

УДК 541.64

2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТ ЖӘНЕ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ СОПОЛИМЕР ГЕЛЬДЕРІНІҢ ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕ КОМПЛЕКС ТҮЗУІ

А.Қ. Тоқтабаева, М.А. Якияева, Г.А. Мун

**Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан Республикасы,
a.toktabayeva@inbox.ru**

2-гидроксиэтилакрилат пен метилметакрилат сополимер гидрогельдерінің полиакрил қышқылымен интерполимерлі комплекс түзу заңдылықтары зерттелген. Комплекс сутектік байланыстар арқылы түзетіні және комплекске температураның, полиакрил қышқылының концентрациясы, молекулалық массасы әсер ететіні зерттелген.

Интерполимерлі комплекс (ИПК) түзілуіне алып келетін әр текті макромолекулалардың, әрекеттесуі соңғы он жылдық бойы интенсивті зерттеу объектісі болып табылады. Қазіргі уақытқа осы мәселеге арналған жариялымдар жеткілікті саны шықты: бұл осы жүйелердің бірқатар өндіріс процестері, жаңа медициналық препараттарды жасау үшін, сонымен бірге күрделі биохимиялық процестерді моделдеу үшін маңыздылығын куәландырады. ИПК түзілуіне алып келетін макромолекулалардың әрекеттесу шарттарының бірі олардың химиялық комплиментарлығы болып табылады [1/.

Ертеректе, авторлармен радикалды сополимеризация әдісімен 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) пен метилметакрилат (ММА) негізінде жаңа суда ісінетін термосезімтал сополимерлер алынған [2/. Алынған гидрогельдер температураға сезімталдығы және температураның өсуімен контракцияға ұшырайтыны анықталған. Осы жұмыста гидрогельдердің полиакрил қышқылымен (ПАҚ) комплекс түзу заңдылықтары зерттелген.

Тәжірибелік бөлім

ГЭА және ММА негізінде тігілген сополимерлерді заттық иницирлеу әдісімен радикалдық полимерлеу арқылы алған. Инициатор ретінде азо-бис-изо май қышқылын қолданған. Тігілген сополимерлер алуда тігуші агент ретінде МБАА қолданған [3/.

Полимерлі гидрогельдердің бірқалыпты ісіну дәрежесі келесі формуламен анықталады:

$$\alpha = (m - m_0) / m_0,$$

мұндағы m - гидрогельдің бірқалыпты ісінгеннен кейінгі массасы, m_0 - құрғақ гелдің массасы.

Комплекс түзу реакцияларын жүргізгенде бірқалыпты ісінген гидрогельдерді берілген жағдайда (таблетка) түрінде температурасы тұрақты 293 К ПАҚ ерітінділеріне салып қояды.

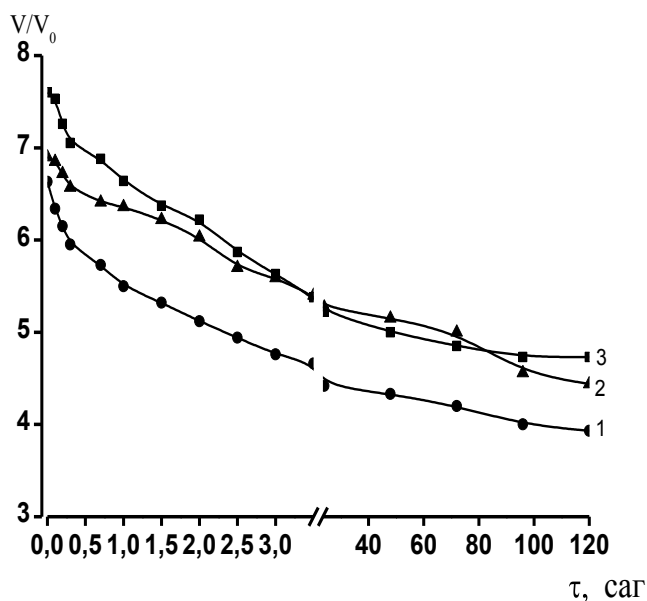
Комплекс түзу процесін олардың уақыт өткен сайын көлемінің өзгеруімен анықталған. Полимерлі гидрогельдердің салыстырмалы көлемін В-630 катетометр көмегімен өлшеп және v/v_0 қатынасымен бағалаған.

Мұндағы v_0 және v -синтез кезіндегі үлгілердің көлемі және берілген жағдайдағы бірқалыпты ісіну күйі.

Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

Сополимер ГЭА-ММА тігілген гидрогелдерінің ПАҚ-пен комплекс түзу кинетикасы зерттелді. Ол үшін бір қалыпты ісінген гидрогельдерді ПАҚ-тің сулы ерітінділеріне салып, олардың уақыт бойынша салыстырмалы көлемдерінің өзгеруін бақылаған.

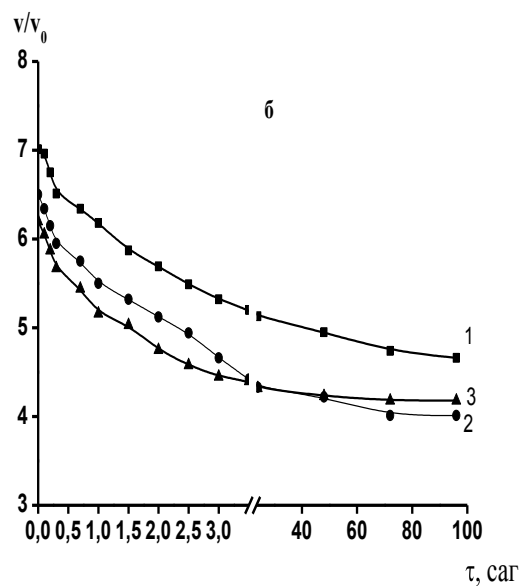
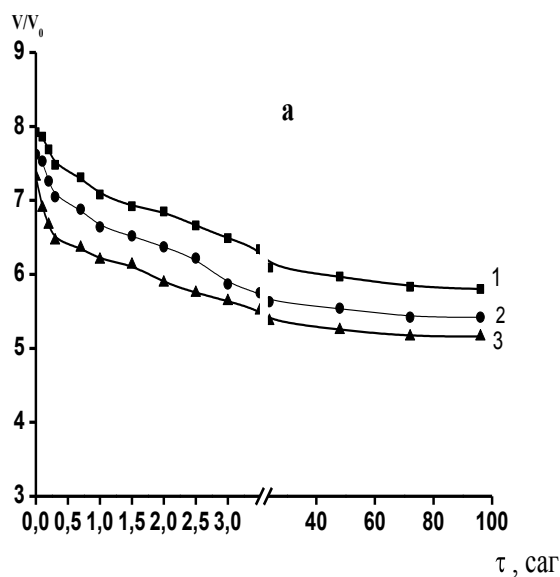
ГЭА - ММА тігілген гидрогельдердің ПАҚ-пен комплекс түзуі кезінде, гидрогель үлгілерінің контракция құбылысы байқалған (1-сурет). Комплекс түзу ПАҚ-тің иондалмаған топтарының арасында түзілетін сутектік байланыстар және ГЭА – ММА гидрогельдерінің карбонилді оттегі атомы есебінен жүреді, яғни ИПК бастапқы торға қарағанда гидрофобты болады және гидрогельдердің сығылуына алып келеді. Мәселен, бастапқы мономерлік қоспасы (БМК) [ГЭА]:[ММА] = 70:30 мол.% гидрогелінің бастапқы қалыпты ісіну қабілеті 7 болса, ПАҚ-пен комплекс түзу барысында 5 тәулікте 4-ке жетеді.

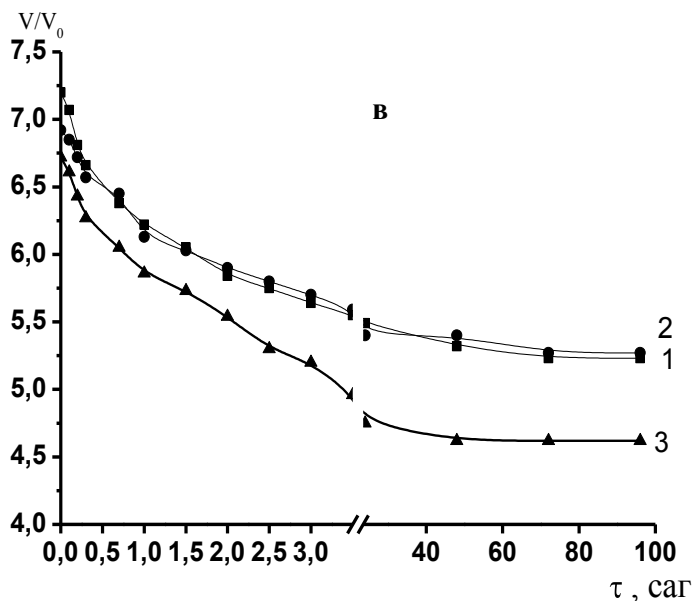


БМҚ [ГЭА]:[ММА] = 70:30 (1);
80:20 (2); 90:10 (3) мол. %
 $C_{\text{ПАК}} = 0,05$ моль/л
 $MM_{\text{ПАК}} = 250000$

1-сурет. ГЭА-ММА гидрогельдерінің ПАҚ -тың сулы ерітіндісінде ісінуі қабілетінің кинетикасы

Бастапқы мономерлік қоспаның мөлшеріне тәуелсіз [ГЭА]:[ММА] = 70:30; 80:20; 90:10 мол.%, қоршаған ортада ПАҚ концентрациясын 0,01 -ден 0,1 моль/л-ге дейін арттырғанда гидрогельдер одан да қатты сығылып, нәтижесінде ПАҚ-тың диссоциациялану дәрежесі кеміп, гидрогель торларына енген ПАҚ мөлшері артады (2-сурет). Мысалы, БМҚ [ГЭА]:[ММА] = 70:30 мол.% гидрогелінің ісіну дәрежесі полиакрил қышқылының концентрациясы 0,01 моль/л-де 8-ден 6-ға дейін өзгерсе, 0,1 моль/л концентрациясында 5-ке дейін төмендейді.

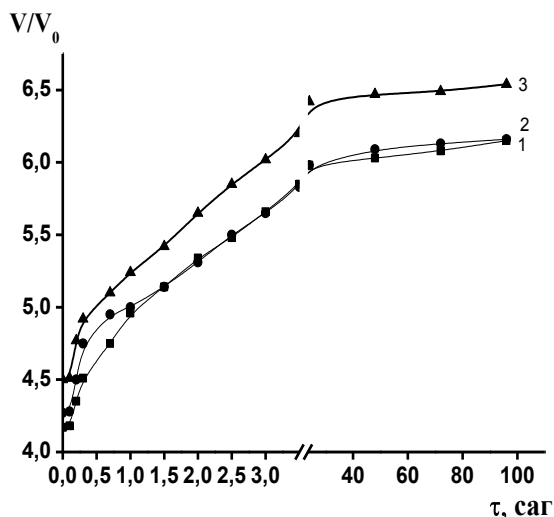




БМҚ [ГЭА]:[ММА] = 70:30 (а); 80:20 (б); 90:10 (в) мол.%,
 $C_{\text{ПАК}} = 0,01$ (1); $0,05$ (2); $0,1$ (3) моль/л; $MM_{\text{ПАК}} = 250000$

2-сурет ГЭА-ММА гидрогелінің ПАК-тің әртүрлі концентрациясында ісіну қабілетінің кинетикасы

3-суретте көрсетілгендей, алынған ГЭА-ММА-ПАК интерполимерлік комплексті суға ауыстырғанда гидрогельдердің салыстырмалы көлемінің артуы байқалған. Бастапқы мономерлік қоспасы [ГЭА]:[ММА] 70:30 мол.% гидрогелінің ісіну қабілеті 5 тәулікте 4,5-тен 6-ға дейін артса, [ГЭА]:[ММА] 90:10 мол.% гидрогелінің ісіну қабілеті сол уақытта 6,5-ке жетеді, яғни құрамында ММА мөлшері аз гидрофильдірек гельдердің ісіну қабілеті жоғары. Бұл ПАК-тің гидрогель торында ортаның рН-ның артуы есебінен карбоксилді топтарының иондалуын білдіреді. Бұл жағдайда гидрогельдердің бастапқы салыстырмалы көлемі артады.

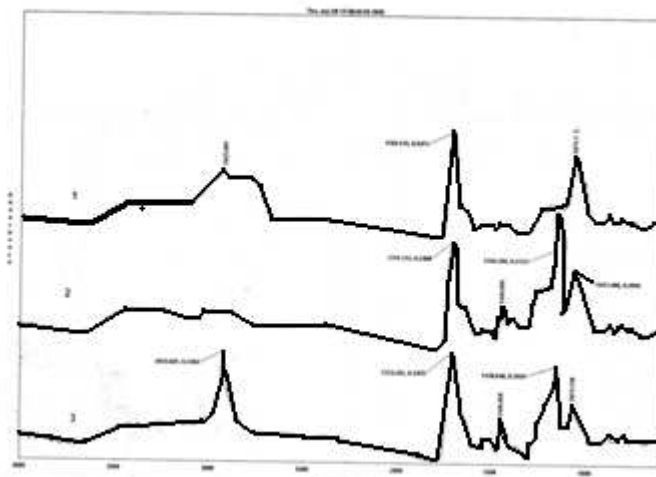


БМҚ [ГЭА]:[ММА] = 70:30 (1);
 80:20 (2); 90:10 (3) мол.%

$C_{\text{ПАК}} = 0,1$ моль/л

3-сурет. ГЭА-ММА-ПАК
 комплексінің суда ісіну
 қабілетінің кинетикасы

Комплекс түзуге қатысқан полимерлер арасында сутектік байланыстардың түзілуін дәлелдеу мақсатында интерполимерлік комплекстердің ИҚ-спектрлері түсірілген. ГЭА-ММА сополимері мен ПАК арасындағы поликомплекстерінің ИҚ-спектрлері 4-суретте көрсетілген. Суреттегі мәліметтерден ИҚ спектрлерінде бастапқы полимерлік компоненттерге қатысты сипаттамалы жолақтарды көруге болады. Сонымен қатар, ПАК молекуласына қатысты карбонильді топтарының (1700 cm^{-1}), валенттік тербеулеріне қатысты жолақтар үшін қысқа толқындық ауданға (1723 cm^{-1}) қарай ығысу байқалады, яғни бұл ГЭА мономерлік буындарының гидроксил топтары мен ПАК карбоксил $\text{C}=\text{O}$ тобы арасында сутектік байланыстың түзілуімен байланысты болса керек.

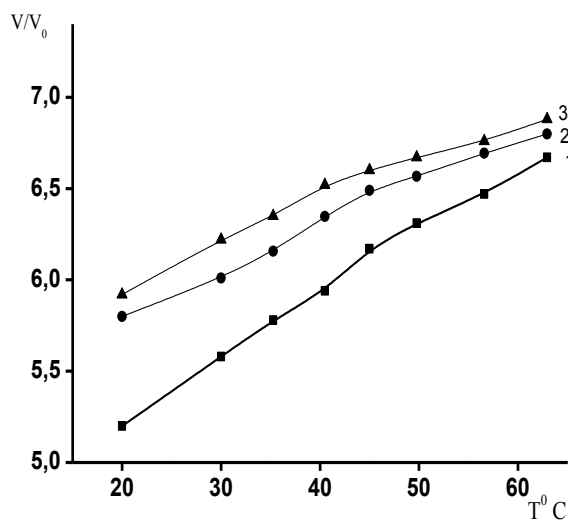


ПАҚ (1), ГГ ГЭА-ММА (2); ИПК ГЭА-ММА-ПАҚ (3)

4-сурет. ГЭА-ММА гидрогельдерінің ПАҚ-пен интерполимерлі комплексінің ИҚ-спектрлері

Алынған ГЭА-ММА полимерлі гидрогельдерге және ГЭА-ММА-ПАҚ комплексіне температураның әсерін зерттегенде полимерлі гидрогельдердің көлемдері кішірейсе /2/, комплекстердің температураның әсерінен ісінетіні анықталған (5-сурет).

Бұл температураның әсерінен молекулалардың қозғалу жылдамдығы артып, полиакрил қышқылының иондану есебінен ісіну дәрежесі артатынын дәлелдейді.



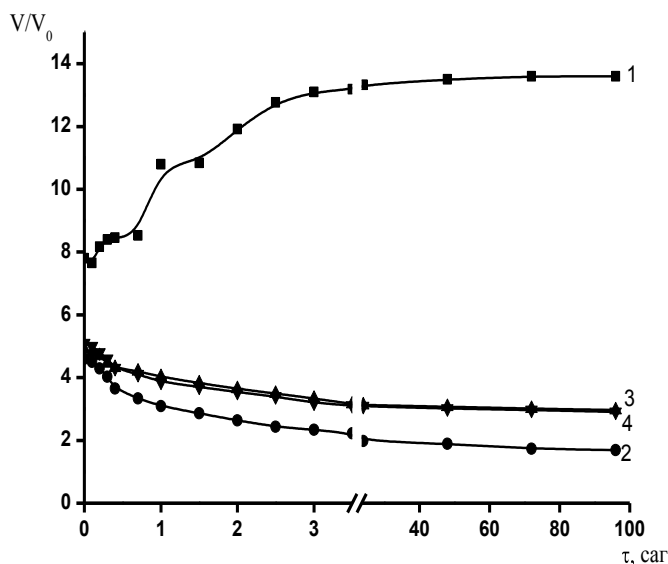
БМҚ [ГЭА]:[ММА] = 70:30
(1); 80:20 (2); 90:10
(3) мол.%

5-сурет. ГЭА-ММА-ПАҚ комплекстерінің әртүрлі температурадағы ісіну қабілеті

Сутектік байланыстар және гидрофобты эффектілермен бір мәнді дәрежеде тұрақтанған жүйенің поликомплекс түзуге қабілеттілігі, әсер етуші компоненттердің молекулалық массасымен анықталады. /4, 5/ жұмыстарда ИПК түзудің критикалық жоғары және төмен молекулалық массалар болатыны, оның шегінен тыс молекулалық массада ИПК түзілмейтін, кооперативтік әсерлердің болмауынан, сондай-ақ сәйкесінше стериялық қиындықтардың болуынан екені көрсетілген.

Берілген жұмыста ПАҚ-тің молекулалық массасының СПЛ ГЭА-ММА гидрогельдерімен комплекс түзуге әсері анықталады. Молекулалық массалары 2000, 250000, 450000, 750000 полиакрилонитрил қышқылын пайдаланып, кооперативтік эффекттің қатысуымен ИПК-нің түзілуі байқалған. 6-суретте бірқалыпты ісінген ГЭА-ММА гидрогельдерінің молекулалық массасы 2000 тең сызықты полиакрилонитрил қышқылының әсерінен гидрогельдердің ісінетіні көрініп тұр. Бақыланған құбылысты полиэлектролитті гельдердің ісінуінің диффузиялық теориясымен түсіндіруге болады /6/. Бұл теория бойынша зарядталған тордың ісіну параметрлері негізінен гидрогель-ерітінді беткі қабатындағы екі қабатты электр қатпарының жағдайымен анықталады. Торлардың қосымша ісінуі бұрын /7/ жұмысында торлы полиакрилонитрил қышқылымен поливинил спиртінің комплекс түзуді зерттеу барысында анықталғандай, поликомплексінің қалыптасуы барысында гелдің сыртқы бетінде заряд

тығыздығының жоғарылауы нәтижесімен түсіндіріледі. Комплексің түзілуі, негізінен, гидрогельдің беткі қабатында жүзеге асады және осы кезде гидрогель-ерітінді шекарасында полимерлі торды созатын екі қабатты электр қатпары пайда болады, соның әсерінен полимерлі тор кеңейеді. Поликарбон қышқылының ММ ұзындығы өскен сайын, олардың ИПК әсерлесуге бейімділігін күшейтеді. СПЛ ГЭА-ММА гидрогелінің ПАҚ-тың ММ 450000 және 750000 әсері үлгілердің сығылуына онша әсер етпейді, ол ИПК-нің түзілуі стериялық факторлардан қиындайды, яғни молекулалық масса 450000 жоғары критикалық молекулалық массаға жатқызуға болады, одан жоғарғы молекулалық массалар комплекс түзуге әсер етпейді, ал төменгі критикалық молекулалық массаның мәні 2000 екені көрініп тұр.



ММ (ПАК) = 2000 (1); 250000 (2); 450000 (3); 750000 (4)

БМҚ [ГЭА]:[ММА] = 90:10
мол.%; $C_{\text{ПАК}} = 0,05$ моль/л

6-сурет. ГЭА-ММА гидрогелдердің ПАҚ-ның әртүрлі молекулалық массада ісінуі қабілетінің кинетикасы

Сонымен, ГЭА-ММА тігілген сополимерлерінің полиакрил қышқылымен интерполимерлі комплекс сутектік байланыстар арқылы түзетіні және комплекске температураның, полиакрил қышқылының концентрациясы, молекулалық массасы әсер ететіні зерттелген.

Әдебиет

1. Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolymer complexes // Adv. Polym. Sci. - 1981. - V. 41. -P. 99-147.
2. Нұрдәулет Еркінтай, Ә.Қ. Токтабаева, Г.А. Мун. 2-Гидроксиэтилакрилат пен метилметакрилат гидрогельдерінің синтезі және физика-химиялық қасиеттері // Вестник КазНУ. – 2008. - №4(52). – Б.92-95.
3. Okano, T.; Kikuchi, A.; Sakurai, Y.; Takei, Y.; Ogata, N. Polymeric drug delivery systems for treatment of cardiovascular calcification, arrhythmias and restenosis // Controlled Release. - V.36. -1995. -P. 125
4. С.Н. Шмаков, Г.Т. Ахметкалиева, Г.А.Мун, Р.А.Абдыкалыкова Интерполимерные комплексы поли-2-гидроксиэтилакрилата с полиакриловой кислотой // Вестник КазГУ, серия хим. -2003, №2(30). – С. 145-148.
5. Хуторянский В.В. Интерполимерные комплексы полимеров простых виниловых эфиров и композиционные материалы на их основе. Автореф. дис. канд. хим. наук. -Алматы. -2000. -26 с.
6. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я., Применение диффузионного подхода для описания набухания полиэлектролитных гидрогелей // ВМС А-Б1995- Т.37, № 1, С. 147-153.
7. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я., О набухании полиэлектролитных гидрогелей в растворах линейных гидрогелей // ВМС А. -1993.- Т.35, № 11, С. 93-96.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГЕЛЕЙ СОПОЛИМЕРОВ 2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

А.К. Токтабаева, М.А. Якияева, Г.А. Мун

Исследованы закономерности образования интерполимерных комплексов гидрогелей на основе сополимеров 2-гидроксиэтилакрилата и метилметакрилата с полиакриловой кислотой и влияние температуры, концентрации, молекулярной массы. Установлено, что комплекс образуется за счет водородных связей.

COMPLEX FORMATION OF 2-HYDROXYETHYLACRYLATE AND METHYLMETHACRYLATE COPOLYMER GELS WITH WATER SOLUTIONS OF POLYACRYLIC ACID

A.K. Toktabayeva, M.A. Yakiyayeva, G.A. Mun

Formation of interpolymer complexes of hydrogels on basis of 2-hydroxyacrylate and methylmethacrylate copolymers with polyacrylic acid and influence of temperature, concentration, molecular weight are investigated. It is established that the complex is formed due to formation of hydrogen bonds.

УДК 541.64

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АКРИЛОВЫХ ПОЛИКИСЛОТ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СТИМУЛЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

А.К. Токтабаева, Е.М. Шайхутдинов, Ф.Р. Султанов, М.А. Якияева, Г.А. Мун

**Казахский национальный университет им. аль-Фараби
Алматы, Казахстан, e-mail: asel.toktabaeva@kaznu.kz**

В работе показана возможность регулирования термочувствительных свойств полиакриловой и полиметакриловой кислот путем их комплексобразования с ионами меди и никеля.

Все водорастворимые полимеры, заряженные и неионные, вследствие дифильности макромолекул в той или иной степени проявляют чувствительность к воздействию температуры окружающей среды за счет сдвига гидрофильно – гидрофобного баланса макроцепи. При повышении температуры происходит разрушение водородных связей между функциональными группами полимера и молекулами воды, при этом также усиливаются внутри- и межмолекулярные гидрофобные взаимодействия, в результате чего вода становится плохим растворителем в термодинамическом отношении, что можно трактовать в терминах разрушения гидратных оболочек функциональных групп. При этом для водных растворов линейных макромолекул, характеризующихся наличием нижней критической температуры растворения (НКТР), при достижении температуры фазового перехода наблюдается разделение на две фазы – обогащенную и обедненную полимером /1, 2/.

В настоящей работе нами была исследована комплексообразующая способность линейных поликислот – полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) по отношению к ионам переходных металлов (медь и никель) с точки зрения возможности регулирования их термочувствительных свойств. Можно ожидать, что образование водонерастворимых соединений с ионами металлов будет способствовать разрушению гидратных оболочек. Исходя из этого можно предположить, что образование комплекса обеспечит повышение (или возникновение) термочувствительности исследуемых полимеров.

Термочувствительность исследовалась методом турбидиметрии путем измерения оптической плотности раствора при варьировании температуры, как и в предыдущих разделах. При этом для полимеров обладающих выраженной термочувствительностью с повышением температуры и при достижении ее определенного значения, соответствующего температуре фазового расслоения, должно наблюдаться повышение мутности (оптической плотности).