

ӘОЖ 541.64

ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТ - АКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫ СОПОЛИМЕРЛЕРІ НЕГІЗІНДЕГІ ЖАҢА ПОЛИАМФОЛИТТІ ГИДРОГЕЛЬДЕР

П.И. Үркімбаева, А.Қ. Тоқтабаева, М.А. Якияева

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

Диметиламиноэтилметакрилат-акрил қышқылы сополимерлер гидрогельдеріне ортаның рН-ның және температурасының әсері зерттелген. Зерттеу барысында осы алынған ДАЭМ-АҚ жаңа полиамфолитті гидрогельдерінің термосезімтал екендігі және поликатионды полимерлерге тән қасиет көрсететіндігі дәлелденген.

Синтетикалық катионды полимерлер бірқатар керемет физика-химиялық қасиеттеріне байланысты фармацевтика және медицина практикасында кеңінен қолданылуда. Теріс зарядталған бактериалды жасушаларға адсорбциялануына байланысты, көптеген катионды полимерлер антимикробты қасиетке ие. Негізінен бұлар, жанама немесе негізгі тізбектерінде - біріншілік, екіншілік, үшіншілік және төртіншілік аммоний топтарын құрайтын азотқұрайтын полимерлер. Антимикробты қасиетке ие катионды полимерлердің ішінде көбірек таралғаны және зерттелгені болып ионендер, полиэтиленминдер, полиамидоаминдерді атауға болады. Олардың физиологиялық қасиеттері мен уыттылығы бірқатар құрылымдық факторларға байланысты: негізгі тізбектің табиғатына, алкилді орынбасарлардың құрылымына, оң зарядтардың тығыздығына және таралуына және т.б. Осыған байланысты катионды полимерлерді түрлендіру өзекті мәселе болып табылады /1/.

Ертеректе химиялық физика және жоғары молекулалық қосылыстар химиясы кафедрасында әртүрлі функционалді мономерлердің (гликольдер мен моноэтаноламиннің винил эфирі, винилалкил эфирі, акрил қышқылы, 2-метакрилоилоксиэтил-триметиламмоний хлориді, N-изопропилакриламид және т.б.) негізінде сызықты және торлы құрылымды жаңа катионды, анионды және амфотерлі полимерлер синтезделген. Олардың полиакрил қышқылымен, беттік белсенді заттармен, ионды металдармен және т.б. комплекстүзулерінің фундаменталді заңдылықтары зерттелген, мұндай полимерлер мен поликомплексстерді физиологиялық белсенді заттарды тасымалдағыштары, ауыр және асыл металдардың сорбенттері, флокулянттары және т.б. ретінде қолданудың тиімділігі көрсетілген /2,3/.

Ұсынылған жұмыс диметиламиноэтилметакрилат (ДАЭМ) - акрил қышқылы (АҚ) сополимерлері негізінде жаңа гидрогельдер алып, олардың ортаның рН-на және температураға әсерін зерттеуге негізделген.

ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

ДАЭМ және АҚ полиамфолитті гидрогелдері үшөлшемді сополимерлеу жолымен синтезделді. Тігуші агент ретінде N,N'- метилен-бис-акриламид және инициатор ретінде аммоний персульфаты қолданылды. Синтез 60 °С температурада, молибденді шыныдан жасалынған дәнекерленген ампулада жүргізілді.

Гельдердің ісіну дәрежесі α мына формуламен анықталған:

$$\alpha = \frac{m_{\text{ісінген}} - m_{\text{кепкен}}}{m_{\text{кепкен}}},$$

мұндағы, $m_{\text{ісінген}}$ – ісінген гельдердің массалары,

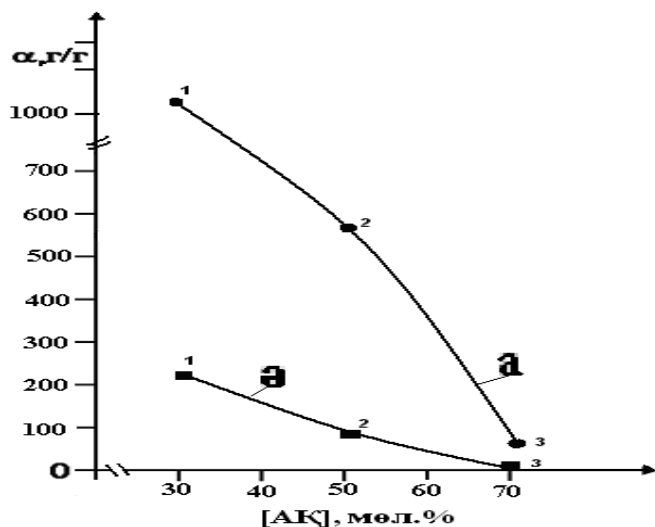
$m_{\text{кепкен}}$ - кепкен гельдердің массалары.

ДАЭМ-АҚ сополимерлері гидрогельдерінің температураның артуы жағдайында алынған (судағы, әр түрлі массалы ПАҚ ерітінділеріндегі) ісіну қасиеттерін зерттедік. Зерттеулер нәтижелері бойынша $f(T)=V/V_0$ тәуелділік графигін алдық.

НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

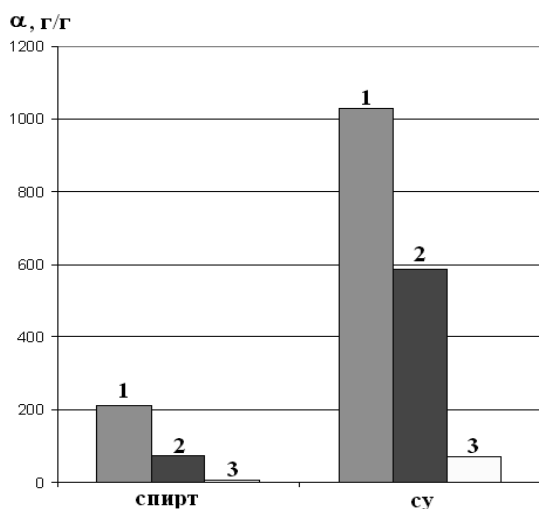
1-суретте ДАЭМ–АҚ сополимерлері гидрогельдерінің судағы және спирттегі ісіну дәрежесіне бастапқы мономерлік қоспа мөлшерінің әсері көрсетілген. ДАЭМ-ның концентрациясының азайған сайын тігілген сополимерлердің шығымының төмендейтіндігі, ал ДАЭМ-АҚ сополимерлерінің гидрогельдерінің судағы және спирттегі бірқалыпты ісіну дәрежесі (α) жоғарылайтындығы көрініп

түр. Біз байқаған ДАЭМ-АҚ сополимерлері гидрогельдерінің α шамасының жоғарылауын активтілігі төмен мономер ДАЭМ-ның концентрациясын арттырғанда тігілу дәрежесінің төмендеуімен түсіндіруге болады. Алынған нәтижелер 2-суреттегі диаграммаларда көрсетілген.



1-сурет. ДАЭМ–АҚ сополимерлері гидрогельдерінің судағы (а) және спирттегі (ә) ісіну дәрежесіне БМҚ мөлшерінің әсері

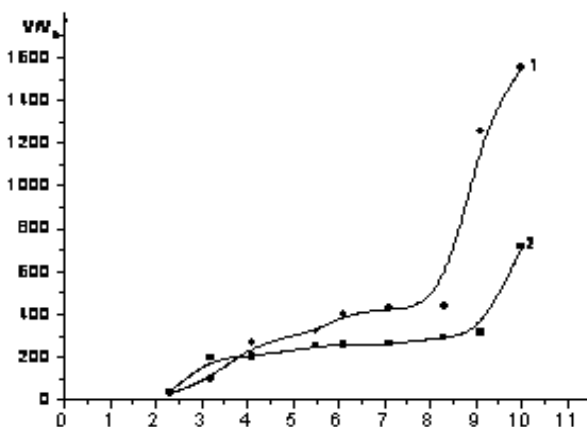
БМҚ([ДАЭМ]:[АҚ])=70:30 (1); 50:50 (2); 30:70 (3) моль.%



2-сурет. ДАЭМ-АҚ сополимерлері гидрогельдерінің спирттегі және судағы ісіну дәрежесі

БМҚ([ДАЭМ]:[АҚ])=70:30 (1); 50:50 (2); 30:70 (3) моль.%

ДАЭМ-АҚ сополимер гидрогельдерінің ісіну параметрлеріне ортаның рН-ның әсері зерттелген. 3-суреттен алынған мәліметтер бойынша жаңа гидрогельдер поликатиондарға тән қасиет көрсетеді, яғни мұнда гидрогель қышқыл ортада жиырылып, сілтілік ортада ісінді. Мысалы, БМҚ ([ДАЭМ]:[АҚ])=70:30 моль.% үшін рН=3 –те ісіну қабілеті 100 болса, рН=10 –да 1500-ге жетеді. Ал, БМҚ([ДАЭМ]:[АҚ])=30:70 моль.% үшін рН=3-те ісіну қабілеті 200 болса, рН= 10-да ісіну қабілеті 700 шамасында болады.



3-сурет. ДАЭМ-АҚ сополимерлері гидрогельдерінің ісіну параметрлеріне ортаның рН-ның әсері

БМҚ([ДАЭМ]:[АҚ]) = 70:30 (1); 30:70 (2) моль.%

ДАЭМ-АҚ сополимерлер гидrogельдерінің құрамындағы АҚ мөлшері артқан сайын оның ісіну дәрежесі төмендейді.

Температураның өзгеруімен көлемдік фазалық ауысуға қабілетті гидrogельдерді үш топқа классификациялауға болады:

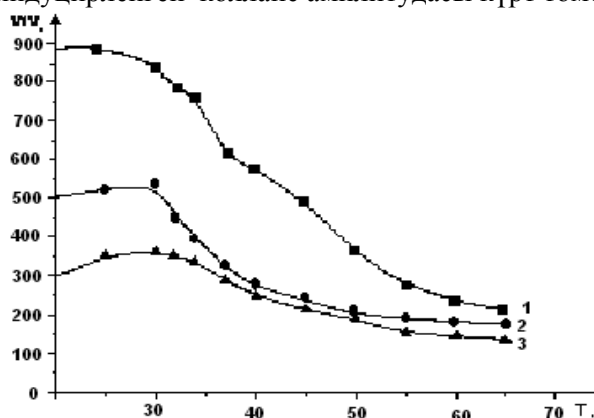
1. термоісінетін полимерлер – температураның жоғарылауымен көлемдерін ұлғайтады, оларды акриламид, акрил және метакрил қышқылы және т.б. сияқты гидрофильді мономерлерден синтездейді;

2. термосығылатын гидrogельдер – керісінше, қыздырғанда коллапсқа ұшырайтын полимерлер, оларды гидрофобты топтары бар N-метилакриламид, N,N'-диметилакриламид және N-изопропилакриламидтен алады;

3. сыртқы ортаның жағдайына байланысты ісінетін немесе сығылатын гидrogельдер /4/.

Термосығылатын немесе термосезімтал гидrogельдердің практикалық жағынан маңызы зор. Олар полярлы, сондай-ақ полярсыз топтар құрайды. Олардың суға ынтықтылығы полярлы топтардың су молекуласымен сутектік байланыс түзуімен және арнайы гидрофобты әрекеттесулерімен анықталады. Макромолекуланың полярсыз топтары сумен ұшырасудан қашады және бір бірімен ассоциацияланады. Гидрофобты әрекеттесулердің күші гидрофобты гидратацияға қатысатын су молекуласының санына пропорционалды және температурамен жоғарылайды /5/. Сондықтан, әрекеттесу ауданы үлкен гидрофобты топтар төменірек температурада фазалық ауысуға ұшырайды. Сонымен бірге бұл кезде су нашар еріткіш болады, және температураның бір шамасында мұндай полимерлердің сулы ерітінділері екі фазаға бөлінеді – полимермен байытылған және практикалық полимері жоқ су. Бұл құбылыс көрінетін температура төменгі критикалық еру температурасы (ТКЕТ) деп аталады.

ДАЭМ-АҚ сополимерлері гидrogельдерінің температураның артуы жағдайында алынған ісіну қасиеттері жайлы мәліметтер 4-суретте көрсетілген. Жаңа ДАЭМ-АҚ сополимерлерінің полимерлі гидrogельдеріне термоиндуцирленген коллапс – температураның жоғарылауымен ісіну параметрлерінің күрт өзгеруі тән екендігі айқын көрініп тұр. Бастапқы мономерлік қоспаның әртүрлі шамасында алынған гидrogельдер, температураны бөлме температурасынан 30°C-ге арттырғанда, бастапқы көлемдерімен салыстырғанда ұлғая, яғни ісіне бастайды. Бұл құбылысты жүйедегі ионды топтардың температураның артуымен жалпы ісіну қысымына қосатын үлесінің артуымен түсіндіруге болады. Температураны ары қарай жоғарылату гидrogельдердің ықшамдалуына апарады. Атап айтқанда, ДАЭМ буындарының мөлшері 70% үлгі бастапқы көлемін 4 есе ықшамдаса, катионды буынның шамасы төмен тігілген полимер 2,5-3 есеге дейін жиналады. Бақыланған эффектерді гидrogель – су жүйесіндегі сутегілік байланыстардың үзілуімен және ДАЭМ-АҚ сополимерлері құрамындағы ДАЭМ буындарының гидрофобтық әрекеттесулерінің үдеуімен түсіндіруге болады. Тордың құрамында АҚ-ның құрамы төмендеген сайын, алынған гидrogельдердің ісіну параметрлері жоғары мәндерге ығысады, соған сәйкес ДАЭМ-АҚ сополимерлері гидrogельдерінің термоиндуцирленген коллапс амплитудасы күрт төмен болады.



4-сурет. ДАЭМ-АҚ сополимерлері гидrogельдерінің ісіну параметрлеріне температураның әсері

БМҚ([ДАЭМ]:[АК])=70:30 (1); 50:50 (2); 30:70 (3) моль.%

Сонымен, ұсынылған жұмыста катионды ДАЭМ және анионды АҚ негізінде жаңа полиамфолитті гидrogельдер алынды. Олардың ісіну параметрлері сополимердегі АҚ тобының шамасына тәуелді екені анықталды. ДАЭМ-АҚ сополимерлері негізінде алынған гидrogельдер гидrogель-ерітінді шекарасында ортаның рН-на және температураға байланысты өзгеретіні анықталды және осы алынған гидrogельдердің поликатиондарға тән қасиет көрсететіндігі тағайындалды.

Әдебиеттер

1. Safrany A. Synthesis and characterization of superclean thermo reversible copolymer hydrogels // Rad. Phys. and Chem. – 1999. – Vol. 55. – P. 121–126
2. Хуторянский В.В., Сергазиев А.Д., Фелелова Н.А., Мун Г.А., Нуркеева З.С., Rosiak J.M. Ассоциация 2-метакрилоилоксиэтилтриметил-аммония хлорида с бензилпеницилином // Вестник КазГУ. Сер. хим. - 2001. - №2(22). - С. 264-265.
3. Rakhmetullaeva, R.K., Nurkeeva, Z.S., Sergaziyev, A.D., Dubolazov, A.V. Novel copolymers of N-isopropylacrylamide and vinyl ether of ethyleneglycol // Eurasian Chem. Tech. Journal. – 2004. - Vol.6. –P.279-284.
4. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Лущик В.Б., Шевелева Т.В. Влияние α -метильных групп на комплексообразующие свойства и структурные переходы в макромолекулах (со)полимеров N-изопропилакриламида и N-изопропил(мет)акриламида в водных средах // Высокомоле. соед. – 2002. – Т.44Б, №9. – С. 1578–1581.
5. Галаев И.Ю. «Умные» полимеры в биотехнологии и медицине // Ж. Успехи химии.-1995.-64, 5.- С.505-524.

НОВЫЕ ПОЛИАМФОЛИТНЫЕ ГИДРОГЕЛИ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА - АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

П.И. Уркимбаева, А.К. Токтабаева, М.А. Якияева

Изучено влияние температуры, pH-среды на параметры набухания новых полиамфолитных гидрогелей на основе диметиламиноэтилметакрилата с акриловой кислотой. В работе показано, что новые полиамфолитные гидрогели являются термочувствительными и относятся к поликатионным полимером.

THE NEW POLYAMPHOLYTIC HYDROGELS BASED ON COPOLYMERS OF DIMETHYLAMINOETHYLMETACRYLATE - ACRYLIC ACID.

P.I. Urkimbaeva, A.K. Toktabaeva, M.A. Yakiyayeva

The effect of temperature, pH of the parameters of the swelling of new polyampholytic hydrogels based on dimethylaminoethylmethacrylate with acrylic acid was studied. It is shown that this new polyampholytic hydrogels are temperature-sensitive and refer to polycationic polymers.

УДК 541.64

ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ГИДРОФИЛЬНЫЕ АССОЦИАТЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Е.М. Шайхутдинов, Г.А. Мун

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

В обзоре систематизированы и обобщены результаты фундаментальных исследований в области межмакромолекулярных реакций и интерполимерных комплексов (ИПК), проводимых авторами с сотр. в течение последних 20 лет. Выявлен ряд фундаментальных закономерностей по влиянию факторов различной природы (рН, ионная сила, температура, гидрофильно-гидрофобный баланс макроцепи и т.п.) на процесс комплексообразования нейнных полимеров с поликарбоновыми кислотами в водных растворах. В качестве количественного критерия комплексообразующей способности полимеров использована критическая величина рН комплексообразования ($pH_{крит}$). Показано, что все системы можно в зависимости от значения $pH_{крит}$ подразделить на два класса – сильнокомплексующие и слабовазаимодействующие. Методом люминесцентной спектроскопии установлено существование двух типов $pH_{крит}$, определяющих область существования гидрофобных ИПК и гидрофильных ассоциатов.

Интерполимерные реакции поликарбоновых кислот с неионогенными полимерами в растворах на протяжении многих лет неизменно привлекают пристальное внимание исследователей [1-4]. В значительной степени это обусловлено тем, что продукты таких взаимодействий интерполимерные