

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

INVESTIGATION OF THE DYNAMIC-MECHANICAL PROPERTIES OF POLYACRYLAMIDE HYDROGELS SYNTHESIZED BY FRONTAL POLYMERIZATION

A. H. MINASYAN

National Polytechnic University of Armenia
105, Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia
E-mail: aramminas@outlook.com

The work is devoted to the study of the dynamic-mechanical properties of polyacrylamide hydrogels synthesized by frontal polymerization method. Frontal polymerization is an autowave process of self-propagating polymerization heat waves. It is a non-traditional method for the synthesis of various polymers and polymeric composites.

Polyacrylamide hydrogels are three-dimensional polymers capable of absorbing and releasing large amounts of water and active substances multiple times without changing their original form. Due to their specific properties polyacrylamide hydrogels are necessary in agriculture, medicine, plastic surgery, cosmetology, oil industry, diaper production, etc.

Polyacrylamide hydrogels with different water absorption properties were synthesized by the method of frontal polymerization, the dynamic-mechanical properties of the obtained hydrogels at dry and water-absorbed states were studied for a broad range of frequency applied on the samples. The obtained samples of hydrogels were also examined with a microscope. The kinetic curves of the water absorption and release capacity, the dynamic-mechanical curves of the synthesized polyacrylamide hydrogels and the microscopic image of the polymer network of the hydrogels are presented in the work.

It is shown that the density and size of the polymer network of polyacrylamide hydrogels define the dynamic mechanical properties of the hydrogels. This, in turn, is dictated by the water absorption and release properties of polyacrylamide hydrogels.

Figs. 4, references 8.

Introduction

Comparing to the traditional methods of polymer synthesis (including hydrogels) frontal polymerization (FP) [1] has a number of advantages: FP is

energetically effective, environmentally friendly, demands minimal amount of resources, and yields better results [2-7]. As shown in Ref [8], FP is currently the best method for the synthesis of polyacrylamide hydrogels, since, in comparison to the traditional methods used nowadays, polyacrylamide hydrogels synthesized by FP have better absorption of water and active substances and physical-mechanical properties. FP allows obtaining pure polyacrylamide hydrogels completely free of initial toxic monomer – acrylamide. Furthermore, FP makes it possible to synthesize polyacrylamide hydrogels with controllable properties [8].

As it has been noted, polyacrylamide hydrogels synthesized by FP method have better absorption of water – from 0.1 to 5000 *gram* of water per 1 gram of dry hydrogel.

This paper is devoted to the investigation of dynamic-mechanical properties of polyacrylamide hydrogels obtained by FP method and their relation to the absorption and release of water.

Materials and methods

The reagents used for the synthesis of polyacrylamide hydrogels: acrylamide (the main monomer, >99.5%), sodium acrylate (as a comonomer 99.8%) and potassium persulfate (as an initiator, 99.5%) The reagents were obtained from Sigma-Aldrich. The synthesis of the hydrogels was carried out by FP method [1].

From the resulting hydrogels two samples with the same properties were chosen. One of them was completely dried, and the other one was preserved with 50 wt% of absorbed water. For the dynamic-mechanical analysis the samples were modified and 10 *mm* (width) × 20 *mm* (length) × 2 *mm* (thickness) sized samples were prepared.

The dynamic-mechanical analysis of the samples was carried out on Pyris Diamond DMA dynamic-mechanical analyzer. The experiments were made at 20-180°C temperature and 0.1-10 *Hz* frequency ranges.

In order to investigate the kinetics of the water absorption and release of the hydrogels, a dry sample of the obtained hydrogel was weighted in advance, immersed in distilled water, and then was periodically weighted.

The obtained hydrogels were also examined with a microscope.

Results and discussion

The kinetics of absorption and release of water of the synthesized hydrogels is illustrated in Figure 1. As it can be seen from the kinetic curves, FP method allows obtaining polyacrylamide hydrogels with an absorption of up to $SR=5000\text{ g/g}$ water, whereas traditional methods of polymer synthesis do not achieve such absorption degrees.

In traditional conditions polyacrylamide hydrogels are prepared in two steps. In the first stage the monomer (acrylamide) is polymerized to linear polyacrylamide and afterwards the linear polyacrylamide is cross-linked to form a three-dimensional polymeric network-hydrogel. At the same time, however, FP allows performing the specified two stages in a single stage, which describes the specifics of this method.

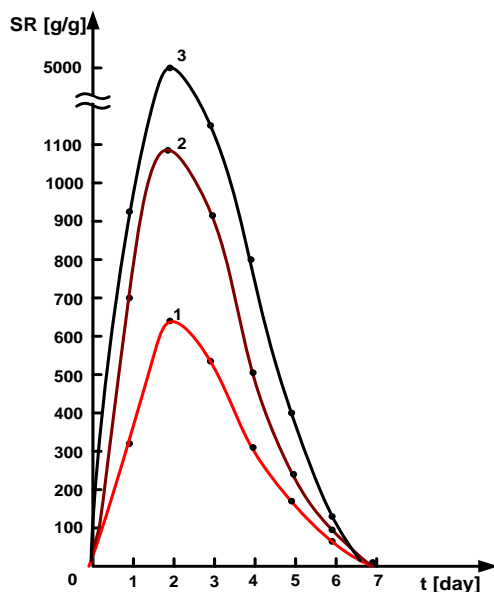


Fig.1. Kinetic curves of water absorption and release capacity of three different samples of polyacrylamide hydrogel synthesized by FP (curve 1-650 g/g, curve 2-1100 g/g, and curve 3-5000 g/g).

The curves obtained by dynamic-mechanical analysis of dry and 50 wt% water containing samples of polyacrylamide hydrogels are shown in figures 2 and 3. The curves demonstrate the changes in storage (or elasticity E') and loss (or viscosity) moduli of the samples depending on the temperature and frequency of the stress applied on the samples. For each sample the Figures give five curves (for stress frequency of 0.5; 1; 2; 5 and 10 Hz):

The curves of dynamic-mechanical analyses and the image of the polymer network of the 50 wt% water-absorbed sample of polyacrylamide hydrogel (Figure 4) indicate that the dynamic-mechanical properties of

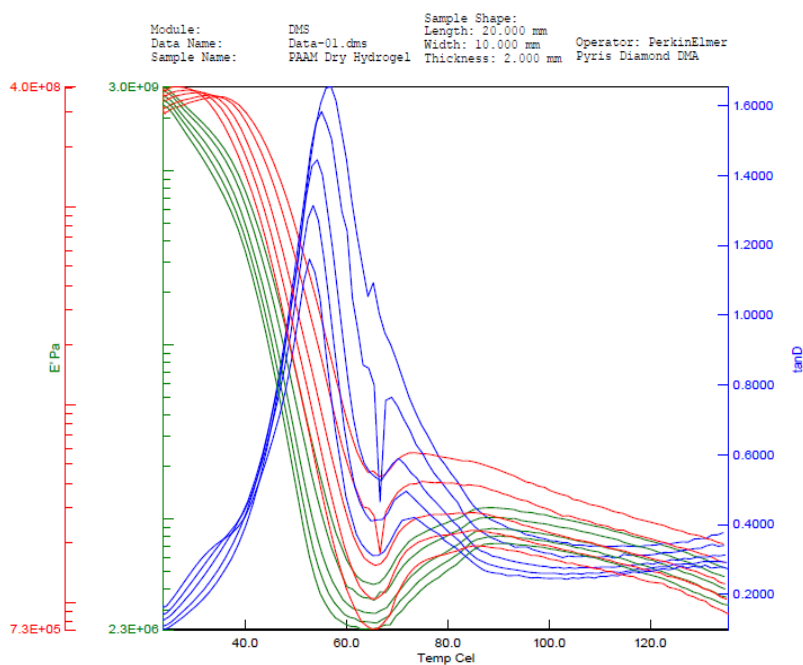


Fig. 2. Curves of dynamic-mechanical analysis of the dry sample of polyacrylamide hydrogel for stress frequency of 0.5, 1, 2, 5 and 10 Hz (E' -storage modulus, E'' - loss modulus, $\tan\delta$ -tangent of loss angle).

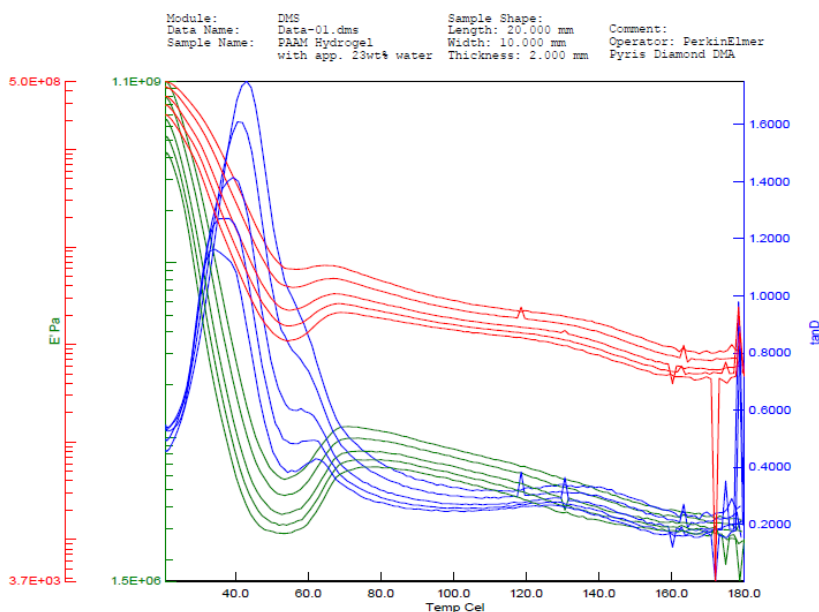


Fig. 3. Curves of dynamic-mechanical analysis of the 50 wt% water-absorbed sample of polyacrylamide hydrogel for stress frequency of 0.5, 1, 2, 5 and 10 Hz (E' -storage modulus, E'' - loss modulus, $\tan\delta$ -tangent of loss angle).

polyacrylamide hydrogels are dependent on the density of the polymer network of the gels.

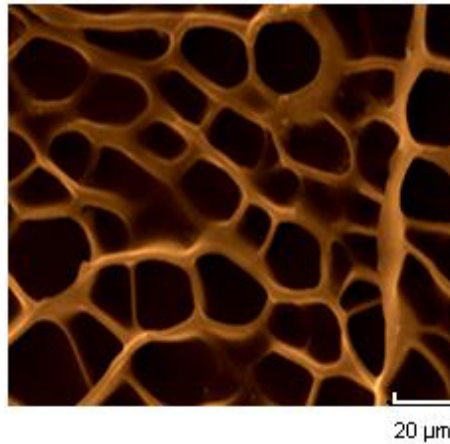


Fig. 4. Polymer network of the 50 wt% water-absorbed sample of polyacrylamide hydrogel under microscope.

The introduction of water into the polymer network of polyacrylamide hydrogels leads to essential changes in the viscoelastic properties of hydrogels: E' -storage modulus of the hydrogel drastically drops, while E'' -loss modulus insignificantly increases.

Conclusion

In the work polyacrylamide hydrogels with different absorption properties are synthesized by FP method, the kinetics of water absorption and release, as well as the dynamic-mechanical properties of the synthesized hydrogels are investigated.

It is shown that the dynamic-mechanical properties (E' – storage modulus, E'' – loss modulus) of polyacrylamide hydrogels obtained by FP method dramatically change with the water absorption of the hydrogels, which is due to the changes in the density and sizes of the polymer network of the hydrogels.

ՖԻԶԻԿԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ ՄԻՆԹԵԶՎԱԾ ՊՈԼԻԱԿՐԻԼԱՄԻԴԱՅԻՆ ՆԻԴՐՈԳԵԼԵՐԻ ԴԻՆԱՄԻԿ-ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՎԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա.Ն. ՄԻՆԱՍՅԱՆ

Աշխատանքը նվիրված է ֆրոնտալ պոլիմերացման մեթոդով սինթեզված պոլիակրիլամիդային հիդրոգելերի դինամիկ-մեխանիկական հատկությունների ուսումնասիրմանը: Ֆրոնտալ պոլիմերացումը պոլիմերացման ջերմային ալիքների ինքնատարածման

ավտոալիքային գործընթաց է, և Հանդիսանում է ոչ ավանդական մեթոդ տարբեր պոլիմերների և պոլիմերային կոմպոզիտների սինթեզի համար:

Պոլիակրիլամիդային հիդրոգելերը եռաչափ կարված տարածական պոլիմերներ են ունակ բազմակի անգամներ կլանելու և արտանետելու մեծ քանակությամբ ջուր և ակտիվ նյութեր առանց սկզբնական կառուցվածքի էական փոփոխության: Շնորհիվ իրենց հատկությունների պոլիակրիլամիդային հիդրոգելերը պահանջված են գյուղատնտեսությունում, բժշկությունում, պլաստիկ վիրաբուժության մեջ, կոսմետոլոգիայում, նավթ-արդյունաբերությունում, տակդիրների արտադրության մեջ և այլն:

Ֆրոնտալ պոլիմերացման եղանակով սինթեզվել են տարբեր կլանելիություն ունեցող պոլիակրիլամիդային հիդրոգելեր, ուսումնասիրվել են ստացված գելերի դինամիկ-մեխանիկական հատկությունները չոր և ջուր կլանած վիճակում՝ նմուշի գրգռման հաճախության լայն տիրույթում: Ստացված պոլիակրիլամիդային հիդրոգելերը ուսումնասիրվել են նաև մանրադիտակի տակ: Բերված են ուսումնասիրվող հիդրոգելի ջրի կլանման և արտանետման կինետիկայի, դինամիկ-մեխանիկական անալիզի կորերը, ինչպես նաև հիդրոգելների պոլիմերային ցանցի խոռոչների մանրադիտակային նկարները:

Ցույց է տրվել, որ պոլիակրիլամիդային հիդրոգելի խոռոչների խոռոչունը և չափը բնութագրում են տվյալ հիդրոգելի դինամիկ-մեխանիկական հատկությունները, որն էլ իր հերթին թելադրվում է տվյալ գելի ջրի կլանելու և արտանետելու հատկություններով:

Առանցքային բառեր: Ֆրոնտալ պոլիմերացում, պոլիակրիլամիդային հիդրոգել, դինամիկ-մեխանիկական հատկություններ, խոռոչ, կլանման և արտանետման կինետիկա:

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. А. МИНАСЯН

Работа посвящена изучению динамико-механических свойств полиакриламидных гидрогелей, синтезированных методом фронтальной полимеризации. Фронтальная полимеризация – автоволновой процесс распространения тепловой волны полимеризации и является нетрадиционным методом синтеза полимеров и полимерных композитов.

Полиакриламидные гидрогели представляют собой трехмерные полимеры, способные многократно поглощать и высвобождать большое количество воды и активных веществ без изменения первоначальной формы. Благодаря этим свойствам полиакриламидные гидрогели востребованы в сельском хозяйстве, медицине, косметологии, пластической хирургии, нефтедобывающей промышленности, производстве подузников и др.

Методом фронтальной полимеризации синтезированы полиакриламидные гидрогели с разной поглощаемостью, исследованы динамико-механические свойства полученных гидрогелей в сухом и водопоглощенном состояниях в широком диапазоне частот возбуждения образца. В работе представлены кинетические кривые поглощения и выделения воды, динамико-механические кривые синтезированных полиакриламидных гидрогелей и микроскопическое изображение полимерной сети гидрогелей.

Показано, что плотность и размер полимерной сети полиакриламидных гидрогелей определяют динамические механические свойства гидрогелей. Это, в свою очередь, продиктовано водопоглощающими и высвобождающими свойствами полиакриламидных гидрогелей.

REFERENCES

- [1] *Davtyan S.P., Tonoyan A.O.* Theory and practice of adiabatic and frontal polymerization // Monograph. Palmarium Academic Publishing, 2014, 660 p.
- [2] *Guo Dong Lu, Qing Zhi Yan, Chang Chun Ge* // Polymer International SCI, v. 56, Issue 8, August 2007, p. 1016.
- [3] *Sergio Scognamillo, Valeria Alzari, Danielle Nuvoli, Alberto Mariani* // 10 March 2010, DOI: 10.1002/pola.24020, Published online in Willey Interscience.
- [4] *S. Davtyan, A. Tonoyan, L. Gevorgyan*, Method of polyacrylamide hydrogel synthesis // Patent № 2235A, 2008.
- [5] *Tonoyan A.O., Gevorgyan L.A., Alaverdyan G.Sh., Kurtikyan T.S., Davtyan S.P.*, Polyacrylamide hydrogels prepared by frontal polymerization // Semiconductor micro- and nanoelectronics, Proceedings of the 7th International Conference, Tsakhcadzor, Armenia, July 3-5, 2009, p. 90.
- [6] *Chilingaryan A.S., Gevorgyan L.A., Voskanyan H.S., Tonoyan A.O.* // i-PolyMat 2010, May 16-19, Kerkrade, NL.
- [7] *Davtyan S., Tonoyan A., Gevorgyan L., Varderesyan A.* Method for the preparation of polyacrylamide superabsorbent copolymer hydrogel. // Patent N 2697A, 2012.
- [8] *Tonoyan A.O., Varderesyan A.Z., Davtyan D.S., Ketyan A.G., Minasyan A.H., Davtyan S.P.* // Chem. J. Arm., 2019, v. 72, p. 176.