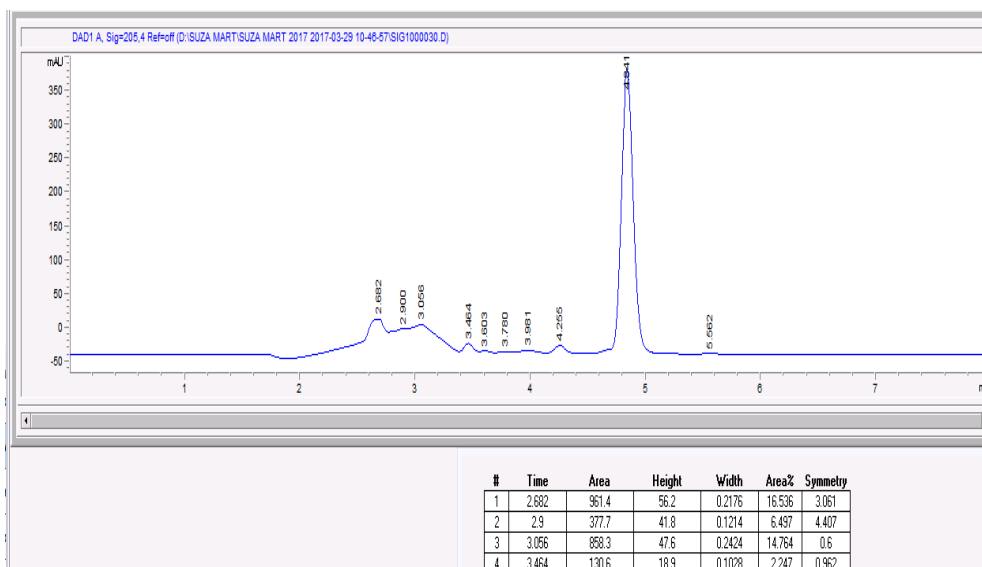
7. PRILOZI



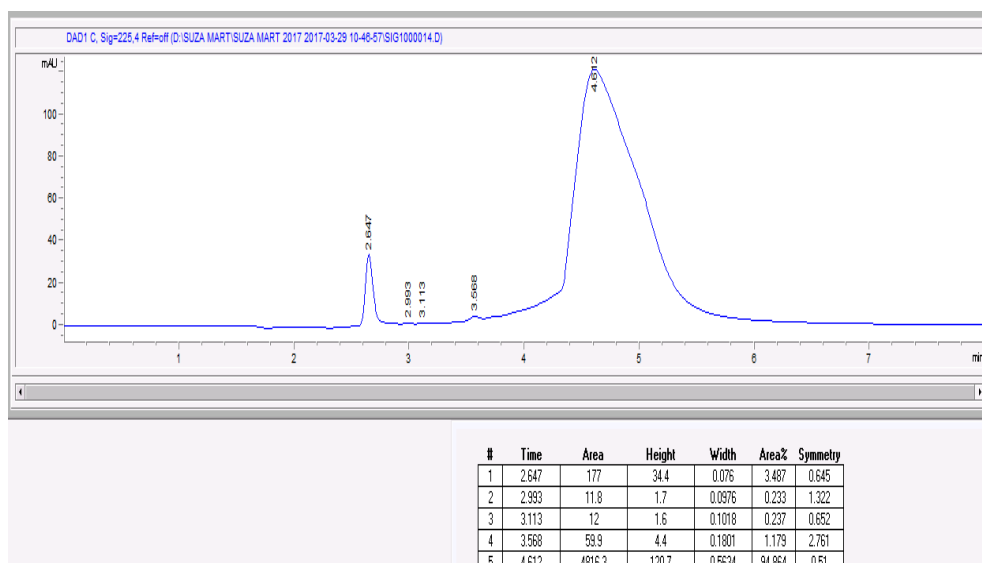
Prilog 1. HPLC hromatogram za uzorak hidrogela 100/0 Aam/Aac sintetisanog konvencionalnim zagrevanjem u vodenom rastvoru, primenom 1% MBAM.



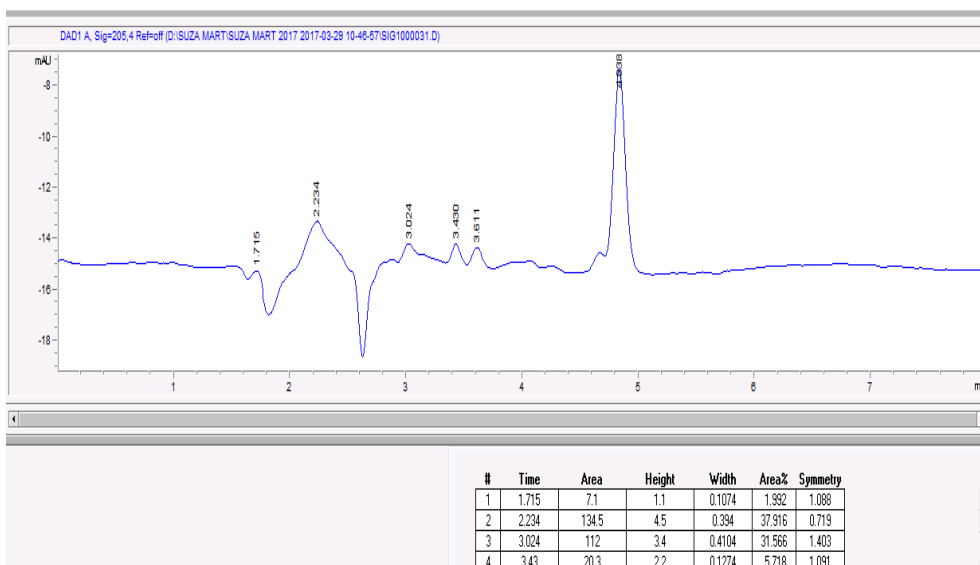
Prilog 2. HPLC hromatogram za uzorak hidrogela 80/20 Aam/Aac sintetisanog konvencionalnim zagrevanjem u vodenom rastvoru, primenom 1% MBAM.



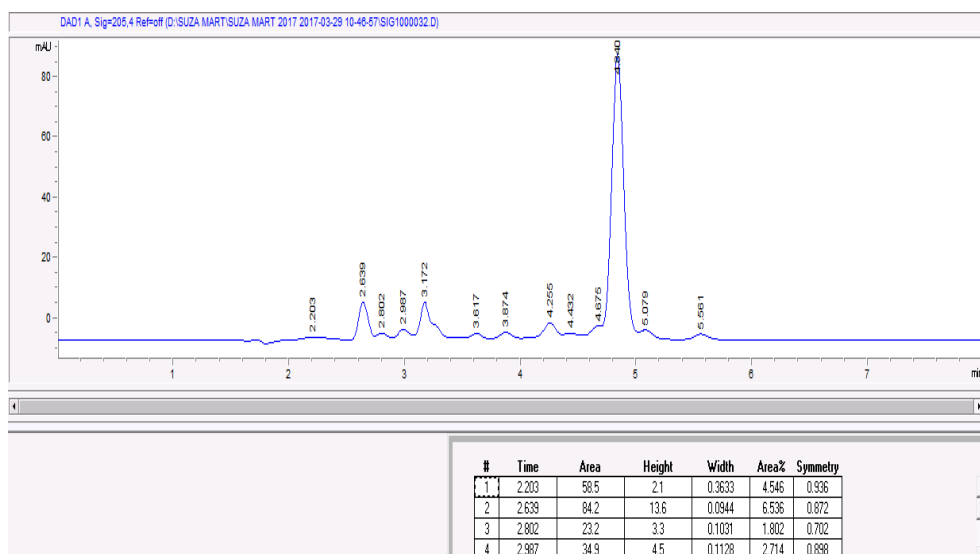
Prilog 3. HPLC hromatogram za uzorak hidrogela 50/50 Aam/Aac sintetisanog konvencionalnim zagrevanjem u vodenom rastvoru, primenom 1% MBAM.



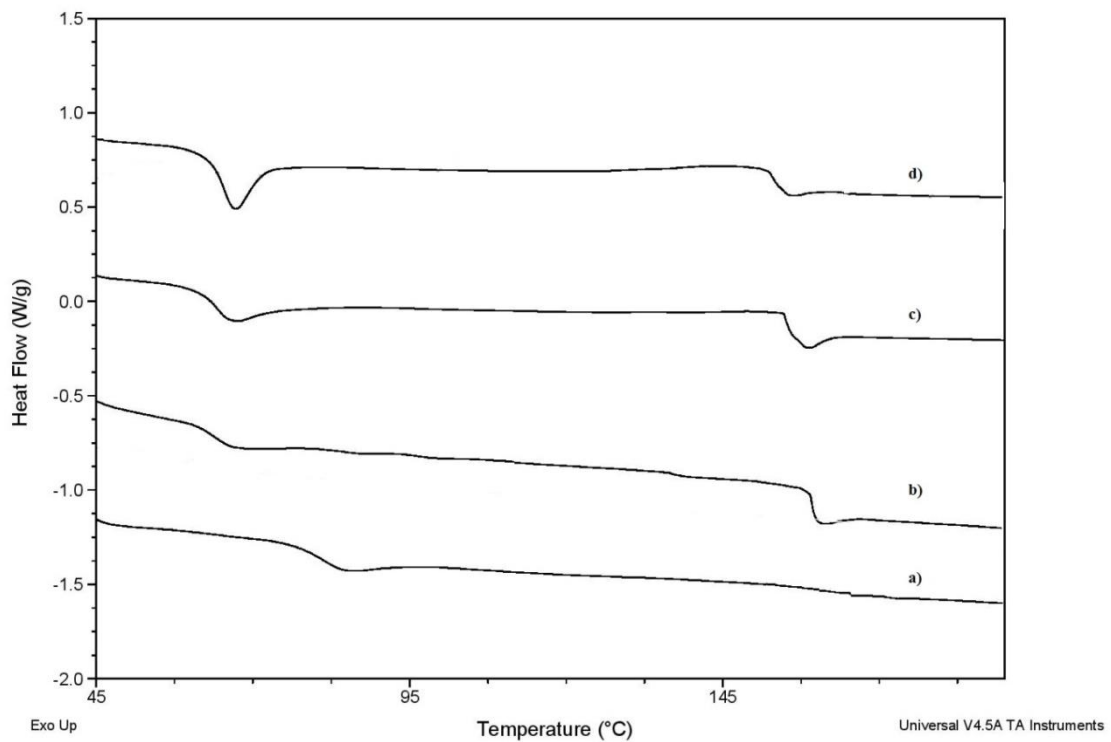
Prilog 4. HPLC hromatogram za uzorak hidrogela 10/90 Aam/Aac sintetisanog konvencionalnim zagrevanjem u vodenom rastvoru, primenom 1% MBAM.



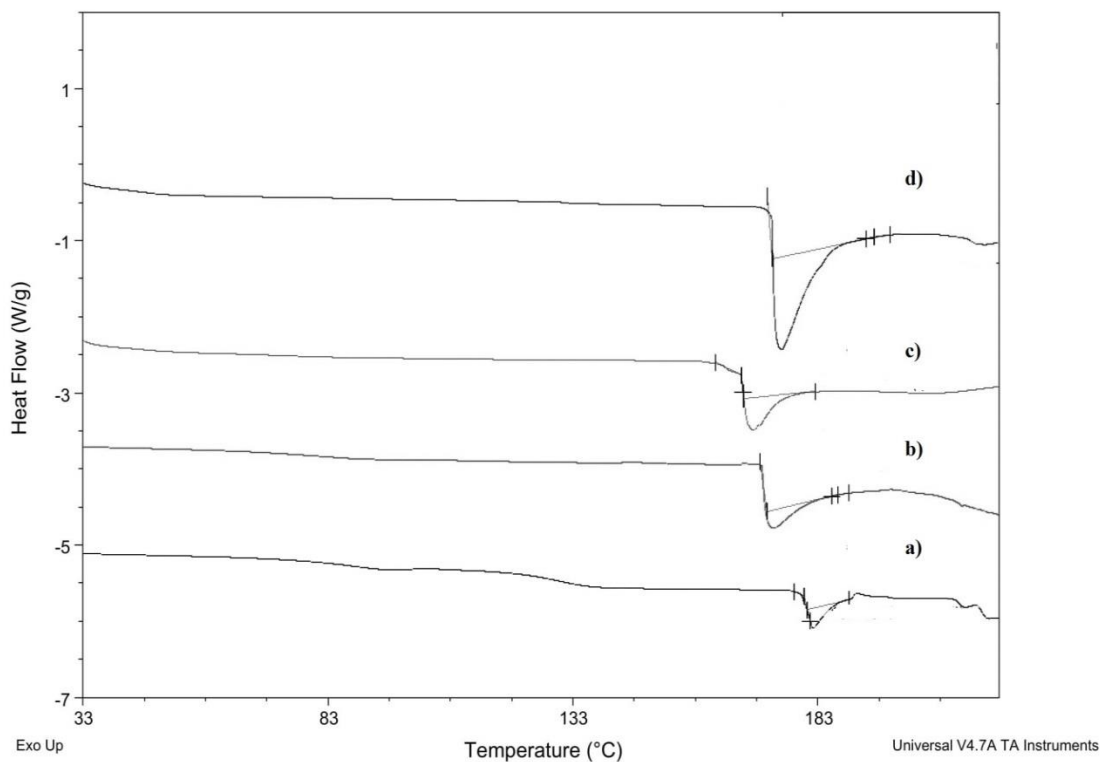
Prilog 5. HPLC hromatogram za uzorak hidrogela 50/50 Aam/Aac sintetisanog konvencionalnim zagrevanjem u vodenom rastvoru, primenom 2% MBAM.



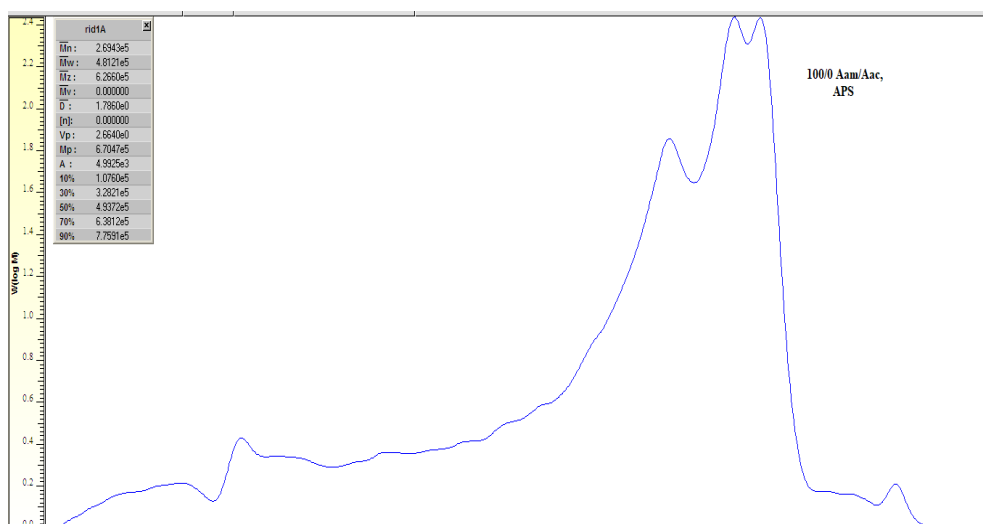
Prilog 6. HPLC hromatogram za uzorak hidrogela 50/50 Aam/Aac sintetisanog konvencionalnim zagrevanjem u vodenom rastvoru, primenom 3% MBAM.



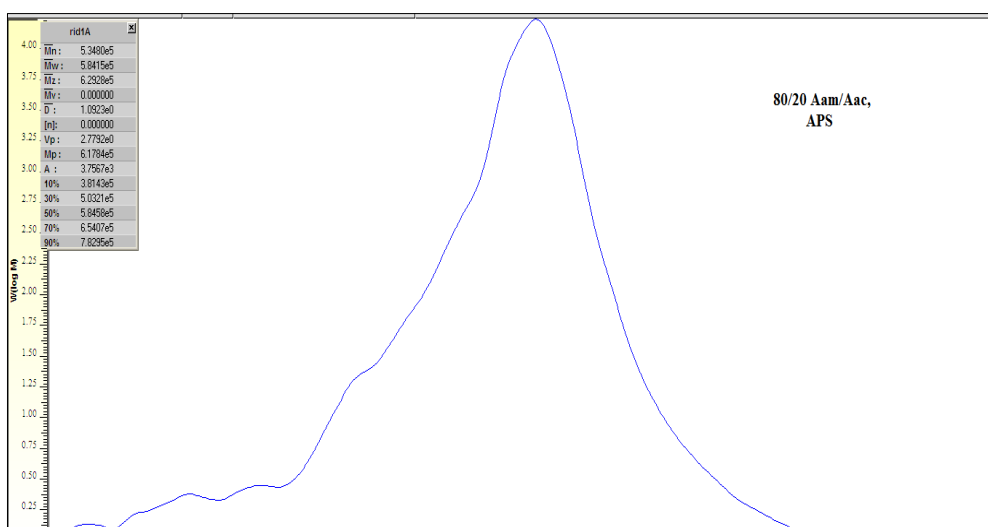
Prilog 7. DSC krive hidrogelova sintetisanih konvencionalnim zagrevanjem u vodenom rastvoru primenom 1% APS-a, sa odnosom akrilamida i akrilne kiseline: a) 100/0, b) 80/20, c) 50/50, 10/90.



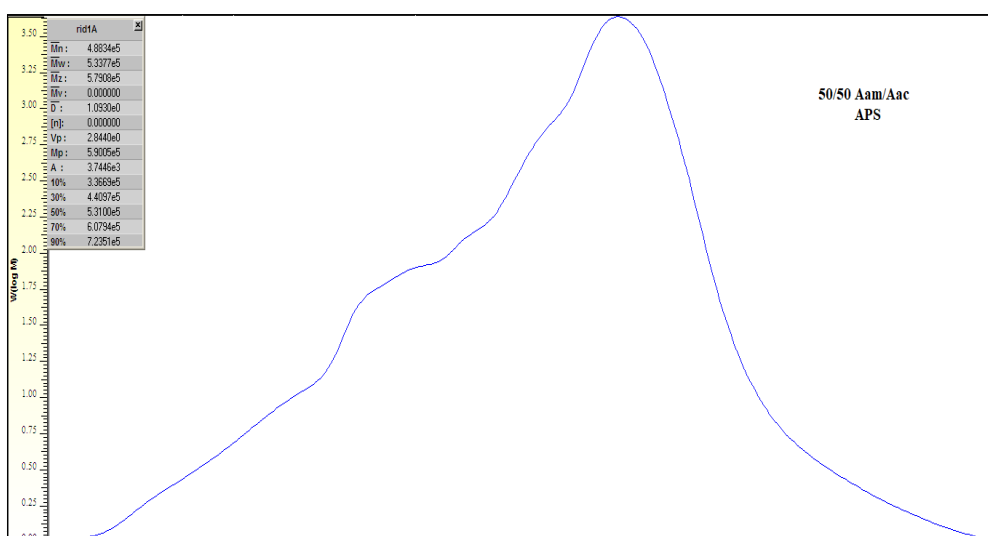
Prilog 8. DSC krive hidrogelova sintetisanih mikrotalasnim zagrevanjem primenom 1% APS-a i odnosom akrilamida i akrilne kiseline: a) 100/0, b) 80/20, c) 50/50, 10/90.



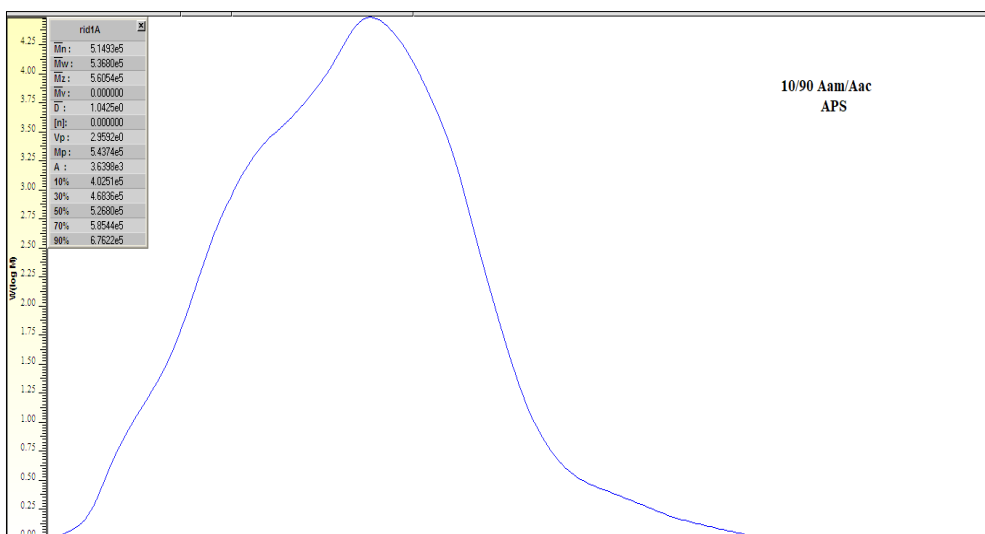
Prilog 9. GPC kriva snimljena za kopolimer sa odnosom akrilamida i akrilne kiseline 100/0, sintetisan primenom inicijatora APS-a.



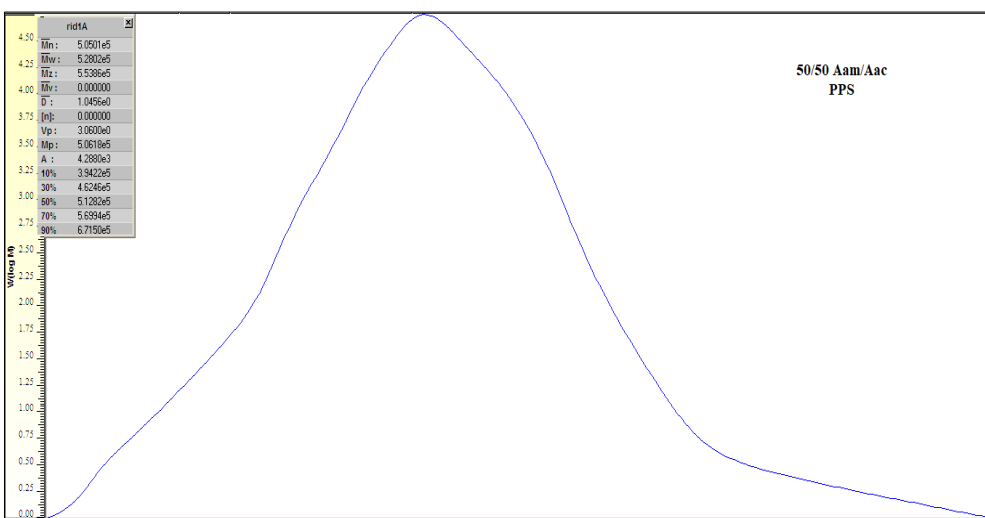
Prilog 10. GPC kriva snimljena za kopolimer sa odnosom akrilamida i akrilne kiseline 80/20, sintetisan primenom inicijatora APS-a.



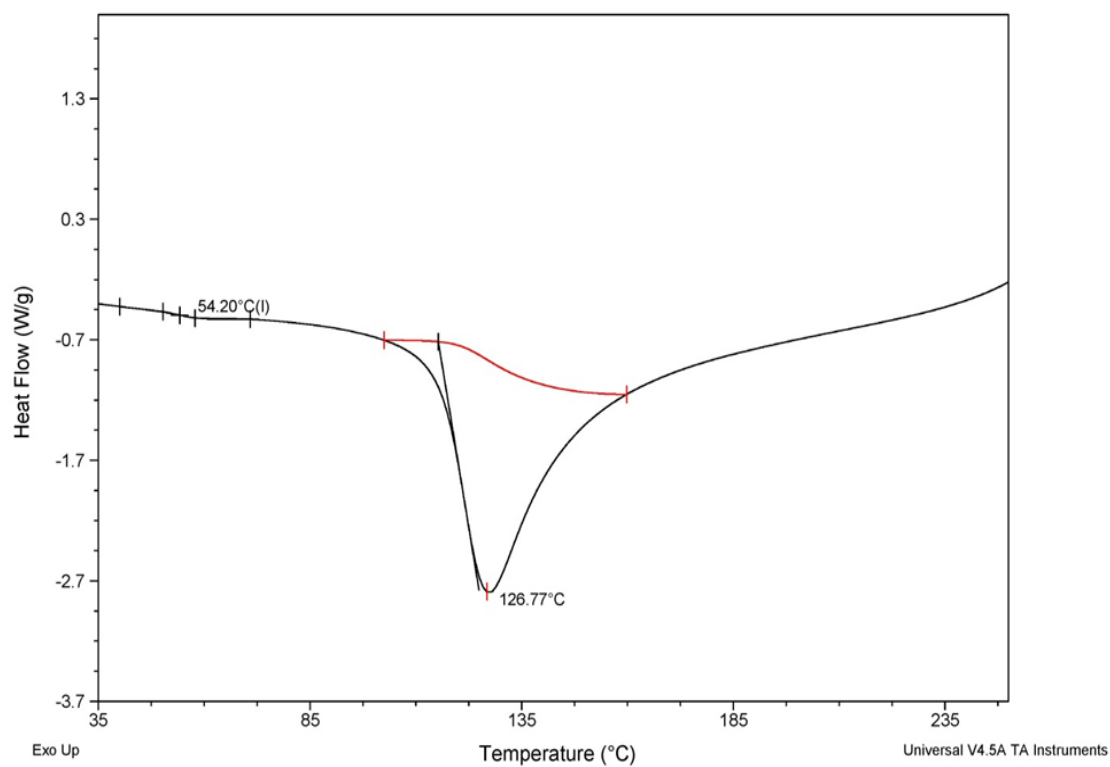
Prilog 11. GPC kriva snimljena za kopolimer sa odnosom akrilamida i akrilne kiseline 50/50, sintetisan primenom inicijatora APS-a.



Prilog 12. GPC kriva snimljena za kopolimer sa odnosom akrilamida i akrilne kiseline 10/90, sintetisan primenom inicijatora APS-a.



Prilog 13. GPC kriva snimljena za kopolimer sa odnosom akrilamida i akrilne kiseline 50/50, sintetisan primenom inicijatora PPS-a.



Prilog 14. DSC kriva čiste NaCMC.

