

POLYMERIC FLOCCULANTS BASED ON ACRYLAMIDE AND ACRYLIC ACID OBTAINED BY ELECTRON BEAM IRRADIATION

MATERIALE POLIMERICE FLOCULANTE PE BAZĂ DE ACRILAMIDĂ ȘI ACID ACRILIC OBȚINUTE PRIN IRADIERIE CU ELECTRONI ACCELERAȚI

Gabriela CRACIUN^{*}, Elena MANAILA, Daniel IGHIGEANU

National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, 409 Atomistilor St., 077125 Magurele, Romania,
e-mail: gabriela.craciun@inflpr.ro

POLYMERIC FLOCCULANTS BASED ON ACRYLAMIDE AND ACRYLIC ACID OBTAINED BY ELECTRON BEAM IRRADIATION

ABSTRACT. This paper presents the physical-chemical characteristics of environmentally friendly polymeric materials for waste water treatment, obtained by electron beam irradiation. These polymeric flocculant materials are obtained by copolymerization of acrylamide and acrylic acid, and have the following characteristics: conversion coefficient $C_c > 90\%$, low residual monomer concentration $M_r < 0.05\%$, high intrinsic viscosity $\eta_{int} > 6 \text{ dl/g}$, a low linearity coefficient $k_h < 1$ and good solubility in water. Establishing these physical-chemical parameters leads to obtaining polyelectrolytes with minimal toxicity and a high flocculation or coagulation aid capacity.

KEY WORDS: flocculant, copolymerization, acrylamide, acrylic acid, electron beam.

MATERIALE POLIMERICE FLOCULANTE PE BAZĂ DE ACRILAMIDĂ ȘI ACID ACRILIC OBȚINUTE PRIN IRADIERIE CU ELECTRONI ACCELERAȚI

REZUMAT. În această lucrare se prezintă caracteristicile fizico-chimice ale unor materiale polimerice prietenoase mediului, destinate epurării apelor reziduale, obținute prin iradiere cu electroni accelerăți. Materialele polimerice floculante sunt obținute prin copolimerizarea acrilamidei și acidului acrilic și prezintă următoarele caracteristici: coeficient de conversie, $C_c > 90\%$, un conținut redus de monomer rezidual, $M_r < 0,05\%$, vâscozitate intrinsecă ridicată, $\eta_{int} > 6 \text{ dl/g}$, un coeficient de liniaritate, $k_h < 1$ și o bună solubilitate în apă. Stabilirea acestor parametri fizico-chimici conduce la obținerea de polielectroliți cu toxicitate minimă și cu o capacitate mare de floculare sau de adjuvant de coagulare.

CUVINTE CHEIE: floculant, copolimerizare, acrylamide, acid acrilic, electroni accelerăți.

DES FLOCULANTS POLYMÉRIQUES À BASE D'ACRYLAMIDE ET D'ACIDE ACRYLIQUE OBTENUS PAR IRRADIATION À FAISCEAU D'ÉLECTRONS

RÉSUMÉ. Cet article présente les propriétés physico-chimiques de quelques matériaux polymériques respectueux de l'environnement, pour le traitement des eaux usées, obtenus par irradiation à faisceau d'électrons. Les floculants polymériques sont obtenus par copolymérisation d'acrylamide et d'acide acrylique et ont les caractéristiques suivantes: facteur de conversion, $C_c > 90\%$, une faible teneur en monomère résiduel, $M_r < 0,05\%$, haute viscosité intrinsèque, $\eta_{int} > 6 \text{ dl/g}$, un coefficient de linéarité $k_h < 1$ et une bonne solubilité dans l'eau. L'établissement de ces paramètres physico-chimiques mène à l'obtention des polyélectrolytes à toxicité minimale et une grande capacité de floculation ou d'adjuvant de coagulation.

MOTS CLEFS: floculant, copolymérisation, acrylamide, acide acrylique, faisceau d'électrons.

INTRODUCTION

Results obtained both by fundamental studies and in pilot stations and industrial plants point out the efficiency of the electron beam irradiation as a material processing method, because it is able to induce physical and chemical reactions, in most cases without catalysts and initiators [1-6]. The ability to initiate chemical reactions and therefore material changes at room temperature brought unique advantages for radiation

INTRODUCERE

Rezultatele obținute prin studii fundamentale, cât și cele în stații pilot și industriale au scos în evidență faptul că iradierea cu electroni accelerăți [1-6] este o metodă extrem de eficace în procesarea materialelor deoarece este capabilă să inducă reacții fizico-chimice, de cele mai multe ori fără catalizatori și inițiatori. Proprietatea de a iniția reacții chimice și, deci, transformări de material la temperatura camerei a adus avantaje unice iradierii tehnologice cu radiații

* Correspondence to: Gabriela CRACIUN, National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, 409 Atomistilor St., 077125 Magurele, Romania, e-mail: gabriela.craciun@inflpr.ro

technology: (1) almost 100% efficiency in the conversion of the raw material into finished materials (the process is practically free of wastes); (2) reduction of the production time from tens to hundreds of times; (3) material characteristics that cannot be achieved by the traditional processes; (4) good adaptability to the highest exigencies regarding environmental quality due to no release of secondary reaction products; (5) adaptability to any automation level (technological line speeds of 500 m/min can be used) and strict process control; (6) energy saving, frequently 20-30 times less energy than in the classical heating and traditional processes.

Mainly, polymerization with ionizing radiation is similar to conventional polymerization, by free radical addition. The initiation step involves, in both classic and ionizing radiation-induced polymerization, the admittance of some external energy that is initiation energy. The subsequent steps of propagation, termination and chain transfer are similar as in a chemically catalyzed process. In the radiation-induced polymerization, there is no completely inert component and therefore, any substance added to the monomer radiolizes because absorption of ionizing radiation is a purely electronic process and this leads to production of free radicals. Thus, for polymerization in solution, primary radicals are formed from the monomer, but also from the initiator and solvent.

In this paper the physical-chemical properties of some acrylamide and acrylic acid based polymeric materials obtained by electron beam irradiation are presented. These materials are included in water soluble polyelectrolyte class (organic materials), which are destined to replace totally or partially (in the range of 50% to 75%) classical electrolytes (inorganic materials such as ferric chloride, aluminum sulfate or calcium carbonate). The acrylamide copolymers are used as coagulation aids for wastewater and potable water treatment (polyacrylamides with very low residual monomer contents) [7-9].

ionizante: (1) eficiență de aproape 100% în conversia materiei prime în materiale finite (reziduurile sunt reduse la zero); (2) reducerea de la zeci la sute de ori a duratei de producție; (3) realizarea de proprietăți unice ale materialelor imposibil de obținut prin metodele clasice; (4) adaptabilitate perfectă la exigentele cele mai ridicate privind calitatea mediului deoarece nu eliberează în atmosferă produși secundari de reacție; (5) adaptabilitate la orice grad de automatizare (permite utilizarea de linii tehnologice în care se procesează cu viteze de peste 500m/min) și control riguros al proceselor tehnologice; (6) reducerea, în multe cazuri, a consumului de energie de 20-30 ori față de încălzirea clasică sau alte procese clasice.

Polimerizarea radio-indusă este în principal similară polimerizării clasice prin adiție de radicali liberi. Faza inițială implică, în ambele tipuri de polimerizări – clasică și indusă de radiații ionizante – introducerea în sistem a unei anumite cantități de energie, energia de inițiere. În cazul polimerizării radio-induse, energia de inițiere este introdusă de radiația ionizantă. Următoarele faze ale polimerizării, propagarea, terminarea și procesul de transfer de lanț, se produc practic identic cu procesele de polimerizare clasice. În polimerizarea radio-indusă, un component complet inert la radiații nu există și de aceea orice substanță adăugată la monomer radiolizează, deoarece absorbția radiației ionizante este un proces pur electronic și acest fapt conduce la producerea de radicali liberi. Astfel, în cazul polimerizării în soluție, radicalii primari se formează atât din monomer și inițiator, cât și din solvent.

În această lucrare sunt prezentate caracteristicile fizico-chimice ale unor materiale polimerice obținute pe bază de acrilamidă și acid acrilic prin iradiere cu electroni accelerati, materiale ce se încadrează în clasa polielectroliților (materiale organice) solubili în apă, destinați să înlocuiască total sau parțial (în proporție de 50%-75%) electrolitii clasici (materiale anorganice de tipul clorurii ferice, sulfatului de aluminiu, apei de var, etc.). Copolimerii acrilamidei sunt utilizați [7-9] ca adjuvanți de coagulare în tratarea apelor reziduale și potabilizarea apelor de suprafață (poliacrilamide cu conținut redus de monomer rezidual).

EXPERIMENTAL

Materials

In order to obtain flocculants the following materials were used:

- acrylamide (AMD); molar mass 71.08 g mol⁻¹; appearance: white crystalline solid, odorless; density 1.13 g/cm³; solubility in water 2.04 kg/L (at 25°C);
- acrylic acid (AA); molar mass 72.06 g mol⁻¹; appearance: colorless, clear; density 1.051 g/mL; solubility in water: miscible;
- sodium chloride (NaCl); molar mass 58.44 g mol⁻¹; appearance: colorless crystals, odorless; density 2.165 g/cm³; solubility in water 359 g/dm³ at 20°C;
- sodium hydroxide (NaOH); molar mass 39.99 g mol⁻¹; appearance: opaque white crystals; density 2.13 g/cm³; solubility in water 1110 g/dm³ at 20°C;
- sodium formate (HCOONa); molar mass 68.01 g mol⁻¹; appearance: white granules; density 1.92 g/cm³; solubility in water 97 g/100 mL at 20°C; serves as chain transfer agent in the copolymerization process;
- potassium persulfate (K₂S₂O₈); molar mass 270.322 g mol⁻¹; appearance: white powder; density 2.477 g/cm³; solubility in water 1.75 g/100 mL at 0°C; serves as initiator in the copolymerization process.

Preparation and Irradiation of the Samples

For the preparation of acrylamide-acrylic acid monomer solution, 40% (AMD: AA mass ratio of 9:1) and sodium chloride 8%, 360 g of acrylamide, 40 g of acrylic acid and 80 g of sodium chloride were dissolved in 1000 mL distilled water. The optimum pH monomer solution, which is in the range of 6 to 6.5 in the case of electron beam polymerization, is obtained by gradually adding sodium hydroxide to the monomer solution. The pH is checked with pH indicator paper, corresponding to the area of interest.

From the obtained monomer solution, samples of 100 mL are distributed in quartz vessels. Different amounts of initiator (potassium persulfate) and chain transfer agent (sodium formate) are added and then this mixture is irradiated with electron beams at room temperature.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Pentru obținerea materialelor polimerice floculante, s-au utilizat următoarele materiale:

- acrilamidă (AMD); masa moleculară 71,08 g mol⁻¹; aspect: solid cristalin alb, inodor; densitate 1,13 g/cm³; solubilitate în apă 2,04 kg/L (la 25°C);
- acid acrilic (AA); masa moleculară 72,06 g mol⁻¹; aspect: lichid incolor, limpide; densitate 1,051 g/mL; solubilitate în apă: miscibil;
- clorură de sodiu (NaCl); masa moleculară 58,44 g mol⁻¹; aspect: cristale incolore fără miros; densitate 2,165 g/cm³; solubilitate în apă 359 g/dm³ la 20°C;
- hidroxid de sodiu (NaOH); masa moleculară 39,99 g mol⁻¹; aspect: cristale albe opace; densitate 2,13 g/cm³; solubilitate în apă 1110 g/dm³ la 20°C;
- formiat de sodiu (HCOONa); masa moleculară 68,01 g mol⁻¹; aspect: granule albe; densitate 1,92 g/cm³; solubilitate în apă 97 g/100 ml la 20°C; are rol de agent de transfer de lanț în procesul de copolimerizare;
- persulfat de potasiu (K₂S₂O₈); masa moleculară 270,322 g mol⁻¹; aspect: pudră albă; densitate 2,477 g/cm³; solubilitate în apă 1,75 g/100 ml la 0°C; are rol de inițiator în procesul de copolimerizare.

Prepararea și iradierea probelor

Pentru prepararea soluției de monomeri acrilamidă-acid acrilic 40% (PA) (raport masic AMD:AA = 9:1) și 8% NaCl, se căntăresc 360 g acrilamidă, 40 g acid acrilic și 80 g clorură de sodiu, se pun într-un balon cotat de 1000 ml și se completează cu apă distilată. pH-ul optim al soluției de monomeri necesar în procesul de polimerizare în prezența electronilor accelerati este 6-6,5 și se obține adăugând treptat hidroxid de sodiu în soluția de monomeri. pH-ul se verifică folosind hârtia indicatoare de pH corespunzătoare domeniului de interes.

Din soluția monomerică astfel obținută, se pun în vase de cuarț câte 100 ml, în care se adaugă diferite cantități de inițiator (persulfat de potasiu) și agent de transfer de lanț (formiat de sodiu) după care sunt supuse iradierii cu electroni accelerati la temperatura camerei.

Experiments were carried out with an experimental installation consisting mainly of the following units: an electron linear accelerator (ALIN-10) of 6.23 MeV energy and 75 mA peak current of the electron beam and an irradiation chamber containing the samples of monomer solution. Electron beam dose rate was fixed at 2.4 kGy/min in order to accumulate the working doses of 2 kGy, 2.5 kGy and 3 kGy.

Methods for Determination of Physical and Chemical Characteristics

Our interest was focused on the optimization of the physical-chemical characteristics of the polymeric materials obtained by electron beam irradiation, such as conversion coefficient (C_c), residual monomer concentration (M_r), intrinsic viscosity (η_{intr}) and the linearity coefficient given by the Huggins' constant (k_H).

The conversion coefficient (C_c) and the residual monomer concentration (M_r) are determined based on the bromination reaction of the double-bond [10]. After having dissolved in water, the copolymer AMD/AA was treated excessively with a bromide-bromate solution, and the bromine excess was determined by means of an iodometry method. The percent of residual monomer M_r is determined using the following equation:

$$M_r(\%) = \frac{(V_{cs} - V_{cos}) * N * 3.554}{M_{co}} \quad (1)$$

where V_{cs} is the volume of the sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) solution used for the standard titration (ml); V_{cos} is the volume of the sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) used for the sample titration (ml); M_{co} is the sample mass of the analyzed copolymer (g); N is the normality of the $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution.

The conversion coefficient C_c is determined based on the following relations:

$$C_c(\%) = 100 * (TCC - M_r) / TCC \quad (2)$$

$$TCC(\%) = (M_{co} * TMC) / 400 \quad (3)$$

Experimentele au fost realizate cu o instalație experimentală compusă din: acceleratorul liniar de electroni ALIN-10 cu energia de 6,23 MeV și curentul mediu de fascicol de 75 mA și o incintă de iradiere în care au fost plasate probele cu soluție monomerică. Debitul dozei de electroni accelerati a fost fixat la 2,4 kGy/min. Dozele cu care au fost tratate probele au fost 2 kGy, 2,5 kGy și 3 kGy.

Metode de determinare a proprietăților fizico-chimice

Scopul nostru a fost acela de a optimiza caracteristicile fizico-chimice ale materialelor polimerice obținute prin iradiere în câmp de electroni accelerati, și anume: coeficientul de conversie (C_c), concentrația de monomer rezidual (M_r), vâscozitatea intrinsecă (η_{intr}) și coeficientul de liniaritate dat de constanta lui Huggins (k_H).

Coeficientul de conversie (C_c) și concentrația de monomer rezidual (M_r) se determină pe baza reacției de bromurare a dublei legături [10]. Copolimerul AMD/AA dizolvat în apă se tratează în exces cu soluție bromură-bromat, iar excesul de brom se determină iodometric. Procentul de monomer rezidual M_r se determină pe baza următoarei relații de calcul:

unde V_{cs} reprezintă volumul soluției de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ folosit la titrarea etalonului (ml); V_{cos} reprezintă volumul soluției de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ folosit la titrarea probei (ml); M_{co} reprezintă masa probei de copolimer analizate (g); N reprezintă normalitatea soluției de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Coeficientul de conversie C_c se determină pe baza următoarelor relații de calcul:

where M_{co} is the AMD/AA copolymer quantity analyzed after being dissolved in 400 ml of distilled water; TMC is the total monomer concentration in the irradiated solution; TCC is the theoretical copolymer concentration.

The intrinsic viscosity (η_{intr}) and the Huggins' constant (k_H) are determined by the viscosimetry method, using a Hoppler BH-2 [10]. Sodium nitrate 1N ($NaNO_3$) was used as a solvent and the working temperature was 30°C. η_{intr} is determined using the following relations:

- relative viscosity, η_{rel} is given by:

$$\eta_{rel} = t_{co} / t_{cs} \quad (4)$$

where t_{co} is the falling-time of the viscosimeter ball through the copolymer solution; t_{cs} is the falling-time of the viscosimeter ball through the standard solution.

- specific viscosity, η_{spc} is given by:

$$\eta_{spc} = \eta_{rel} - 1 \quad (5)$$

- reduced viscosity, η_{red} , is given by:

$$\eta_{red} = \eta_{spc} / c_{co} \quad (6)$$

where c_{co} is the copolymer solution concentration (%).

From the graphical representation of the reduced viscosity as a function of the copolymer concentration, through extrapolation, are obtained intrinsic viscosity η_{intr} and $\tan \alpha$. The linearity constant is determined from the following relation:

$$k_H = \frac{\tan \alpha}{(\eta_{intr})^2} \quad (7)$$

RESULTS AND DISCUSSIONS

Water solubility and flocculation ability of polyelectrolytes are strictly related to physical and chemical characteristics such as: conversion coefficient (C_c), residual monomer concentration (M_r), intrinsic viscosity (η_{intr}) and linearity coefficient expressed by Huggins' constant (k_H).

unde M_{co} reprezintă cantitatea de copolimer AMD/AA luat în analiză și dizolvat în 400 ml apă distilată; TMC reprezintă concentrația totală de monomeri din soluția supusă iradierii; TCC reprezintă concentrația teoretică de copolimer.

Vâscozitatea intrinsecă (η_{intr}) și coeficientul de liniaritate (k_H) se determină prin metoda vâscozimetrică, utilizând vâscozimetru Hoppler BH-2 [10]. Ca solvent s-a utilizat azotatul de sodiu 1N ($NaNO_3$), iar temperatura de lucru a fost de 30°C. η_{intr} se determină pe baza următoarelor relații:

- vâscozitatea relativă η_{rel} :

unde t_{co} reprezintă timpul de cădere al bilei prin soluția de copolimer; t_{cs} reprezintă timpul de cădere al bilei prin soluția etalon.

- vâscozitatea specifică η_{spc} :

- vâscozitatea redusă η_{red} :

unde c_{co} este concentrația soluției de copolimer (%).

Din reprezentarea grafică a vâscozității reduse în funcție de concentrația de copolimer, prin extrapolare, se obțin vâscozitatea intrinsecă η_{intr} și $\tan \alpha$. Constanta de linearitate se determină pe baza relației:

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Solubilitatea în apă și capacitatea de floculare și de adjuvant de coagulare ale polielectrolițiilor sunt legate strict de caracteristicile fizico-chimice ale acestora, și anume: coeficientul de conversie (C_c), concentrația de monomer rezidual (M_r), vâscozitatea intrinsecă (η_{intr}) și coeficientul de liniaritate exprimat prin constanta lui Huggins (k_H).

Conversion coefficient (C_c), is the first important parameter in the characterization of the desired polyelectrolyte and it is required to be higher than 90%. A high conversion coefficient is equivalent with a high monomer transformation efficiency in polymerization process and a substantial reduction of residual monomer concentration, M_r . This is particularly important because of the well-known acrylamide toxicity in the monomer state. For the intrinsic viscosity, η_{intr} , we expected to obtain values over 6 dl/g, which means a linear polymer, without ramifications and good water solubility. Regarding the linearity constant, k_H , we aim to obtain values below 1 because only in this case are solubility and a good flocculation of the polymer ensured. Residual monomer concentration, M_r , has to be less than 0.05% for the polyelectrolyte to be in accordance with rules established by the IPCS - International Programme in Chemical Safety in the document entitled "Environmental Health Criteria-49-Acrylamide". Thus, the acrylamide concentration in treated water should not exceed 0.1 g/L according to the legislation.

Influence of Initiator Concentration [$K_2S_2O_8$] on the Polyelectrolyte Physical and Chemical Parameters

Figures 1-4 show the effect of initiator concentration [$K_2S_2O_8$] on the C_c , M_r , η_{intr} and k_H , for each of the three doses of irradiation used: 2 kGy, 2.5 kGy and 3 kGy.

Coeficientul de conversie (C_c) este primul parametru important prin care caracterizăm polielectrolitul pe care dorim să-l realizăm și trebuie să fie mai mare de 90%. Un coeficient de conversie mare este echivalent cu o eficiență ridicată de transformare a monomerilor în procesul de polimerizare și o reducere substanțială a concentrației de monomer rezidual, M_r . Aceasta este un aspect deosebit de important, cunoscută fiind toxicitatea acrilamidei în stare de monomer. Pentru vâscozitatea intrinsecă, η_{intr} , dorim să obținem valori > 6 dl/g, acest lucru însesnând obținerea unui polimer liniar, fără ramificații, ce prezintă o bună solubilitate în apă. În ceea ce privește constanta de liniaritate, k_H , urmărim ca aceasta să prezinte valori subunitare, deoarece numai atunci sunt asigurate solubilitatea și capacitatea ridicată de floculare. Concentrația de monomer rezidual, M_r , trebuie să prezinte valori sub 0,05%, pentru ca polielectrolitul să fie conform cu normele stabilite de IPCS – International Programme in Chemical Safety, în documentul „Environmental Health Criteria-49-Acrylamide”. Astfel, concentrația acrilamidei în apa tratată nu trebuie să depășească 0,1 g/l conform legislației în vigoare.

Influența concentrației de inițiator [$K_2S_2O_8$] asupra parametrilor fizico-chimici ai polielectroliților

Graficele 1-4 prezintă efectul concentrației de inițiator [$K_2S_2O_8$] asupra parametrilor C_c , M_r , η_{intr} și k_H , pentru fiecare dintre cele trei doze de iradiere utilizate: 2 kGy, 2,5 kGy și 3 kGy.

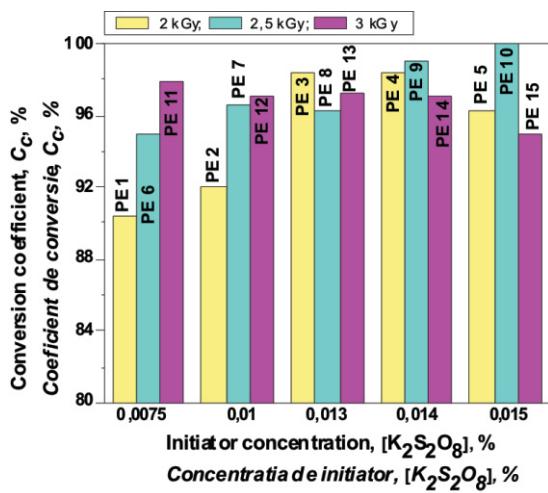


Figure 1. The effect of the initiator concentration $[K_2S_2O_8]$ and irradiation dose on the conversion coefficient, C_c

Figura 1. Efectul concentrației de inițiator $[K_2S_2O_8]$ și al dozei de iradiere asupra coeficientului de conversie, C_c

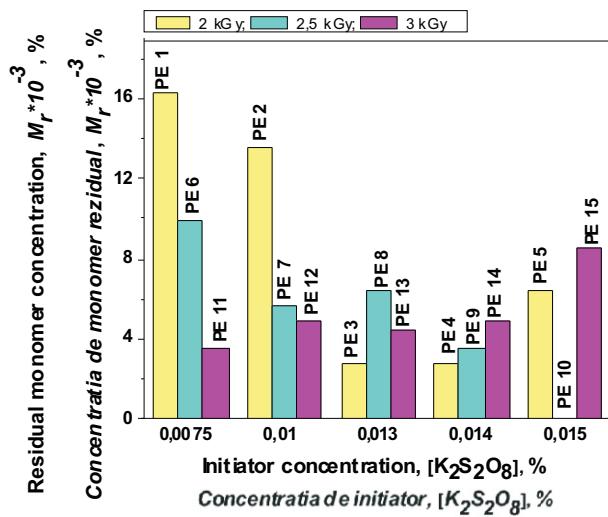


Figure 2. The effect of the initiator concentration $[K_2S_2O_8]$ and irradiation dose on the residual monomer concentration, M_r

Figura 2. Efectul concentrației de inițiator $[K_2S_2O_8]$ și al dozei de iradiere asupra concentrației de monomer rezidual, M_r

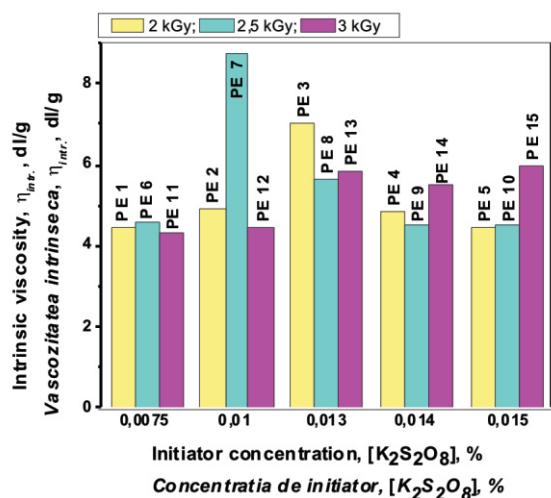


Figure 3. The effect of the initiator concentration $[K_2S_2O_8]$ and irradiation dose on the intrinsic viscosity, η_{intr}

Figura 3. Efectul concentrației de inițiator $[K_2S_2O_8]$ și a dozei de iradiere asupra vâscozității intrinseci, η_{intr}

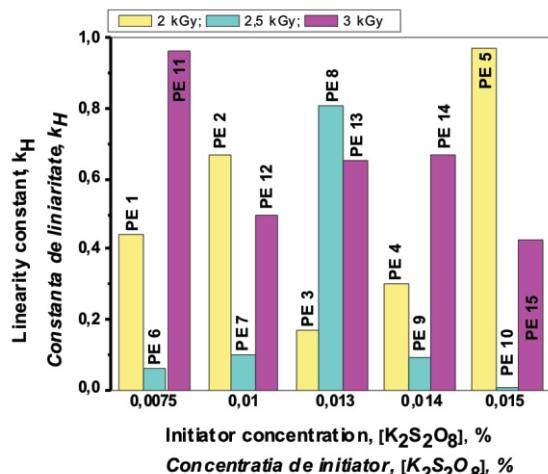


Figure 4. The effect of the initiator concentration $[K_2S_2O_8]$ and irradiation dose on the linearity constant, k_H

Figura 4. Efectul concentrației de inițiator $[K_2S_2O_8]$ și al dozei de iradiere asupra coeficientului de liniaritate, k_H

For all tested samples (PE 1-PE 15), the conversion coefficient C_c increases slightly with the initiator concentration increasing, for all irradiation doses used. Conversion coefficient, C_c , is closely related to residual monomer concentration, M_r . Thus, since all samples show high values of C_c (between 90 and 100%), M_r shows very low values (between 0 and $16.33 \cdot 10^{-3}$ %), and that coincides with the established purpose. Unlike C_c and M_r , intrinsic viscosity η_{intr} and Huggins' constant k_H , remain sensitive to the initiator concentration variation for all used irradiation doses. Usually, the intrinsic viscosity η_{intr} increases rapidly with initiator concentration increasing, reaches a maximum and then decreases rapidly at lower irradiation doses and slower at higher irradiation doses. Huggins' constant, k_H , follows exactly the variation of intrinsic viscosity. Thus, it rises and falls at practically the same rate with the fall and rise of intrinsic viscosity η_{intr} , depending on the initiator concentration. We can say that, by getting high values for the intrinsic viscosity η_{intr} , minimum values are obtained for the linearity constant k_H . The measured values of Huggins' constant k_H are well below 1 even for low values of intrinsic viscosity η_{intr} , and that is a very important result because polyelectrolytes efficiency is assured by their linearity, i.e. by $k_H < 1$.

Based on the results analysis for PE 1-PE 15 samples, the best physical-chemical characteristics that were obtained are as follows:

- for an irradiation dose of 2 kGy and an initiator concentration $[K_2S_2O_8]$ of 0.013%: C_c - 98.33%, M_r - $2.84 \cdot 10^{-3}$ %, η_{intr} - 7.05 dl/g and k_H - 0.17;
- for an irradiation dose of 2.5 kGy and an initiator concentration $[K_2S_2O_8]$ of 0.01%: C_c - 96.66%, M_r - $5.69 \cdot 10^{-3}$ %, η_{intr} - 8.76 dl/g and k_H - 0.097;
- for an irradiation dose of 3 kGy and an initiator concentration $[K_2S_2O_8]$ of 0.013%: C_c - 97.24%, M_r - $4.39 \cdot 10^{-3}$ %, η_{intr} - 5.85 dl/g and k_H - 0.65.

Influence of Chain Transfer Agent [HCOONa] on the Polyelectrolyte Physical and Chemical Parameters

In the radical copolymerization reaction, chain transfer can be achieved through the monomers, the

Se observă că pentru toate probele testate (PE 1-PE 15) coeficientul de conversie C_c crește ușor cu creșterea concentrației de inițiator pentru toate dozele de iradiere utilizate. Parametrul fizico-chimic C_c este strict legat de parametrul M_r . Astfel, deoarece toate probele prezintă valori ridicate ale C_c (cuprinse între 90 și 100%), M_r prezintă, în consecință, valori foarte scăzute (cuprinse între 0 și $16.33 \cdot 10^{-3}$ %), ceea ce coincide cu scopul propus. Vâscozitatea intrinsecă η_{intr} și constanta lui Huggins, k_H , spre deosebire de C_c și M_r , rămân sensibile la variația concentrației de inițiator pentru toate dozele de iradiere utilizate. De regulă, η_{intr} crește rapid cu creșterea concentrației de inițiator, atinge un maxim, după care scade rapid la doze mai mici și mai lent la doze mai mari. Constanta lui Huggins, k_H , urmărește strict variația vâscozității intrinseci. Astfel, aceasta crește și scade practic cu aceeași rată cu care scade și respectiv crește η_{intr} , în funcție de concentrația de inițiator, putând astfel afirma că, prin obținerea de valori mari pentru η_{intr} , se asigură obținerea de valori minime pentru k_H . Valorile măsurate ale constantei lui Huggins, k_H , sunt mult sub unitate, chiar și pentru valori scăzute ale η_{intr} , ceea ce reprezintă un rezultat deosebit de important, deoarece eficacitatea polielectroliților în depoluarea apelor este dată de liniaritatea acestora, adică de un $k_H < 1$.

Pe baza analizei rezultatelor obținute pentru probele PE 1-PE 15, cele mai bune caracteristici fizico-chimice au fost obținute astfel:

- pentru doza de iradiere de 2 kGy, la o concentrație de inițiator $[K_2S_2O_8]$ de 0,013%: C_c de 98,33%, M_r de $2.84 \cdot 10^{-3}$ %, η_{intr} de 7,05 dl/g și k_H de 0,17;
- pentru doza de iradiere de 2.5 kGy, la o concentrație de inițiator $[K_2S_2O_8]$ de 0,01%: C_c de 96,66%, M_r de $5.69 \cdot 10^{-3}$ %, η_{intr} de 8,76 dl/g și k_H de 0,097;
- pentru doza de iradiere de 3 kGy, la o concentrație de inițiator $[K_2S_2O_8]$ de 0,013%: C_c de 97,24%, M_r de $4.39 \cdot 10^{-3}$ %, η_{intr} de 5,85 dl/g și k_H de 0,65.

Influența concentrației agentului de transfer de lanț [HCOONa] asupra parametrilor fizico-chimici ai polielectroliților

În reacția de copolimerizare radicalică, transferul de lanț se poate realiza prin intermediul monomerilor,

solvent, the copolymer formed in reaction or any other substance that exists in the reaction medium. After the chain transfer, copolymer molecular weight decreases because the chain growth is interrupted by the so-called "dead copolymer" formation which is free of radicals on the chain and which, otherwise, could continue the process of copolymerization. The role of the chain transfer agent is to take up the chain transfer reactions, and finally to obtain a linear copolymer, without branches on the chain, with a high intrinsic viscosity and a low linear coefficient.

Figures 5-8 show the chain transfer agent concentration [HCOONa] effect on the C_c , M_r , η_{intr} and k_{tr} , for each of the three doses of irradiation used: 2 kGy, 2.5 kGy and 3 kGy. The value of initiator concentration was kept constant at 0.01%, the value at which we obtained the best results.

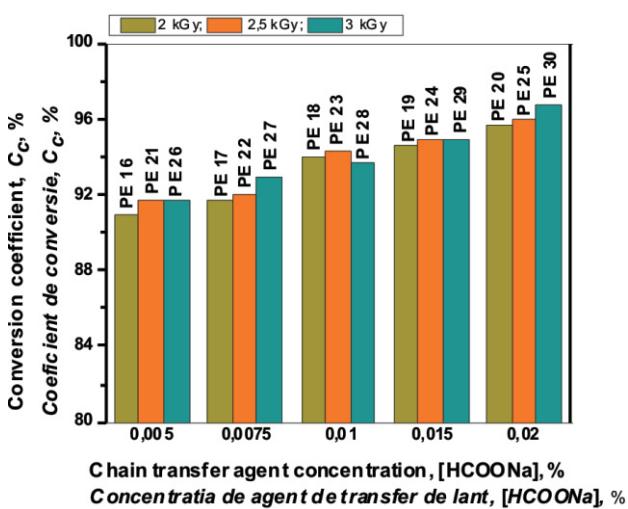


Figure 5. The effect of the chain transfer agent concentration [HCOONa] and irradiation dose on the conversion coefficient, C_c

Figura 5. Efectul concentrației de agent de transfer de lanț [HCOONa] și al dozei de iradiere asupra coeficientului de conversie, C_c

solvantului, copolimerului format în reacție sau oricarei alte substanțe existente în mediul de reacție. În urma transferului de lanț masa moleculară a copolimerului scade, deoarece se întrerupe creșterea lanțului prin formarea așa-numitului „copolimer mort”, lipsit de radicali pe catenă, care altfel ar putea continua procesul de copolimerizare. Rolul agentului de transfer de lanț este acela de a prelua reacțiile de transfer de lanț și de a obține în final un copolimer liniar, fără ramificații pe catenă, cu o vâscozitate intrinsecă mare și cu un coeficient de liniaritate scăzut.

Graficele 5-8 prezintă efectul concentrației agentului de transfer de lanț [HCOONa] asupra parametrilor C_c , M_r , η_{intr} și k_{tr} pentru fiecare dintre cele trei doze de iradiere utilizate: 2 kGy, 2,5 kGy și 3 kGy. Am păstrat constantă concentrația de inițiator la valoarea de 0,01%, aceasta fiind cea la care s-au obținut cele mai bune rezultate.

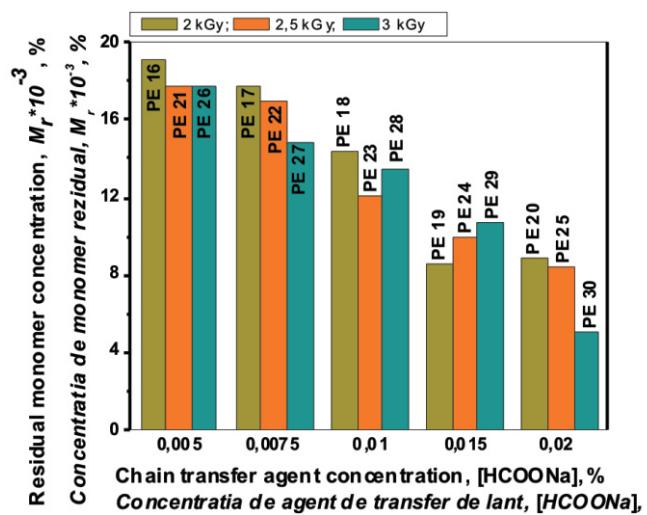


Figure 6. The effect of the chain transfer agent concentration [HCOONa] and irradiation dose on the residual monomer concentration, M_r

Figura 6. Efectul concentrației de agent de transfer de lanț [HCOONa] și al dozei de iradiere asupra concentrației de monomer rezidual, M_r

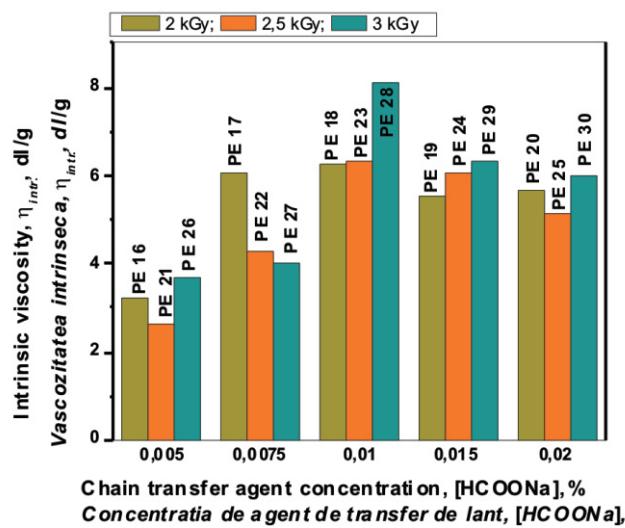


Figure 7. The effect of the chain transfer agent concentration [HCOONa] and irradiation dose on the intrinsic viscosity, η_{intr}

Figura 7. Efectul concentrației de agent de transfer de lanț [HCOONa] și al dozei de iradiere asupra vâscozității intrinseci, η_{intr}

For samples PE 16-PE 30, conversion coefficient C_c is lower than that obtained for samples PE 1-PE 15, but still higher than 90%. This result shows the high efficiency of the polyelectrolytes obtaining method by electron beam irradiation and therefore the involved monomers' high conversion efficiency. Since the physical-chemical parameters C_c and M_r are closely related, we can note that values for M_r are much lower than 0.05%. Intrinsic viscosity η_{intr} and Huggins' constant k_H are strongly influenced by chain transfer agent concentration [HCOONa]. For all used irradiation doses, η_{intr} increases with the chain transfer agent concentration increasing, reach a maximum for a concentration of 0.01% and then decreases at higher concentrations (0.015%, 0.02%). Huggins' constant, k_H , shows the lowest values for chain transfer agent concentrations [HCOONa] of 0.01%, 0.015% and 0.02%.

Based on the obtained results analysis for PE 16-PE 30 samples, we can see that the best physical-

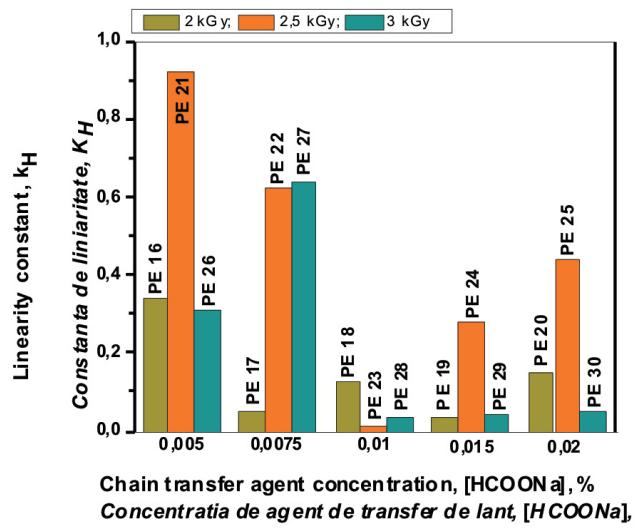


Figure 8. The effect of the chain transfer agent concentration [HCOONa] and irradiation dose on the linearity constant, k_H

Figura 8. Efectul concentrației de agent de transfer de lanț [HCOONa] și al dozei de iradiere asupra coeficientului de liniaritate, k_H

Se observă că pentru probele PE 16-PE 30 coeficientul de conversie C_c este mai scăzut decât cel obținut pentru probele PE 1-PE 15, dar totuși mai mare de 90%. Acest rezultat arată eficiența proceșului de obținere a polielectroliților prin iradiere cu electroni accelerati, deci, randamentul mare de transformare a monomerilor implicați. Deoarece parametrii fizico-chimici C_c și M_r sunt în strânsă dependență unul de celălalt, remarcăm obținerea de valori mult mai mici de 0,05% pentru acesta din urmă. Vâscozitatea intrinsecă η_{intr} și constanta lui Huggins, k_H , sunt puternic influențate de concentrația de agent de transfer de lanț, [HCOONa]. Se observă că pentru toate dozele de iradiere utilizate, η_{intr} crește cu creșterea concentrației de agent de transfer de lanț, atingând un maxim pentru concentrația de 0,01% și manifestând o scădere la concentrații mai mari (0,015%, 0,02%). Constanta lui Huggins, k_H , prezintă, în schimb valorile cele mai scăzute pentru concentrațiile de agent de transfer de lanț, [HCOONa] de 0,01%, 0,015% și 0,02%.

Pe baza analizei rezultatelor obținute pentru probele PE 16-PE 30, constatăm că cele mai bune valori

chemical characteristics were obtained for [HCOONa] of 0.01%, as follows:

- for an irradiation dose of 2 kGy: C_c - 93.98%, M_r - $14.34 \cdot 10^{-3}$ %, η_{intr} - 6.23 dl/g and k_H - 0.13;
- for an irradiation dose of 2.5 kGy: C_c - 94.32%, M_r - $12.07 \cdot 10^{-3}$ %, η_{intr} - 6.31 dl/g and k_H - 0.015;
- for an irradiation dose of 3 kGy: C_c - 93.65%, M_r - $13.49 \cdot 10^{-3}$ %, η_{intr} - 8.11 dl/g and k_H - 0.032.

CONCLUSIONS

For a given chemical composition, there is an optimum irradiation dose, an optimum initiator concentration, $[K_2S_2O_8]$, and an optimal chain transfer agent concentration, [HCOONa], which gives the maximum values for C_c , M_r , η_{intr} and k_H . Experiments carried out to highlight the effect of initiator concentration, $[K_2S_2O_8]$, on the parameters of interest for polymeric flocculant material showed that the best results were obtained for a dose of 2.5 kGy ($C_c > 94\%$, $M_r < 8.52 \cdot 10^{-3}$, η_{intr} between 4.51 dl/g and 8.76 dl/g, $k_H < 1$). Keeping constant the initiator concentration (0.01%), but varying the chain transfer agent concentration, [HCOONa], and the irradiation dose, the best results were obtained for concentration of 0.01%: $C_c > 93\%$, $M_r < 14.43 \cdot 10^{-3}$, $\eta_{intr} > 6$ dl/g and $k_H < 0.15$. The polymeric materials obtained in such conditions and characterized by $C_c > 90\%$, $M_r < 0.05\%$, $\eta_{intr} > 6$ dl/g and $k_H < 1$ satisfy the conditions for their use as flocculants in wastewater remediation, which means that they are able to induce advanced coagulation-flocculation process.

pentru caracteristicile fizico-chimice sunt obținute în cazul utilizării unei concentrații de agent de transfer de lanț, [HCOONa] de 0,01%, astfel:

- pentru $D_{iradiere}$ de 2 kGy: C_c de 93,98%, M_r de $14,34 \cdot 10^{-3}$ %, η_{intr} de 6,23 dl/g și k_H de 0,13;
- pentru $D_{iradiere}$ de 2,5 kGy: C_c de 94,32%, M_r de $12,07 \cdot 10^{-3}$ %, η_{intr} de 6,31 dl/g și k_H de 0,015;
- pentru $D_{iradiere}$ de 3 kGy: C_c de 93,65%, M_r de $13,49 \cdot 10^{-3}$ %, η_{intr} de 8,11 dl/g și k_H de 0,032.

CONCLUZII

Pentru o compoziție chimică dată există o doză optimă de iradiere, $D_{iradiere}$, o concentrație optimă de inițiator, $[K_2S_2O_8]$, și o concentrație optimă de agent de transfer de lanț, [HCOONa] care conferă valori maxime pentru C_c , M_r , η_{intr} și k_H . Experimentele privind efectul concentrației de inițiator, $[K_2S_2O_8]$, asupra parametrilor de interes pentru materialul polimeric floculant au arătat că cele mai bune rezultate s-au obținut pentru doza de 2,5 kGy ($C_c > 94\%$, $M_r < 8,52 \cdot 10^{-3}$, η_{intr} cu valori cuprinse între 4,51 dl/g și 8,76 dl/g, iar $k_H < 1$). Păstrându-se constantă concentrația de inițiator (0,01%), dar variind concentrația de agent de transfer de lanț, [HCOONa], și doza de iradiere, $D_{iradiere}$, cele mai bune rezultate s-au obținut pentru concentrația de 0,01%: $C_c > 93\%$, $M_r < 14,43 \cdot 10^{-3}$, $\eta_{intr} > 6$ dl/g, iar $k_H < 0,15$. Materialul polimeric obținut în aceste condiții și caracterizat prin $C_c > 90\%$, $M_r < 0,05\%$, $\eta_{intr} > 6$ dl/g și $k_H < 1$ îndeplinește condițiile utilizării ca floculant în depoluarea apelor reziduale, adică este capabil să inducă procesul de coagulare-floculare avansată.

REFERENCES

1. Martin, D., Fiti, M., Radu, A., Dragusin, M., Cojocaru, G., Margarirescu, A., Indreas, I., *Rad. Phys. Chem.*, 1995, 45, 4, 615-621.
2. Martin, D., Dragusin, M., Radu, A., Oproiu, C., Radoiu, M., Cojocaru, G., Marghitu, S., *Nucl. Instrum. Meth. B*, 1996, 113, 1-4, 106-109.
3. Zuga, M.D., Miu, L., Crudu, M., Bratulescu, V., Iovu, H., Manaila, E., *Adv. Mat. Res.*, 2007, 23, 333-336.
4. Zuga, M.D., Iovu, H., Trandafir, V., Manaila, E., Martin, D., Stelescu, M.D., *J. Optoelectron. Adv. M.*, 2007, 9, 11, 3325-3329.

5. Stelescu, M.D., Niculescu-Aron, I.G., Manaila., E. *Materiale plastice*, **2009**, 46, 1, 48-52.
6. Manaila, E., Stelescu, M.D., *Revista de Pielărie Încălțăminte (Leather and Footwear Journal)*, **2011**, 11, 1, 43-52.
7. Edzwald, J.K., *Water Sci. Technol.*, **1993**, 27, 11, 21-35.
8. Fetting, J., Ratnaweera, H., Odegaard, H., *Water Supply Manage*, **1991**, 9, 19-26.
9. McCormick, C.L., Hester, R.D., Morgan, S.E., Safieddine, A.M., *Macromolecules*, **1990**, 23, 8, 2124-2131.
10. Dimonie, M., Boghina, C., Cincu, C., Marinescu, M., Marinescu, N., Polyacrylamide (in Romanian), **1986**, Technical Publishing House, Bucharest, 36-36, 194-197.