

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №5, 2007** Химический журнал Армении

УДК 678.02:66.095.2 + 547.398.1

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МОНОЛИТЫ
С ПОЛИМЕРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ.
МОДИФИЦИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МОНОЛИТОВ
СШИТЫМ ПОЛИАКРИЛАМИДОМ**

С. М. АЙРАПЕТЯН, А. Г. БАЛЕКАЕВ, Л. Э. ТКАЧЕНКО и Г. Г. БАЛАЯН

Научно-исследовательский институт химической технологии "Химтех", Ереван

Поступило 28 III 2007

Исследованы некоторые закономерности сополимеризации акриламида с N,N'-метилен-бисакриламидом на поверхности монолитной алюмосиликатной керамической подложки. Изучена термостабильность сополимерных покрытий, а также их растворимость в зависимости от содержания сшивающего агента в мономерной смеси. Показано, что полимеризационное модифицирование монолитной подложки сшитым полиакриламидом обеспечивает равномерное распределение полимерного покрытия по всему объему пористых монолитных носителей с сохранением их проницаемости.

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылок 11.

Ранее в работе [1] по модификации керамических монолитов полиэфиракрилатами были подробно описаны преимущества монолитных сорбентов и области их практического применения. Теоретические основы массопереноса внутри монолитных материалов представлены в работах [2, 3].

Целью настоящего исследования было изучение основных закономерностей нанесения полиакриламидных покрытий на поверхность высокопористых проницаемых керамических монолитов. Выбор полиакриламида обусловлен тем, что материалы на его основе широко используются в биохроматографии в качестве сорбентов для выделения и очистки различных биомолекул [4-6].

Экспериментальная часть

Для получения сшитых полиакриламидных покрытий в качестве сшивающего агента использовали N,N' -метилен-бисакриламид (бис-ААм), представляющий собой кристаллический порошок, как и акриламид (ААм). В качестве растворителя и реакционной среды использовали воду (в которой растворяются оба вышеуказанных сомономера), а инициатора полимеризации – персульфат калия, т. е. была использована стандартная система для гомо- и сополимеризации акриламида [7-9]. В качестве подложки использовали монолитную керамику типа А, метод получения и основные характеристики которого приведены в [1].

Полимеризационное модифицирование монолитов осуществлено следующим образом. В водном растворе, содержащем определенные количества сомономеров и инициатора полимеризации, выдерживали монолиты в течение 5 мин. Затем их переносили в герметически закрывающиеся микрореакторы для последующей сополимеризации (температура процесса – 50°C). Предварительные эксперименты показали, что для небольших цилиндрических образцов диаметром до 5 мм 5-минутная выдержка приводит к полному насыщению монолитов раствором сомономеров. Дальнейшая их выдержка в растворе не приводит к заметному изменению состава модифицированных монолитов (при прочих равных условиях сополимеризации). Концентрацию водных растворов варьировали таким образом, чтобы количество сомономеров по отношению к керамической подложке составляло от 20 до 50 масс. %. Выход сополимеров (СПЛ) определяли гравиметрически после промывки полученных модифицированных монолитов от остатков непрореагировавших мономеров этиловым спиртом в аппарате Сокслета [7]. Данная методика основана на том, что, в отличие от полиакриламида, вышеуказанные мономеры растворимы в спирте. Для определения растворимости сополимерного покрытия (по аналогичной методике с применением воды в качестве растворителя) использовали уже промытые спиртом образцы модифицированных монолитов.

ИК спектры сняты на спектрометре "FTIR Avatar Nicolet". СЭМ снимки получены на сканирующем электронном микроскопе "TESCAN 3115". Термогравиметрический анализ проведен на дериватографе "Q 1500 MOM" при скорости нагревания 5 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Поскольку состав модифицированных монолитов зависит в основном от начальной концентрации мономеров, конверсии процесса и количества образующейся золь-фракции сополимеров, представлялось целесообразным изучение влияния указанных факторов на процесс сополимеризации ААм с бис-ААм на поверхности монолитной керамической подложки и свойства образовавшихся полимерных покрытий.

Результаты изучения растворимости полимерных покрытий (нанесенных на поверхность керамики) в зависимости от содержания бисакриламида в мономерной смеси представлены на рис. 1.

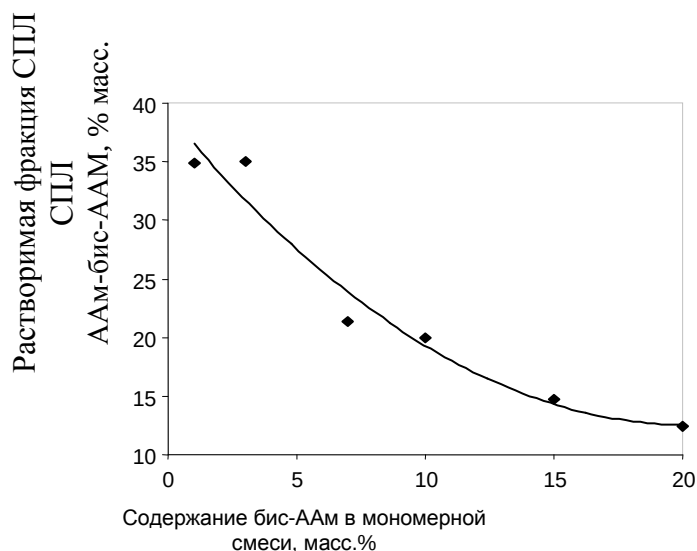


Рис. 1. Зависимость растворимости сополимера ААм-бис-ААм на поверхности керамики от содержания сшивающего агента в мономерной смеси. [ААм] – 0,94 *моль/л*; [K₂S₂O₈] – 1,0·10⁻² *моль/л*; Температура сополимеризации – 50°C; время сополимеризации – 5 ч. Содержание сополимера в модифицированной керамике – 24-31 масс. %

Как следует из рис. 1, при увеличении содержания бис-ААм в мономерной смеси от 1 до 20 масс. % растворимая часть сополимера уменьшается от 35,0 до 12,4 масс. %, причем при повышенных содержаниях сшивающего агента (15 и 20 масс. %) наблюдается тенденция к закреплению кривой растворимости. Отсюда следует, что для получения полностью нерастворимого сополимера требуются достаточно высокие концентрации бисакриламида в мономерной смеси. Однако при этом могут образоваться слишком хрупкие полимерные покрытия.

Конверсия сополимеризации также зависит от исходного соотношения ААм и бис-ААм. На рис. 2 представлена зависимость выхода сополимера от содержания бис-ААм в мономерной смеси за определенный промежуток времени. Из рис. 2 следует, что с увеличением содержания бис-ААм в мономерной смеси выход сополимера (степень превращения сомономеров) за определенный промежуток времени несколько уменьшается. Уменьшение скорости процесса сополимеризации акриламида с различными сшивающими агентами, включая N,N'-метилден-бисакриламид, с увеличением концентрации последних было отмечено также в работе [10]. По всей вероятности, это обусловлено особенностями пространственных структур образующихся густо сшитых полиакриламидных гелей и соответственно высокой вязкостью реакционной системы.

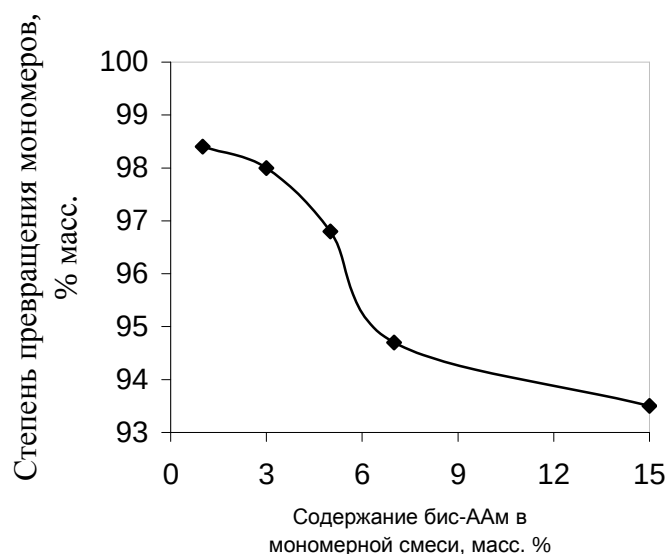


Рис. 2. Влияние содержания бис-ААм в мономерной смеси на степень превращения мономеров при сополимеризации ААм с бис-ААм на поверхности керамики. [ААм] – 0,94 моль/л, [K₂S₂O₈] – 1,0·10⁻² моль/л, Температура сополимеризации – 50°С; время сополимеризации – 5 ч.

Кинетическая кривая сополимеризации ААм с бис-ААм на поверхности монолитов представлена на рис. 3. Процесс характеризуется индукционным периодом, что, видимо, обусловлено ингибирующим влиянием растворенного в реакционной среде кислорода. Затем процесс протекает достаточно быстро так, что к 30 минутам степень превращения мономеров составляет ~75 масс. %, после чего снова замедляется вследствие истощения основного количества сомономеров. За 7 ч процесса конверсия составляет 94%, что коррелирует с данными, имеющимися в литературе [7].

Изучение влияния керамической монолитной подложки на термостабильность нанесенных полимерных покрытий проведено методом дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТА). На рис. 4 представлены кривые ДТА аналогичных по составам сополимеров ААм с бис-ААм (содержание бис-ААм – 15 масс. %), синтезированных как на поверхности монолитной керамики, так и в ее отсутствие. Из этого рисунка видно, что керамическая монолитная подложка практически не влияет ни на начало температуры термоокислительной деструкции сополимера (110°С), ни на скорость данного процесса. Лишь на более глубоких стадиях процесса (при температурах, превышающих 200°С) наблюдается некоторое различие в скоростях деструкции – сополимер, синтезированный на поверхности керамической подложки, разлагается быстрее.

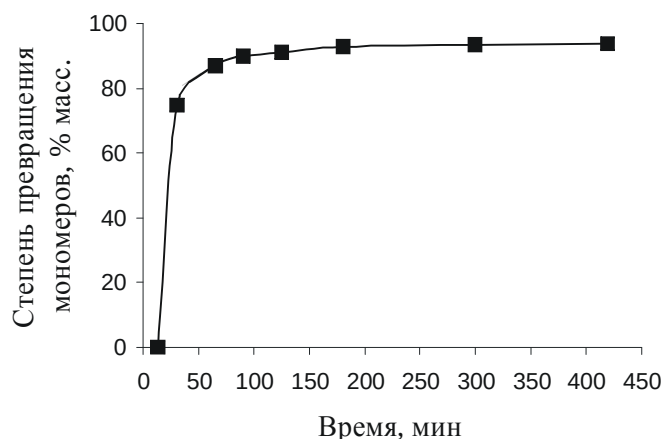


Рис. 3. Кинетическая кривая сополимеризации ААм с бис-ААм на поверхности керамики. [ААм] – 0,94 моль/л, [бис-ААм] – $7,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[K_2S_2O_8]$ – $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, температура сополимеризации – 50°C.

В ряде случаев неорганические подложки понижают термостабильность полимерных покрытий, что связывают с достаточно сильным адгезионным взаимодействием на границе раздела фаз, приводящим к возникновению напряжений в макромолекулах и ослаблению связей в них [11].

В ИК-спектрах сополимера ААм с бис-ААм, синтезированном в отсутствие керамической подложки, характеристические полосы амидных групп, относящиеся к валентным колебаниям CON-групп, проявляются при 1694 и 1550 $см^{-1}$. Те же характеристические полосы в сополимере того же состава, синтезированном на поверхности монолита, проявляются соответственно при частотах 1690 и 1516 $см^{-1}$. Колебания СН₂-групп основной цепи сополимеров проявляются при частотах 1450 и 1416 $см^{-1}$ в случае свободного сополимера и при 1457 и 1415 $см^{-1}$ в случае сополимера, полученного на поверхности монолитной керамики. Полученные спектральные данные позволяют предположить, что взаимодействие между полимером и керамикой не столь ярко выражено, чтобы существенно влиять на структурные параметры полимерного покрытия и, следовательно, на другие физико-химические свойства полимера, в частности, на его стабильность к термоокислительной деструкции.

Рис. 4. Кривые потери массы (1, 2) и кр. дифференциального термического анализа (1', 2') при термоокислительной деструкции сополимеров ААм-бис-ААм (содержание бисакриламида - 15 масс.%), синтезированного как в отсутствие керамики (1, 1'), так и на ее поверхности (2, 2'). Содержание сополимера в керамике – 13 масс. % Скорость нагрева образцов 5 град/мин.

Изучение структуры модифицированных монолитов было проведено методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Как наглядно следует из рис. 5, сополимеры равномерно распределены во всем объеме монолитной керамики, обеспечивая при этом требуемую проницаемость.

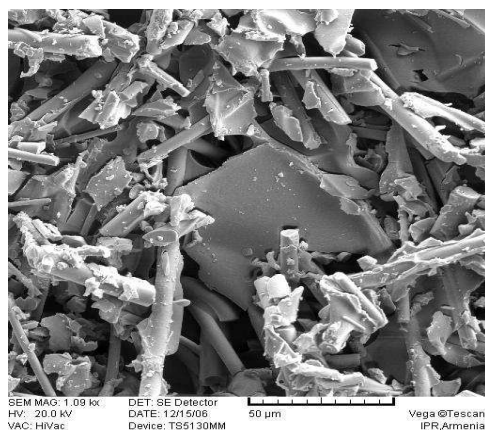


Рис. 5. Снимок СЭМ композита на основе керамики, модифицированного сшитым сополимером ААм-бис-ААм (содержание бис-ААм - 10 масс. %; степень модификации – 30 масс.%)

Некоторые пористые характеристики полученных модифицированных керамических монолитов представлены в таблице. Они свидетельствуют о росте водопоглощения с увеличением содержания в них сополимера (что вполне логично, т. к. полиакриламидные гели характеризуются значительным водопоглощением) при некотором росте величин открытой пористости. Представленные характеристики определены известными и широко используемыми методами.

Пористые характеристики композитов на основе керамики, модифицированной шитым полиакриламидом (время сополимеризации для всех образцов – 5 ч)

Тип полимерного модификатора	Содержание сополимера в керамике, масс. %	Водопоглощение, масс. %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³
Исходная монолитная керамика	–	–	83,0	0,266
СПЛ ААм-бис-ААм (содержание бис-ААм – 15 масс. %)	20,0	225	79,6	0,353
– " –	24,6	254	81,7	0,321
– " –	33,6	276	82,8	0,296
– " –	41,0	316	84,6	0,267

Таким образом, проведенные исследования позволили установить некоторые закономерности процесса нанесения и свойства образующихся полиакриламидных полимерных покрытий на поверхности проницаемых керамических монолитов. Выявленные закономерности процесса сополимеризации акриламида с N,N'-метилден-бисакриламидом на поверхности монолитной керамической подложки позволяют достаточно четко регулировать конечный состав модифицированных монолитов.

ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ՀԱՂԱՊԱԿՅԱ ՄՈՆՈԼԻՏՆԵՐ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԾԱԾԿՈՒՅԹՆԵՐՈՎ: ՀԱՂԱՊԱԿՅԱ ՄՈՆՈԼԻՏՆԵՐԻ ՄՈՂԻՖԻԿԱՑՈՒՄԸ ԿԱՐԿԱԾ ՊՈԼԻԱԿՐԻԼԱՄԻՂՈՎ

Ս. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Գ. ԲԱԼԵԿԱԵՎ, Լ. Է. ՏԿԱԶԵՆԿՈ և Հ. Գ. ԲԱԼԱՅԱՆ

Մշակված է կարված պոլիակրիլամիդի և ծակոտկեն, մոնոլիտ կերամիկական կրիչների հիման վրա սորբենտների ստացման եղանակ: Պոլիմերային ծածկույթները ձևավորում են ակրիլամիդի և N,N'-մեթիլեն-բիսակրիլամիդի համապոլիմերումով կրիչների մակերեսին: Ուսումնասիրվել են այդ համապոլիմերման որոշ օրինաչափությունները և ստացված ծածկույթների որոշ հատկությունները: Մասնավորապես ուսումնասիրվել է համապոլիմերման կոնվերսիան ժամանակից և մոնոմերային խառնուրդում կարող ազենտի կոնցենտրացիայից որոշակի ժամանակահատվածում: Որոշվել է առաջացող համապոլիմերային ծածկույթների լուծելիությունը կախված մոնոմերային խառնուրդների սկզբնական բաղադրությունից: Ցույց է տրվել, որ սորբենտների ստացման օգտագործված եղանակը ապահովում է պոլիմերային կապակցողի հավասարաչափ բաշխումը ծակոտկեն, մոնոլիտ կրիչի ամբողջ ծավալով:

**COMPOSITE CERAMIC MONOLITHS WITH POLYMER COATINGS.
MODIFICATION OF CERAMIC MONOLITHS BY CROSS-LINKED POLY(ACRYLAMIDE)**

S. M. HAYRAPETYAN, A. G. BALEKAEV, L. E. TKACHENKO and H. G. BALAYAN

The preparation method of the composite material comprising the cross-linked poly(acrylamide) immobilized on the monolithic porous ceramics has been developed. Polymer coatings on the surface of porous monolith have been prepared by *in situ* copolymerization of acrylamide with N,N'-methylene-bisacrylamide, and some regularities of acrylamide copolymerization with N,N'-methylene-bisacrylamide on surface of monolithic ceramic support have been studied. The kinetic studies of acrylamide free-radical copolymerization in the presence of potassium persulfate as initiator have been carried out using gravimetric technique. Thermostability of the copolymer coatings as well as their solubility, depending on cross-linked agent content in the monomeric mixture, has been investigated. Scanning electron microscopy (SEM) studies showed that the method of modification of monolithic support by cross-linked poly(acrylamide) provides uniform distribution of the polymer coating all over the whole volume of porous monolithic support.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Балаян Г.Г., Григорян С.Г., Мкртчян В.М., Ткаченко Л.Э.* // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №5, с. 970.
- [2] *Meyers J.J., Liapis A.I.* // J. Chromatogr., 1999, v. A852, p. 3.
- [3] *Leinweber F.C., Lubda D., Cabrera K., Tallarek U.* // Anal. Chem., 2002, v. 74, p. 2470.
- [4] *Plieva F.M., Karlsson M., Aguilar M.-R., Gomez D., Mikhailovsky S., Galaev I.Yu.* // Soft Matter., 2005, №1, p. 303.
- [5] *Suleimanova M.Kh., Baschenko I.A., Zarudii F.S., Monakov Yu.B.* // Pharmaceutical Chemistry Journal, 2006, v. 40, №7, p. 389.
- [6] *Hosseinzadeh H., Pourjavadi A., Mahdavinia G.R., Zohuriaan-Mehr M.J.* // Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 2005, v. 20, №5, p. 475.
- [7] *Hong-Ru L.* // Eur. Polym. J., 2001, v. 37, №7, p. 1507.
- [8] *Hunkeler D.* // Macromolecules, 1991, v. 24, p. 2160.
- [9] *Савицкая М.Н., Холодова Ю.Д.* Полиакриламид. Киев, Техника, 1969, с. 12.
- [10] *Gelfi C., Righetti P.G.* // Electrophoresis, 1981, v. 2, N 4, p. 213.
- [11] *Айвазян Г.Б., Айрапетян С.М., Пыжов В.К., Акопян Л.А.* // ВМС, 1991, т. Б 33, №11, с.821.