

**СӘТБАЕВ
УНИВЕРСИТЕТІ**



**Қ.И.СӘТБАЕВ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ
ЗЕРТТЕУ УНИВЕРСИТЕТІ**

**ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯЛАР
ИНСТИТУТЫ**

ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ БИОХИМИЯЛЫҚ ИНЖЕНЕРИЯ КАФЕДРАСЫ

МЫРЗАГЕЛДІ АЙЗАДА ДАУЛЕТКЕЛДІҚЫЗЫ

**СУДА ІСІНЕТІН N,N-ДИМЕТИЛАКРИЛАМИД НЕГІЗІНДЕГІ
СОПОЛИМЕРЛЕРДІ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ОЛАРҒА СИПАТТАМА БЕРУ**

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

**5В072100– «ОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ
ТЕХНОЛОГИЯСЫ» мамандығы**

АЛМАТЫ 2020

СӘТБАЕВ
УНИВЕРСИТЕТІ



Қ.И.СӘТБАЕВ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ
ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ УНИВЕРСИТЕТІ

ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ
ТЕХНОЛОГИЯЛАР ИНСТИТУТЫ

ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ БИОХИМИЯЛЫҚ
ИНЖЕНЕРИЯ КАФЕДРАСЫ

«Қорғауға жіберілді»
ХжБИ кафедра меңгерушісі
Д.х.н., проф.
_____ Елігбаева Г.Ж.
«__» _____ 2020 ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «СУДА ІСІНЕТІН N,N-ДИМЕТИЛАКРИЛАМИД НЕГІЗІНДЕГІ
СОПОЛИМЕРЛЕРДІ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ОЛАРҒА СИПАТТАМА БЕРУ»

5B072100 – «Органикалық заттардың химиялық технологиясы»
мамандығы

Орындаған

Ғылыми жетекші,
PhD, сеньор-лектор

Мырзагелді А.Д.

Нақан Ұлантай

Алматы 2020

РЕФЕРАТ

Жұмыс 33 беттен, 7 суреттен, 3 кестеден, 43 әдеби деректерден тұрады.

Мәселенің өзектілігі: Қазіргі таңда сулы ерітінділерде төменгі критикалық еру температураға (ТКЕТ) ие суда еритін термосезімтал сополимерлерді зерттеу ғалымдар арасында үлкен қызығушылық тудыруда. Себебі бұл полимерлердің қолданыс аясы өте кең болып табылады. Медицинада, биотехнологияда, фамацевтика және басқа да лак материалдарды өндіру саласында үлкен қолданысқа ие. Тұрмыста және өндірістегі маңыздылығына қарай жылдан жылға бұл материалдардың химиялық және технологиялық көрсеткіштерін жетілдіру, оптимизацияландыру жұмыстары жүргізілуде.

Жұмыстың мақсаты: N, N-диметилакриламид және акрил қышқылы негізіндегі гидрогельдерді синтездеу, олардың физика-химиялық қасиетін зерттеу

Түйінді сөздер: N, N-диметилакриламид, акрил қышқылы, радикалды сополимерлеу, элементтік талдау.

Зерттеу нысандары: N, N-диметилакриламидпен акрил қышқылы негізіндегі торлы құрлымды сополимерлер.

Зерттеу әдістері: ИК - (Alpa «Platinum ATR» (АҚШ)) спектроскопия, элементтік талдау (CHNS), гравиметрия (ISO 9001 аналитикалық таразы (Sartorius, Германия)).

Алынған нәтижелер мен олардың практикалық маңыздылығы:

1) Зерттеу жұмысында N,N-диметилакриламид және акрил қышқылы мономерлерін пайдаланып, радикалды сополимерлену негізінде, заттық иницирлену арқылы сулы ортада, тігілген сополимерлер синтездеп алынды.

2) ДМА-АҚ сополимерін ИК-спектроскопия әдісі арқылы сополимердің құрылымы және құрамы зерттеліп, мүмкін болатын құрылымдық формуласы анықталды.

3) Сополимері бағалау, сополимерлік құрамын анықтау мақсатында, ДМА мен АҚ негізіндегі сополимерлерге элементтік анализ арқылы талдаулары жасалды. Осы сополимер құрамындағы элементтердің үлесіне негізделіп (азот бойынша), сополимерлік құрамы анықталы. Файман-Росс және Келен- Турдос әдістері арқылы сополимерлену константалары (r_1 , r_2) табылып, сополимер құрамындағы ДМА-ға қарағанда АҚ-ның радикалды полимерленуде белсенділік көрсететіні анықталды.

4) Гидрогельдің су және этанолдық ортадағы ісіну кинетикасы зерттеліп, ісіну дәрежесі анықталды. ДМА-АҚ гидрогелінің этанолға қарағанда суды жақсы өз бойына тарта алатыны, тіпті аз уақыттың ішінде көп мөлшерде суды қабылдай алатыны және гел құрамындағы АҚ мөлшері артқан сайын суды қабылдау қабілетінің артатыны анықталды.

5) Суды көп мөлшерде сақтап тұра алатын қабілетіне негізделіп, ДМА-АҚ гидрогелін ауыл шаруашылығында топырақтың ылғалдылығын сақтайтын, өсімдіктің өсуіне қажетті қоректік заттарды жеткізіп беретін материал ретінде пайдалануға болады.

РЕФЕРАТ

Проект содержит 32стр, 9 рисунков, 5 таблиц и 43 источников.

Актуальность проблемы: в настоящее время большой интерес среди ученых вызывает исследование водорастворимых термочувствительных сополимеров, обладающих низкой критической температурой растворения (НКТР) в водных растворах. Потому что область применения этих полимеров очень обширна. Они имеют большое значение в медицине, биотехнологии, фармацевтике. В зависимости от значимости в быту и производстве, из года в год ведутся работы по оптимизации, совершенствованию химических и технологических показателей этих материалов.

Назначение: Получение водных стимулчувствительных гидрогелей на основе N, N-диметилакриламида и акриловой кислоты, изучение их физико-химических свойств.

Ключевые слова: N, N-диметилакриламид, акриловая кислота, элементный анализ, радикальная сополимеризация.

Объекты исследования: сетчатые сополимеры на основе N, N-диметилакриламида и акриловой кислоты.

Методы исследования: ИК - ((Alpha «PlatinumATR» (АКШ), элементный анализ (CHNS), гравиметрия (аналитические весы ISO 9001 (Sartorius, Германия)).

Результаты и их практическое значение:

1) в исследовательской работе синтезированы сшитые сополимеры в водной среде с использованием мономеров N,N-диметилакриламида и акриловой кислоты на основе радикальной сополимеризации веществным иницированием.

2) методом ИК-спектроскопии сополимера ДМА изучена структура и состав сополимера и определена возможная структурная формула.

3) проведен элементный анализ сополимеров на основе ДМА и АК с целью оценки сополимеров, определения состава сополимера. Исходя из доли элементов в составе этого сополимера (по азоту), определяется сополимерный состав. Методом Файман-Росса и Кен - Турдоса были найдены константы сополимеризации (r_1 , r_2), и установлено, что в отличие от ДМА, содержащейся в сополимере, АК проявляет активность в радикальной полимеризации.

4) изучена кинетика набухания гидрогеля в водной и этанольной среде и определена степень набухания. Установлено, что гидрогель ДМА также хорошо способен притягивать воду по сравнению с этанолом, даже в течение короткого времени может принимать большое количество воды и увеличивать способность принимать воду по мере увеличения содержания АК в геле.

5) гидрогель ДМА также может быть использован в качестве материала, сохраняющего влажность почвы в сельском хозяйстве, поставляющего необходимые для роста растений питательные вещества.

ABSTRACT

Project 33 p., 7 figures, 3 tables and 43 sources.

The relevance of the problem: Currently, a great interest among scientists is the study of water-soluble thermosensitive copolymers with a low critical solution temperature (LCST) in aqueous solutions. Because the field of application of these polymers is very extensive. They are of great importance in medicine, biotechnology, pharmaceuticals and in the field of paint and varnish production. Depending on the importance in everyday life and production, from year to year, work is being done to optimize and improve the chemical and technological indicators of these materials.

Purpose: Preparation of aqueous stimuli sensitive copolymers based on N, N-dimethylacrylamide and acrylic acid, study of their physical and chemical properties.

Key words: N, N-dimethylacrylamide, acrylic acid, radical copolymerization.

Objects of the study: copolymers based on N, N-dimethylacrylamide and acrylic acid.

Research methods: Infrared (FTIR Satellite spectrophotometer (Mattson, USA)) spectroscopy, gravimetry (ISO 9001 analytical balance (Sartorius, Germany)).

Results and their practical significance:

1) in the research work, cross-linked copolymers were synthesized in an aqueous medium using N,N-dimethylacrylamide and acrylic acid monomers based on radical copolymerization by material initiation.

2) using IR spectroscopy of the DMA copolymer, the structure and composition of the copolymer were studied and a possible structural formula was determined.

3) an elemental analysis of copolymers based on DMA and AA was performed in order to evaluate the copolymers and determine the copolymer composition. Based on the proportion of elements in the composition of this copolymer (nitrogen), the copolymer composition is determined. By the Fayman-Ross and Kelen -Tudos method, copolymerization constants (r_1 , r_2) were found, and it was found that, in contrast to DMA contained in the copolymer, AA is active in radical polymerization.

4) the kinetics of hydrogel swelling in aqueous and ethanol media was studied and the degree of swelling was determined. It was found that DMA hydrogel is also well able to attract water compared to ethanol, even for a short time can take a large amount of water and increase the ability to take water as the content of AA in the gel increases.

5) hydrogel DMA can also be used as a material that preserves soil moisture in agriculture, supplying the necessary nutrients for plant growth.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	6
1 Әдеби шолу	8
1.1 Термосезімтал полимерлер және олардың өндірістік маңызы.	8
1.2 Акриламиднегізіндегі сополимерлер және олардың қолданылуы	10
2 Тәжірибелік бөлім	17
2.1 Бастапқы заттар мен еріткіштердің сипаттамасы	17
2.2 Акрил қышқылы мен N,N-диметилакриламиднегізіндегі сополимерлерінің синтезі	18
2.3 Зерттеудің физикалық, химиялық әдістері	18
3 Нәтижелер мен оларды талдау	19
3.1 Акрил қышқылы мен N,N-диметилакриламид сополимерлерінің физика-химиялық зерттеу әдістермен зерттелуі	19
Қорытынды	29
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	30

КІРІСПЕ

Мәселенің өзектілігі. Гельдер табиғатта және адамзат тіршілігінің әр түрлі салаларда маңызы өте зор. Торлы құрлымды полимерлердің қолдану ауқымы өте кең. Бұл материалдар өздерінің бағалы қасиеттерімен медицина (дәрілік заттарды бақыланған түрде бөлу), биотехнология (белоктар мен ферменттерді тазалау), электроника (сенсорлар, датчиктер), экологиялық мәселелерді шешуде (өндіріс қалдықтарын тазалау, т.б) тағы басқа қажетті салаларда кең қолданысқа ие. Осы полимерлергедеге сұраныстың көп болуы көптеген зерттеушілердің қызығушылығын тудырды.

Жұмыстың мақсаты: N, N-диметилакриламид және акрил қышқылы негізіндегі гидрогелдерді синтездеу, олардың физика-химиялық қасиетін зерттеу

Түйінді сөздер: N, N-диметилакриламид, акрил қышқылы, радикалды сополимерлеу, элементтік талдау.

Зерттеу нысандары: N, N-диметилакриламидпен акрил қышқылы негізіндегі торлы құрлымды сополимерлер.

Зерттеу әдістері: ИК - (Alpha «Platinum ATR» (АҚШ)) спектроскопия, элементтік талдау (CHNS), катетометр, гравиметрия (ISO 9001 аналитикалық таразы (Sartorius, Германия)).

Автордың жеке үлесі – тәжірибелік бөлімді өздігінен орындаған, алынған нәтижелерді талқылауға қатысқан.

Практикалық маңыздылығы: Зерттеу жұмысында N,N-диметилакриламид және акрил қышқылы мономерлерін пайдаланып, радикалды сополимерлену негізінде, заттық иницирлену арқылы сулы ортада, тігілген сополимерлер синтездеп алынды.

ДМА-АҚ сополимерін ИК-спектроскопия әдісі арқылы сополимердің құрылымы және құрамы зерттеліп, мүмкін болатын құрылымдық формуласы анықталды.

Сополимері бағалау, сополимерлік құрамын анықтау мақсатында, ДМА мен АҚ негізіндегі сополимерлерге элементтік анализ арқылы талдаулары жасалды. Осы сополимер құрамындағы элементтердің үлесіне негізделіп (азот бойынша), сополимерлік құрамы анықталы. Файман-Росс және Келен- Турдос әдістері арқылы сополимерлену константалары (r_1 , r_2) табылып, сополимер құрамындағы ДМА-ға қарағанда АҚ-ның радикалды полимерленуде белсенділік көрсететіні анықталды.

Суды көп мөлшерде сақтап тұра алатын қабілетіне негізделіп, ДМА-АҚ гидрогелін ауыл шаруашылығында топырақтың ылғалдылығын сақтайтын, өсімдіктің өсуіне қажетті қоректік заттарды жеткізіп беретін материал ретінде пайдалануға болады.

Жұмыста алынған нәтижелер бойынша 1 баяндама тезисі баспаға шыққан:

Ұ. Нақан, Мырзагелді А.Д., Рахатбекова А.Д., Иманбек М.А., Сулейменова А.Б. N,N-диметилакриламид негізінде сополимерлерді синтездеу және оларды зерттеу // «Органикалық заттар мен материалдардың химия мен

технологиясының заманауи проблемалары» халықаралық
конференциясы, Алматы, желтоқсан, 2019, с.79-80

1 Әдеби шолу

1.1 Термосезімтал полимерлер және олардың маңызы

N-орынбасарлы акрил және метакриламидтердің негізіндегі полимерлер мен сополимерлер реакциялық қабілеті жоғарыфункционалдық полимерлердің қатарына жатады. Өзінің термо, стимулсезімтал қасиеттерінің арқасында, әсіресе термосезімтал медицина саласында, дәрі-дәрмек өндірісінде және экология биотехнологиясында қолданылады. Осы бағытта өте кеңінен қолға алынып зерттеліп жүрген биологиялық белсенді қосылыстардың (ББҚ), ең бастысы әртүрлі дәрілік препараттардың бақыланатын бөлінуін қамтамасыз ететін макромолекулярлық терапевтік жүйелерді құру болып табылады. Аталған полимерлерді қолданудың нақты салаларының бірі-тірі организмде дәрі-дәрмектерді тасымалдауға бағытталған. Мұндай полимерлер қоршаған ортамен ақпарат алмасатын жүйелерді құру үшін пайдаланылуы мүмкін. Қоршаған ортадағы аздаған өзгерістерге сезімтал полимерлер мен гидрогельдерді алу үшін осындай қасиеттің пайда болуы үшін макромалекулдың химиялық табиғаты, гидрофильді-гидрофобтық баланс пен полимердің құрылымы шешуші мәнге ие [1].

Физиологиялық белсенді қосылыстар негізінде мономерлер синтезімен фармакологиялық қызығушылық тудыратын полимерлер алуға болады. Бастапқы мономерлер ретінде N-алмастырылатын акрил-және метакриламидтер қолданылады, яғни қалыпты жағдайда сызықтық және суда еритін полимерлер түзілетін полимерлік денелер жарамды [2]. Акрил және метакриламидтердің радикалды полимерлеу реакциясы реакциялық ортаның табиғатына байланысты бастапқы мономерлердің радикалды полимерлеу кезіндегі реакциялық қабілетінің төмендеуі мен жоғарылауына молекулааралық және молекулаішілік химиялық сутегі байланыстары үлкен әсер етеді. N-орынбасарлы акриламидтердің полимерленуі негізінен термосезімтал полимерлерді синтездеумен қатар оларды қолдану аймағын іздестіру мақсатында зерттелінген. N-поли (N - изопропил және этил акриламидтер), поли (N,N-этилге дейін және метил акриламидке дейін), поли (N-пропил және N-метакриламидке дейін) сияқты алмастырылатын акриламидтер негізіндегі сызықтық және тігілген полимерлер термосезімтал полимерлер болып табылады [3].

Бұл полимерлердің қалыпты жағдайда термотезімталдығының себебі мұндай полимерлерде бөлме температурасына жақын төменгі критикалық еру температурасының (ТКЕТ) болуына байланысты. ТКЕТ төмен температурада бұл полимерлерді сумен шексіз араластыру су құрылымын тұрақтандыратын сонымен қатар бір фазалы ерітіндінің түзілуіне мүмкіндік беретін N-алкильді топтардың гидрофобтық өзара әрекеттесуінің нәтижесінде ғана мүмкін болады [4].

Қазіргі кезде сулы ерітінділерде төменгі критикалық еру температурасына (ТКЕТ) ие суда еритін полимерлерді зерттеу ғалымдар арасында үлкен маңызға ие. Себебі бұл полимерлердің қолданыс аясы өте кең

болып табылады. Медицина саласында, биотехнологияда, дәрі-дәрмек және басқа да каллоидты жүйелерді тұрақтандыруда, лак материалдарды өндіру саласында үлкен қолданысқа ие. Тұрмыста және өндірістегі маңыздылығына қарай жылдан жылға бұл материалдардың химиялық және технологиялық көрсеткіштерін жетілдіру, оптимизацияландыру жұмыстары жүргізілуде.

Құрамында азот бар мономерлерді сополимерлеу төмен және жоғары молекулалық заттармен, ауыр металдардың иондарымен молекулааралық кешендер құруға қабілетті суда еритін полимерлік материалдарды алуға, сонымен қатар жоғары флокуляциялық белсенділікті, атап айтқанда латекстермен өзара әрекеттесуде көрсетуге мүмкіндік береді. ТКЕТ ие полимерлерді алудың негізгі әдісі гидрофильді және гидрофобты мономерлердің сополимеризациялануы болып табылады. Бұл жұмыс барысында N,N-диметиакриламид негізіндегі термосезімтал полимерлер синтезделініп, олардың қасиеттері зерттелінді [5].

Термосезімтал полимерлердің макромолекулаларында суда ісінуге мүмкіндік беретін функционалдық гидрофильді топтар және гидрофобты фрагменттер бар. Температураның жоғарылауымен ішкі және молекулааралық гидрофобтық өзара әсерлесу күшейтіледі. Нәтижесінде, еріткіштің – суға термодинамикалық жақындауы нашарлайды. Полимер-су жүйесінде белгілі бір нақты температураға жеткенде гельдің көлемін ондаған немесе жүздеген рет күрт қысуда көрінетін әр түрлі сыни құбылыстар пайда болуы мүмкін. Бұл ТКЕТ-тен төмен гидрофильді топтар мен қоршаған су арасында күшті химиялық сутегі байланыстарының пайда болуымен түсіндіріледі, полимерлік тізбектердің айналасында судың құрылымдалған қабаты түзіледі [6]. Гидрогельдерде бұл полимерлік тізбектер толық конформацияны сақтайды, бірақ тізбек тігілгендіктен, нәтижесінде полимерлік тор ісінген күйде болады. Температураның ұлғаюымен сутегі байланысы әлсіз, бұл гидрофобты топтардың айналасында судың құрылымдалуының азаюына әкеледі. Құрылымдалған су гидрофобты топтар арасындағы гидрофобты өзара іс-қимыл босатылғаннан кейін күшейе түседі. ТКЕТ жоғары болған сайын гидрофобтық өзара әрекеттесулер басым болып, бұл тігілген полимерлердің коллапсіне әкеледі. Өз қасиеттерінің арқасында термосезімтал полимерлер барлық жерде бактериялық агрегацияны, адсорбцияны және ақуыздардың босатылуын, жасушалық адгезияны және дәрілік заттардың тасымалдануын бақылауда қолданылады [7].

Бунэ, Попков суда еритін полимерлердің термосезімталдығына әсер ететін факторларды зерттеу мақсатында мономердің екі жұптарын біріктіруді зерттеді. N-винилкапролактан-N-винилпирролидон және N,N-диэтилакриламид-N, N - диметилакриламид, олардың әрқайсысында бірінші сомономер термосезімтал полимер береді, ал екіншісі-суда қайнау температурасына дейін еритін полимер түзеді. Барлық жағдайларда екінші (неғұрлым гидрофильді) мономерді енгізген кезде сополимердің су еритіндісіндегі фазалық бөліну температурасының шамасы бірқалыпты өседі. Бастапқы аймақта өсу салыстырмалы баяу жүреді және 40-50 пайыздан жоғары

енгізу кезінде шұғыл жеделдетіледі. Қисық тәуелділік фазалық бөліну температурасы N-диэтилакриламид-N,N-диметилакриламид изо-және гетеротактикалық құрылымүшін сополимер аниондық полимерлеумен синтезделген. Сонымен қатар, радикалды полимерленуден алынған екі типті сополимерлерге неғұрлым тұзу қисықтар сәйкес келеді, бұның себебі оларда синдиотактикалық құрылымның жоғары болуымен байланысты болуы мүмкін, дегенмен тұтастай алғанда сополимердің кеңістіктегі құрылымының өзгеруі анағұрлым гидрофильді мономер буындарының болуына қарағанда фазалық бөліну температурасының аз мөлшеріне әсер етеді. Кіріспе салыстырмалы аз (~20-25 мол. %) аз гидрофильді мономердің мөлшері поливинилпирролидон немесе ПДМА сияқты полимерлерге термо сезімталдық беруге мүмкіндік береді, олар таза түрде осы қасиетке ие емес [8].

1.2 Акриламид негізіндегі сополимерлер және олардың қолданылуы

Кейінгі уақыттағалымдар (ынталандырғыш) стимул сезімтал (немесе «ақылды») полимерлерді зерттеумен кең көлемде айналысуда. Суда еритін жоғары молекулалық қосылыстар мен гидрогельдердің арасындағы «ақылды» байланыстарайналасындағы ортаның қасиеттерінің өзгеруіне қарсы әсерін тигізетін жүйелер болып саналады - олар макромолекуланың нақты өлшемінің лезде өзгеруімен бірге жүретін фазалық ауысумен сипатталады. Стимуляцияға сезімтал жоғары молекулалық қосылыстар дәрлік препараттарды адам организінінемақсатты түрде тасымалдай алады [9]; олар биомолекулаларды оқшаулау мен тазарту мақсатында, биокатализаторлар ретінде сонымен қатар микроролиздер, сенсорлар мен мембраналар шығаруда қолданысқа ие. «Ақылды» полимерлер негізіндегі гидрогельдер жұқа қабаттар және пленкалар түрінде, қоршаған ортаның параметрлерінің өзгеруіне қысқа уақытта жауап беретін миниатюралық құрылғыларды шығару мақсатында қолданылады [10].

Тұрақтандырғыштарға деген қажеттілік сополимерлерді өңдеу барысында пайда болады. Жоғары молекулалық қосылыстарды өңдеу мақсатында сұйықтық күйіне келтіру керек сонымен бірге өңдеу аумағы - балқу температурасы және полимердің жылу ыдырау температурасы арасындағы температура аймағы болып табылады. Осы аймақ неғұрлым үлкен аралықта болса, өңдеу температурасы балқу температурасынан үлкен болады, соғұрлым өңдеу процесі оңайырақ және жетілдіріледі. Осы аймақты өсіру, әрине, балқу температурасын азайтқаннан гөрі, тұрақтандыру арқылы полимердің ыдырау температурасын өсіргеннен гөрі тиімдірек болып табылады. Себебі оны азайту материалдың жылу кедергісін төмендету деп пайымдауға болады. Қазіргі таңда полимерлердің үлкен бөлігі тұрақтандырғыштармен өңделеді. Егер полимердің құрамындағы химиялық байланыстармен бірге пайда болған кеңістіктік желісі болса, онда кез-келген температуралық аралықта тізбектерді бөлуге болмайды (сонымен бірге полимердің ыдырау температурасы) Осы себепті, желілік полимерлер толықтай ерімейді, дегенмен полимерлер желе немесе гель түрінде қалыптаса алады. Термопластикалық полимерлі материалдар жоғары

температура мен қысым кезінде өнімдерде өңделеді, олар әр түрлі болуы мүмкін. Термопластикалық материалдарға тән негізгі қасиет - бірінші қалыптаудан кейін оларды қайта өңдеу мүмкіншілігі. Нақты бір температура аралығында термопластик деформациялануы және өнімге айналуы мүмкін. Бұл жағдайда қалыптау өнімдерінің температурасы полимердің ыдырау температурасынан үлкен болмауы керек.

Жоғары молекулалық қосылыстары термо- және рН-сезімтал қасиеттерін көрсететін акрил сериясының ең перспективті аминқышқылы мономерлерінің бірі ДМА [10] болып табылады. Оның (со)полимерлерін флокулянттар [11] алу мақсатында қолдануға болады, мембраналар [12, 13], дәрі-дәрмектерді мақсатты жеткізуге сонымен қатар адам ағзасындағы тасымалдаушыдан олардың шығарылу жылдамдығын бақылауға арналған [14, 15], биотехнология мен медицинаның басқа салаларында [16, 17]. Полимердің термосезімтал қасиеттерін қолданудың әрбір нақты жағдайы үшін фазалық ауысуды сақтау керек белгілі бір температура диапазоны қажет. Бұл бөлімде полимерді сипаттайтын және су ерітінділеріндегі полимердің қасиеттеріне фазалық ауысу температурасының жағдайына әсер етуге қабілетті әр түрлі параметрлердің әсерін қарастырамыз, фазалық ауысу температурасын (Т_{фа}) өзгертудің ең тиімді әдістерінің біріне - полимердің мономер құрамын өзгертуге ерекше назар аударылады.

Стимуляцияға сезімтал полимерлі заттардың қасиеттерінің макромолекулалардың әртүрлі сипаттамаларына тәуелді болуы (молекулалық салмағы, сополимерлердегі мономер қондырғыларының ауысу дәрежесі, макромолекула архитектурасы) және полимерлердің әр түрлі формаларын пайдалану анықталады. Акрилді полимерлерді алудың кең қолданыстағы әдісі - еркін радикалды бақыланбайтын полимерлену - акрил қатарының аминқышқыл мономерлері негізінде стимулсезімталды ЖМҚ алуға мүмкіндік береді. Синтездеу процесі сулы ортада да жүзеге асырылады [18-21], және әр түрлі органикалық еріткіштер де болады [22,23], термиялық инициаторларды қолдана отырып [24], фотоинициаторлар [25] и тотығып-тотықсызданатын инициирлеуші жүйелер , тігуші агенттердің қоспалары [26].

Жылу тұрақтылығы деп полимерлердің жылу энергиясының ықпалынан болатын химиялық ыдырауға төзімділігі. Кептірудің ыңғайлы жағдайларын нақтылау біраз факторларды зерттеуді талап етеді. Біріншіден, осы полимердің жылу өңдеуге сезімталдығы, себебі біраз полимерлер екі деградацияға ұшырауы мүмкін, бұл ММ-нің төмендеуі мен құрылымдаудың жоғарылауына әкеледі, үш өлшемді құрылымдар беріп, полимердің ерігіштігінің төмендеуіне әкеліп соғады. Температура және кептіру мезгілі эмпирикалық жолмен алынғанына қарамастан, оларды есептеу мақсатындатермогравиметрия әдісінпайдалануға болады. Термогравиметриямен температураға тәуелді массаның азаюы тіркеледі. Бұл еріткіш қалдықтарының бар екендігін, сонымен бірге ұшпа компоненттер шығарылатын ЖМҚ-тың ыдырау температурасын білуге мүмкіндік береді.

Стимулсезімтал полимерлерді алудың кең қолданылып жүрген әдістерінің бірі А(М)АМ негізіндегі қайтымды тізбектің үзілуіне байланысты радикалды полимеризация әдісі. Авторлар [27] жұмыста фрагментация арқылы алынған (reversible addition–fragmentation chain transfer - RAFT) гомополимер, яғни ДМА тізбектің ауысуы қосылу механизмімен түзілгенін қарастырған. ДАК қосылысын инициатор ретінде қолданған, тізбекті жалғастырушы ретінде метил-2-(бутилтиокарбонотиоилтио)пропанат, еріткіш ретінде диоксан қолданылған.

ПДМА алу жолы [28] тезисте мыс-бромидті, гексаметилтриэтиленететраинді катализатор ретінде пайдаланып, этил-2-бromoизобутират немесе α -метил, ω - (2-бromoизобутират) полиэтилен гликоль қосылыстарын макроинициатор үшін қолдана отырып, ДМАмен полиэтиленгликолдың блок сополимерлерін синтездеуді сипаттайды. Синтез сусымалы мономерлерде жүргізіледі, мысал ретінде толуолдарда немесе THF-алуға болады. ПДМА мен поли-3-этил-3-(гидроксиметил) -оксетаннан (ПЕО) түзілетін түйіспе полимердің алу барысы [32] жұмыста сипатталған. Осы арқылы, PDMA бүйірлік бұтақтары макроинициатор үшін бромдалған ПЕО-ны пайдаланып, негізгі ПЕО тізбегіне енгізіледі.

Аминқышқылдарының акрил полимерлері макромолекулалары құрылымының ерітінді қоспаларының фазалық ауысу температурасына тигізетін әсері қызығушылық ие. Сызықты немесе тармақталған ДМАЖМҚ-ның қасиеттерін зерттеу барысында анықталмаған жағдай - макромолекулалар сәулеті мен полимерлердің молекулалық салмағының фазалық ауысу температурасына тигізетін әсері [29]. ЖМҚ үшін рН да, жылу сезімталдығы да анықталған. ДМА полимерлі ерітінділердің фазалық ауысуларының температурасын анықтау мақсатында олардың құрамына гидрофобты немесе гидрофильді комономерлер үлкен мөлшерде енгізілді. Автордар [30] ДМА гомополимерінде $T_{фа} = 51^{\circ}\text{C}$, ал 25% MMA бірліктері бар ДМА сополимерінде 35°C температурада суда ерімейтінін көрсеткен. Яғни, полимердің гидрофобтығының артуы - оның суда еритін температура аралығының кішіреюіне әсер етеді.

ДМА (со)полимерлері және поли(пропиленгликоль)метакрилат (ППГМ) термо- және рН-сезімтал қасиеттеріне байланысты сулы ерітінділерде зерттелінген. ЖМҚ-қа гидрофобты бөліктердің ППГМ көбірек енгізілуі ТКЕТ төмендеуіне әсер етеіндігі анықталды, сонымен қатар фазалық ауысу температурасы ерітіндінің рН өсуіне әкеледі. Метакрил қышқылы-метил метакрилаты сополимерлері мен гидрофобталған целлюлоза туындылары мен карбоксил топтары да бар, рН 4-5,5-тен артық, дегенмен қышқылданған мезетте сулы және полимерлі фазаларға ауысады. Сулы ортаның рН ауысу барысында зарядталған молекуланы бейтараптандыру еріткіштің әмбебеп полимер молекуласына әлсіз еріткішке өзгеруін туғызады, яғни критикалық жағдайлардың болуы. Осыған дейін көрсетілгендей, осындай үлкен зарядталған полиэлектролиттерге рН пен температурада әр түрлі критикалық құбылыс болады. Осындай ЖМҚ өнеркәсіптік үлкен ауқымда өндіріледі, әсіресе, дәрі-

дәрмектер өндірісінде көптеп қолданылады. Қазыргі таңда суда еритін полимерлердің ортасы ғалымдардың қызығушылығын сулы ерітінділерінің температурасы аз термосезімтал полимерлерге аударуда. Бұл материалдардың көп бөлігі дәрілік препараттардың тасымалдануы үшін биомедицинада тиімді пайдалануда, мата өндірісінде, азық-түлік өнеркәсібінде, электроника, т.б. Негізгі топтағы гидрогельдер қышқыл ортада көбейеді, дегенмен рН өскенде ыдырап кетеді. Сополимерлерден синтезделген полиамфалитті гидрогельдер сілтілік ортада ериді, дегенмен қышқылда ерімейді, ал екіншісі, қышқылдық ортада еріп, сілтілік ортада ерімейді [31].

ДМА негізіндегі полимерлерді практикада пайдалану мақсатындағы тиімді жолдардың бірі болып гидрогельдер, яғни – үлкен мөлшерде суды сіңіруге қабілетті үш өлшемді байланысқан ЖМҚ желілер болып табылады. Оның көлемін өсуі, яғни ісіну процесі. ДМА негізіндегі стимулсезімтал гидрогельдер мен полимерлердің қасиеттерінің өзгерісі, еріту кезінде сыни нүктеге таяу ортаның параметрлеріндегі кішігірім ауытқулар көрінеді. ДМА негізіндегі гидрогельдердің ісіну дәрежесіне параметрлердің тигізетін әсерінің нәтижелері рН пен ерітіндінің иондық күші [32-34], полимердің тоғысу дәрежесі, комономер бірліктерінің болуы және т.б. секілді параметрлер ықпалын зерттейтін біраз жұмыстарда көрсетілген. т.б. гидрофильді, гидрофобты бірдей мономерлердің енгізілуіне, сонымен бірге ДМА ЖМҚ-ның сулы ерітінділерінің рН мәнінің өзгерісіне Тфа өзгерісінің ықпалы бұл мономерге негізделген гидрогельдерге да әсерін сақтайды. Жұмыс барысында гидрогельдің ісіну деңгейіне өзара байланыс дәрежесінің тигізетін әсері көрсетілген, алайда ТКЕТ тигізетін ықпалы төменірек.

Полидиметилакриламид және оның түрлі әдістермен алынған сополимерлері оларды көптеген салаларда қолдануға мүмкіндік береді. Біз осы қосымшалардың екі негізгі тармақтарын атап көрсете аламыз:

- медициналық
- медициналық емес.

Медициналық сала терапевтік, биомедициналық (протез және фармацевтикалық) салаларын қамтиды.

Қазіргі кезде амфифильді сополимерлердің жартылай өткізбейтін мембраналарын, оның ішінде N,N-диметилакриламидті мономерді жобалау және синтездеу бойынша ауқымды зерттеулер жүргізілуде. Бұл жоғары инженерлік мембраналар имплантацияланатын биологиялық құрылғылар өндірісінде пайдаланылуы мүмкін. Олар адам ағзасына енгізген кезде биологиялық жасушаларды инкапсуляциялау және иммуноизоляциялау мүмкін. Мембрананың гидрофильді сегменттері полиакрилаттардан және акрил немесе метакрил топтарынан радикалдармен аяқталатын полиолефиндердің гидрофобты сегменттерінен тұрады.

N,N-диметилакриламидті полимерлерді фармацевтикалық қолдану аясы дәрілерді ішкі организмге жеткізу жүйесін бақылау жатады. Белсенді реагентті препараттың соңғы мақсаты белгілі бір уақытта белгілі бір жерде босату болып табылады. Яғни пептид-ақуыз түріндегі препараттарды ішу арқылы асқазан-

ішек жолдарындағы ферментативті тозуы салдарынан дәрілерді жеткізудің стандартты әдістерін қолданған кезде өте тиімді емес. Дәрілік заттарды орындарға жеткізу саласындағы зерттеулер белсенді дәрілік түрге енгізілетін рН гидрогельдерге сезімтал, биологиялық ыдырайтын зерттеулерді қамтиды. Соңғы уақытта N,N-диметилакриламид сополимерлерінің ізашықтарын тігу жолымен биодеградирленетін және рН сезімтал гидрогельдерді синтездеу қолға алынуда.

N, N -диметилакриламидті полимерлерді медициналық емес қолдану желімде, синтетикалық талшықтар өнеркәсібінде, қағаз өнеркәсібінде, мұнай өндірісі химиясында, фотосуреттер мен баспаларда үлкен маңызға ие. N,N-диметилакриламид және сульфоқышқылдардың сополимерінің эмульсиясы су фазасында еритін су-май эмульсиясы болып табылады. Бұл гидравликалық цемент қоспасы цемент құрамынан сұйықтықтың жоғалуын бақылау үшін қолданылады, бұл құрылымдық қасиеттердің зақымдануына және цементтің айдалуының төмендеуіне әкеледі. Теңіз қолданулары үшін қоспа қатты полимерлердің шөгуін болдырмау үшін мұнайдағы сополимерлердің суспензиясы түрінде дайындалады және сақталады [35].

Осы уақытқа дейін радикалды полимеризациялану облысындағы ДМАА-ға қатысты негізгі зерттеулер Бриттенмен де жүргізілді [36], олар 2,2 - азобис(изобутиронитрил) (АИБН) инициатор және әр түрлі еріткіштерде полимерлі ДМА ретінде қолданылды. Полимерлеудің аталған температурасы 120°C төмен болды, бұл әдетте көміртекті байланыстардың гомолитикалық диссоциациясын қамтамасыз ету үшін ең аз мән деп аталады. Қайнау температурасы төмен еріткіштерді полимерлеу құралы ретінде пайдалану осы температуралық диапазонды ақтауы мүмкін. Қолданылған эксперименталды жағдайларға қарамастан, ДМА - ның бақыланған полимер-лілігі соншалықты жылдам болды, тіпті уақыт өзгерісінің қатынасына жарықты төгуге мүмкіндік бермеді [37]. Алынған полимерлердің сипаттамалары нитроксид енгізілгеніне немесе енгізілмегеніне қарамастан іс жүзінде бірдей болды. Бұл өте аз айырмашылық полимерлік өсуді бақылау шын мәнінде осы эксперименттерде қол жеткізілген жоқ әсер жасай алады. Бұл мономердің гомополимеризациясын түсіну бірінші және маңызды қадам болды. Дәл осы себеппен біз қарқынды-жанама радикалды полимерлеудің (яғни барлық эксперименттер үшін температура 138°C құрады) типтік жағдайларын қалпына келтіріп, бастамашының рөлін бағалай отырып, одан әрі зерттеу жүргізуді шештік [38].

Карл Муллер термосезімтал суда еритін ДМА негізіндегі гельдерді зерттеу барысында арнайы мономерлерді жеңіл қол жетімді мономерлерді пайдалана отырып, сополимерлеудің неғұрлым практикалық тәсілін зерттеді. N,N-диметилакриламидті (DMA) әлсіз гидрирлейтін амид компоненті және гидрофобты топтардың кең спектрі бар сомономерлер ретінде пайдаланды [39]. Вигано мен Леви метилэтилкетоксиммен (МЕКО) және N,N - диметилакриламидпен (DMA) блокталған 2-изоцианатоэтилметакрилаттан (ИЭМ) алынған жаңа сополимерлердің сериясы синтездеді және сипаттады. Бұл сополимерлер содан кейін шыны слайдтарға жағылды және ДНК-

микрочиптердің кейбір модельдері споттинг технологиясының көмегімен жасалынады. Соңында, тиімді көрсеткіштер байланыс және гибридизацияға тестілер арқылы бағаланды [40].

Ионды гельдердің ісіну тәртібі негізінен Флори-Ренер теориясының терминдерінде талданған, ол гелдің босаңсыған күйіндегі полимердің көлемді үлесін және Доннанның тепе-теңдігінің қосымша теориясын есепке алу үшін бірнеше авторлармен модификацияланған. Ионды гельдер теориясының ісіну атрибут иондардың ісіну қысымы геледегі және қоршаған ерітіндідегі еркін қозғалмалы иондардың осмостық қысымы арасындағы айырмаға тең. Флори-Рейнердің модификацияланған теңдеуін пайдалана отырып, рН әртүрлі мәндерінде буферлік ерітінділерде $[P(DMAAm-co-AAm)]$ $[P(n, n\text{-диметилакриламид-co-акриламид})]$ $[P(DMAAm-co-aam)]$ гидрогельдердің ісіну тәртібін болжаған. Сонымен қатар, теорияның желілік параметрлерді бағалау әдісіне болжау сезімталдығын анықтау қарастырылған. Ол үшін иондық топтардың әртүрлі құрамы бар $(DMAAm-co-aam)$ күшті полиэлектролитті гидрогельдер дайындалып және олардың буферлік ерітінділерде рН әртүрлі мәндерінде ісіну коэффициенті өлшенген. Гидрогельдердің ісінуі өлшенген деректер Флори-Ренердің модификацияланған теңдеуімен болжанған деректермен салыстырылған [41].

Колья және Рой DMA және АҚ негізіндегі сополимерлерді зерттеу барысында, DMA және АҚ қоспасын крахмал негізіне егу жолымен жаңа полимерлі металлды $[Cr(VI)]$ $g\text{-Poly}(PDMA-co-AA)$ қоспасын синтездеген. Егілген сополимерді алу үшін инициатор ретінде калий пердисульфатын пайдалана отырып, ерітінділерді полимерлеу әдісі қолданылды. Егілген сополимерді сипаттау үшін FTIR, 1H NMR спектроскопиясы, SEM зерттеуі және өлшемді алып тастау хроматографиясы әдісімен молекулалық массаны анықтау қолданылған. Сополимердегі COOH топтарының саны бейтараптандырудың титриматриялық эквивалентін өлшеу жолымен есептелінген. Биодеградацияны зерттеу ферментативті гидролиз әдісімен жүргізілген. Егілген сополимер оның су ерітіндісінен Cr(VI) иондарын алып тастау үшін қолданған. Адсорбция механизмі сондай-ақ Ленгмюр мен Фрейндлих изотермдерін пайдалана отырып зерттелген. Тепе-тең изотерма талданып, әртүрлі термодинамикалық параметрлер есептелген. Жоғары молекулалық массасы бар полиакрил қышқылы (ПАҚ) ауыр металдардың түрлі иондарын ұстай алады және металдарды алып тастауды зерттеу үшін әртүрлі полисахаридтер қолданылған. Алайда полисахаридтер мен полиакрил қышқылының негізіндегі егілген сополимерлер карбон қышқылдары топтарының димерлік ассоциациясына байланысты суда тез ерімейді. Мұндай егілген сополимерлер суда еритін рН ($pH \geq 8$) сілтілік диапазонында жасалуы мүмкін. Мұндай рН кезінде көптеген металл иондары (өтпелі металл иондары, ауыр металл иондары және т. б.) металдардың гидроксидтері түрінде тұнады. Поли-(N, N-диметилакриламид) (PDMA) суда жақсы ериді. Полисахарид-g-PDMA ауыр металл иондарын жою үшін қолданылған, бірақ оның металл иондарын жою қабілеті нашар қалады. Осы көзқарасты ескере отырып, COOH және крахмалға акрил қышқылының

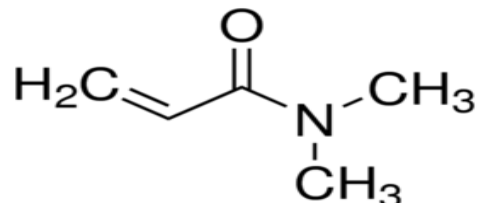
(АК) және N,N-диметилакриламидтің (DMA) қоспасын егу жолымен крахмал негізіне COOH және CONMe₂-топтарды қосу үшін қабылданған, өйткені COOH-тобы оның су ерітіндісінен Cr (VI) сіңіргішін пайдалану үшін сілтілі де, қышқылды гидролизбен де алынуы мүмкін емес [42].

Сарқынды сулардан жасалған бояғыштар денсаулық пен қоршаған ортаға тигізетін зияны өте үлкен. Осы уақытқа дейін олардың төмен концентрацияларда теріс әсерін жоюдың бірнеше жолы ұсынылған. Жұмыс барысында гидрогельдерді ағынды суларды тазарту үшін адсорбент ретінде пайдалану қарастырылған. Негізгі адсорбентке балама ретінде N, N-диметилакриламид және 2-гидроксиэтилметакрилат (p (HEMA-co-DMA) сополимері ұсынылған. Ортаның рН және температураға байланысты ісіну тәртібі зерттелініп, тігілген сополимер мен оның гидрогельді құрылымының морфологиялық сипаттамасын Сэм-талдау және ФТИР-спектроскопия әдісімен жүргізген. Ісіну кезінде бояғыш барлық гидрогель арқылы біркелкі диффундирлейді. Р (HEMA-co-DMAa) гидрогельдері температураға байланысты өзінің су массасынан 3,6 есе көп жұтуға қабілетті. Р (HEMA-co-DMAa) гидрогельдерінің адсорбциялық қабілеті хабарланған басқа адсорбенттермен салыстырғанда бәсекеге қабілетті болып табылады. Гидрогель тұрақты (FTIR спектрін болжаған сияқты) және рН кең ауқымында метилен көгін жұтуға қабілетті. Сонымен қатар, Р(HEMA-co-DMAa) гидрогельдері экологиялық таза [43].

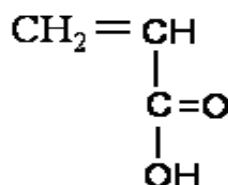
2 Тәжірибелік бөлім

2.1 Бастапқы заттар мен еріткіштердің сипаттамасы

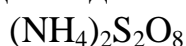
N,N-диметилакриламид (ДМА) «Sigma-Aldrich со» (АҚШ), негізгі өнімі 99 %- ($T_{\text{қай.}}=80-81^{\circ}\text{C}$ /12мм. сынап бағанасынан $n_{\text{D}20}=1.473$).



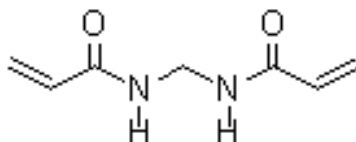
Акрил қышқылы (АҚ) «Sigma-Aldrich» фирмасының өнімі, 98%. қосымша тазалаусыз қолданылды. ($T_{\text{қайн.}}=300,3\text{K}/4\text{кПА}$, $n_{\text{D}}^{20}=1,4222$; $T_{\text{қайн.}}=414\text{K}/101\text{кПА}$, $n_{\text{D}}^{20}=1,4224$).



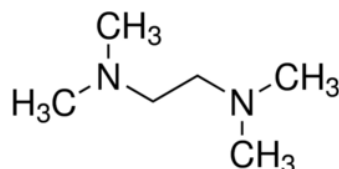
Аммоний персульфат«ч» маркалы, («Aldrich», АҚШ) таза күйінде қолданылды.



N,N-метилен-бис-акриламид (БАА) («Reanal», Венгрия) қосымша тазалаусыз қолданылды.



N,N,N',N' Тетраметилэтилендиамин (ТЕМЕД) «Sigma-Aldrich» (АҚШ) өнімі(сұйықтық, $T_{\text{қай}}=78^{\circ}\text{C}$ 159-178 $^{\circ}\text{C}$, $M=116.21$)



2.2 Акрил қышқылы мен N,N-диметилакриламид негізіндегі сополимерлерінің синтезі

Акрил қышқылы (АҚ) мен N,N-диметилакриламид(ДМА) мономерлері негізінде радикалдық полимерлеу арқылы персульфат аммоний қатысында заттық инициерлену арқылы мономерлердің әр түрлі ара қатынасындағы сополимерлік гидрогельдер синтезделіп алынды. Тігуші агент ретінде N,N-метилен-бис-акриламид пайдаланылды. Екі мономердің ара қатынасында 30-70; 50-50; 70-30 мол.%([ДМА - АҚ]) болатын гидрогельдер синтезделіп алынғаннан кейін, реакцияға түспей қалған мономерлерден құтылу мақсатында суда 10 күндей жуып тазартылды. Ары қарай зерттеуге жіберіледі.

2.3 Зерттеудің физикалық, химиялық әдістері

Синтездеп алынған ДМА – АҚ негізіндегі сополимерлерге сипаттама беру, қасиеттерін анықтау мақсатында әртүрлі анализдер және талдаулар жасалып есептеулер жүргізілді.

Зерттелетін сополимердің құрлысын, құрамын, құрлымын анықтауда Инфрақызыл спектрлер (ИК-спектрлер) әдісі қолданылып, ИК-фурье спектрометр Alpha «Platinum ATR» (АҚШ) аппаратында $4000-500\text{см}^{-1}$ диапазонында спектрлер жазылып, талдау жасалды.

Зерттелетін сополимердің элементтік құрамына талдау жасау арқылы көміртегі бойынша элементтік анализ («Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O Elemental Analyze», АҚШ) аппаратында түсірілді.

Гидрогельдердің тепе-теңдікті ісіну дәрежесін анықтау үшін полимердің салмақты мөлшерін еріткіште тепе-теңдікті ісіну қалыптасқанға дейін ұсталынған. тепе-теңдікті ісіну дәрежесін мына формула бойынша анықталынды:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0},$$

мұндағы, α – гельдің тепе-теңдік ісіну дәрежесі,
 m – бір қалыпты ісінген полимер үлгісінің массасы,
 m_0 – құрғақ кепкен заттың салмағы.

Полимердегі құрғақ заттың массасын үлгілердің тұрақты массаға дейін кептіргеннен кейін өлшейді.

3 Нәтижелер және оларды талдау

3.1 N,N-диметилакриламид және акрил қышқылы гидрогелдерінің синтезі физика-химиялық зерттеу әдістермен зерттелуі

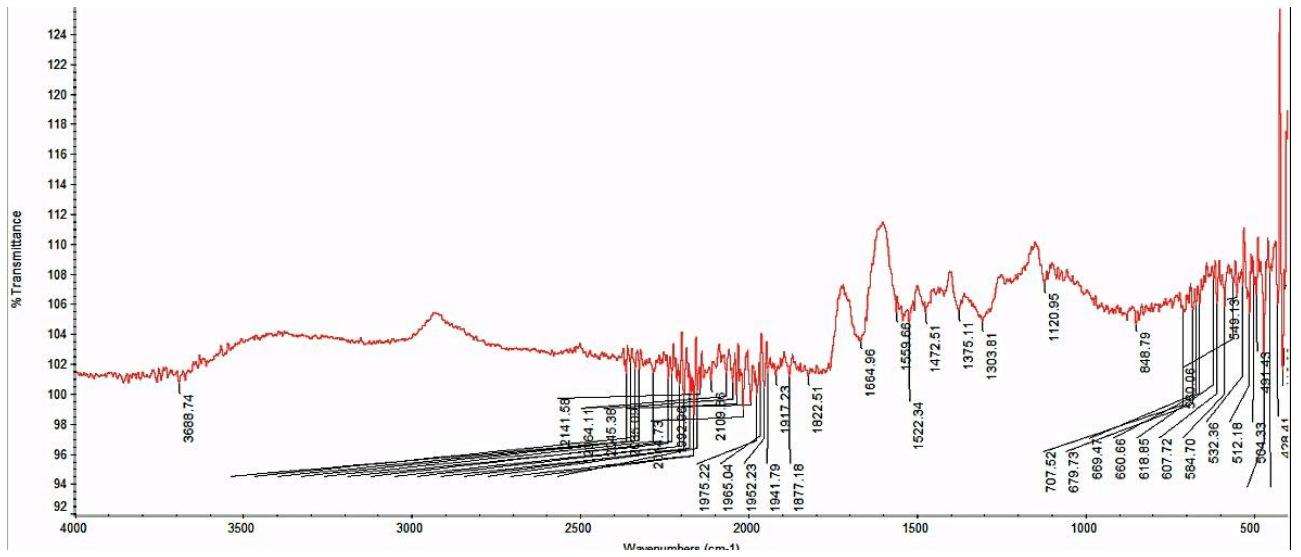
Гельдердің қоршаған орта мен адам тіршілігінде әр түрлі салаларда алатын маңызы өте үлкен. Торлы құрлымды сополимерлердің қолдану аясы өте кең. Бұндай материалдардың көптеген бағалы қасиеттері медицина (дәрілік заттарды бақыланған түрде бөлу), биотехнология (белоктар және ферменттерді тазалау), электроника (сенсорлар, датчиктер), экологиялық проблемаларды шешуде (өндіріс қалдықтарын тазалау, т.б) сонымен бірге басқа керекті салаларда үлкен қолданыста. Бұл полимерлерге деген қажеттіліктің үлкен болуы көптеген ғалымдардың да қызығушылығын оятты.

Температураның өзгерісіне байланысты көлемдік фазалық ауысуға бейімді гидрогельдерді үш топқа жіктеуге болады. Бірінші термоісінетін гидрогельдер. Екіншісі біріншіге қарама-қарсы термосығылатын гидрогельдер. Үшінші типтегі қоршаған орта жағдайына тәуелді көлемі өсетін немесе сығылатын гидрогельдер жатады. Бұл үш топтада Қазақстандық ғалымдар Шайхутдинов Е.М, Мун Г.А. басшылығымен жүргізілген зерттеулердің үлесі жоғары. Екінші типтегі гидрогельдерде гидрофобты орынбасарлары бар ЖМҚ жатқызылады, олардың қатарында: N-метилакриламид, N,N-диметилакриламидпен N-изопропилакриламид (НИПААМ) негізіндегі гидрогельдер.

Акрил қышқылы (АҚ) мен N,N-диметилакриламид (ДМА) мономерлері негізінде радикалдық полимерлеу арқылы персульфат аммоний қатысында заттық инициерлену арқылы мономерлердің әр түрлі ара қатынасындағы сополимерлік гидрогельдер синтезделіп алынды. Тігуші агент ретінде N,N-метилен-бис-акриламид пайдаланылды. Екі мономердің ара қатынасында 30-70; 50-50; 70-30 мол.% ([ДМА - АҚ]) болатын гидрогелдер синтезделіп алынды.

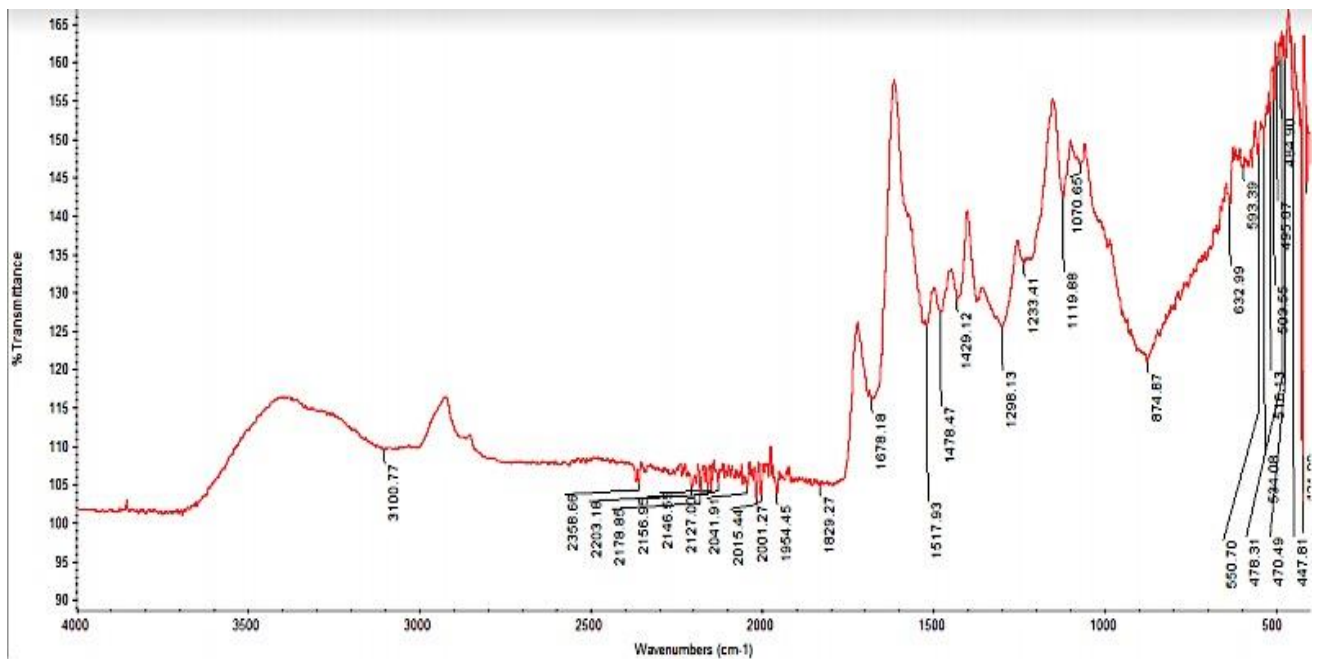
Зерттелетін сополимерлердің құрылымы мен құрамын анықтау мақсатында инфрақызыл спектроскопия әдісі қолданылды. Инфрақызыл спектроскопия (ИҚ) полимерлерді зерттеудің ескі әдістері қатарына жатса да, қазіргі таңдағы зерттеулерде өз маңыздылығын сақтап қалған.

Зерттелетін сополимерлердің құрылымы мен құрамын анықтау үшін инфрақызыл спектроскопия әдісі қолданылды. Инфрақызыл спектроскопия (ИҚ) полимерлерді зерттеудің көне әдістерінің бірі болса да, заманауи зерттеулерде өз маңыздылығын жоғалтпаған. ДМА-АҚ сополимерінің құрылымын, құрамын анықтау мақсатында инфра қызыл спектроскопия әдісі қолданылады. Синтезделген ДМА-АҚ сополимерлері ИҚ-спектроскопиясында $4000-500\text{ см}^{-1}$ диапозанда жазылды. Бұл 1,2 және 3 суреттерде және 1 кестеде көрсетілген. Мұнда ДМА-АҚ сополимерінің функционалдық топтары беретін сигналдар C=O топтары үшін 1529 см^{-1} және 1541 см^{-1} , 1709 см^{-1} карбоксил топтары үшін, C-N топтары үшін 1399 см^{-1} және 1529 см^{-1} және 3580 см^{-1} ОН топтарының созылу жиіліктерінде сигналдарын берді. Бұл сигналдар арқылы ДМА-АҚ полимерінің құрлымдық формуласы өрнектелді.



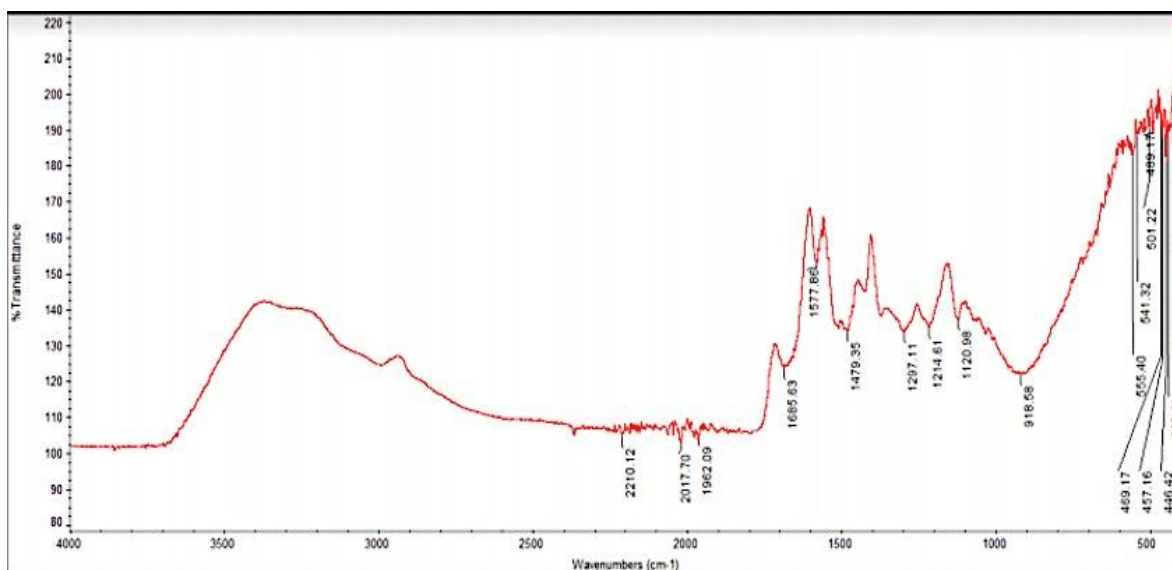
БМҚ[DMA]:[AC]= 70-30 мол.%

Сурет 1 - DMA-AC гидрогелінің ИҚ-спектрі



БМҚ[DMA]:[AC]= 50-50 мол.%

Сурет 2 - DMA-AC гидрогелінің ИҚ-спектрі



БМҚ[ДМА]:[АҚ]= 30-70 мол.%

Сурет 3 - ДМА-АҚ гидрогелінің ИҚ-спектрі

Кесте 1 - ДМА-АҚ сополимерінің ИҚ-спектрлері

Функционалды топ	БМҚ[ДМА]:[АҚ] 70:30 мол.%	БМҚ[ДМА]:[АҚ] 50:50 мол.%	БМҚ[ДМА]:[АҚ] 30:70 мол.%
-ОН	3480	3520	3470
-NH	3045	-	-
-CH ₃	2956	2952	2970
-C=O	1822	1829	
II амидтердегі амид I жолағындағы C=O	1664	1678	1685
C=O	1559	1518	1577
-C-N	1375	1392	1429

Қазіргі кезде өндірісте негізінен сополимерлер кең қолданысқа ие. Сополимерлеу процесі бастапқыда теориялық тұрғыда дамыды. Сополимерлеу процесін сипаттауда мономерлердің, радикалдардың реакцияға қабілеттілігін білу ерекше маңызды. ДМА-АҚ сополимерін синтездеуге қажетті мономерлерінің активтілігін салыстыру, алынған сополимерге сипаттама беру мақсатында элементтік анализ әдісі арқылы анализдер жасалды. 2 кестеде элемент анализден алынған сополимердің элеменіттік құрамы көрсетілген. Бұл CHNS аппаратында жазылған. Сополимердің элеменіттік құрамы С,Н,О және S элементтерінен құралатыны санды мәліметтерімен анық көрсетілген. Мономерлердің құрамында S элементі жоқ болғанымен инициатордың

(аммоний персульфат) негізгі құрамдас элементтерінің бірі осы S элементі екені белгілі.

Кесте 2 - ДМА-АҚ сополимерінің элементтік құрамы (CHNS бойынша)

№	БМК [ДМА]:[АҚ] моль. %	N	C	H	S
1	30:70	3.85%	32.44%	6.21%	1.65%
2	50:50	5.91%	50.73%	7.65%	0.28%
3	70:30	8.71%	53.07%	8.34%	0.25%

Сополимерлердің макромолекулалары алғашқы реакциялық қоспадағы мономерлерінің төменгі қарапайым буындарынан тұрғанымен, әрбір мономер сополимерде өзінің қасиеттерін береді. Бұл ретте сополимердің қасиеттері жеке гомополимерлер қасиеттерінің қарапайым жиынтығы болып табылмайды. Сополимерлерді синтездеуде бастапқы мономерлік құрам бойынша белгілі қатынастарға негізделіп мөлшерлеп ғана аламыз. Синтез барысында мономерлердің қайсысы тезірек реакцияға түсіп, қайсы мономердің мөлшері көбірек жұмсалатынын бастапқы мономерлік қоспаның құрамдары арқылы білу мүмкін емес. Сополимердің сополимерлік құрамы элемент анализдан алынған элементтердің үлесіне негізделіп есептеулер жүргізу арқылы есептеледі.

Осы зерттеуге алынған ДМА-АҚ сополимерлерін синтез барысында бастапқы мономерлік құрам бойынша алынғанменен, элемент анализ нәтижелері арқылы есептеулер жүргізілді. ДМА-АҚ сополимерлерінің бір ерекшелігі азот (N) элементінің бір ғана мономерде болуы сополимерлік құрамды азоттың үлесі бойынша есептеуге мүмкіндік береді. Сондықтан азотты негізге ала отырып есептеулер жүргіздік.

Зерттеуге алынған сополимерлердің құрамы мен мономерлердің бастапқы қоспасының құрамы арасындағы байланысты есептеу үшін иницирлеу жылдамдығы мономерлердің активтілігіне байланысты емес деп қарастырамыз.

Сополимердің құрамын азоттың үлесі бойынша есептеу үшін төмендегі (1) теңдеуді пайдаланамыз:

$$a = \frac{14 X \cdot 100}{m_1 X + m_2 (100 - X)} = \frac{1400 X}{100 m_2 + X (m_2 - m_1)}, \quad (1)$$

мұндағы, a -сополимердегі азоттың массалық үлесі;
 m_1 және m_2 - M_1 , M_2 мономерлердің молярлық массасы;

1. 30:70 мольдік қатынастағы мономерлер үшін:

$$a = \frac{1400 X}{100 m_2 + X (m_2 - m_1)} = \frac{1400 X}{100 \cdot 72 + X (99 - 72)} = 3,85,$$

$$(7200+27X)*3,85=1400X,$$

$$27720+103,95X=1400X,$$

$$X=21,39,$$

$$Y=100-21.39=78.61.$$

2. 50:50 мольдік қатынастағы мономерлер үшін:

$$a = \frac{1400X}{100m_2+X(m_2-m_1)} = \frac{1400X}{100*72+X(99-72)} = 5.91,$$

$$42552+159.57X=1400X,$$

$$X=34.30,$$

$$Y=100-34.30=65.70.$$

3. 70:30 мольдік қатынастағы мономерлер үшін:

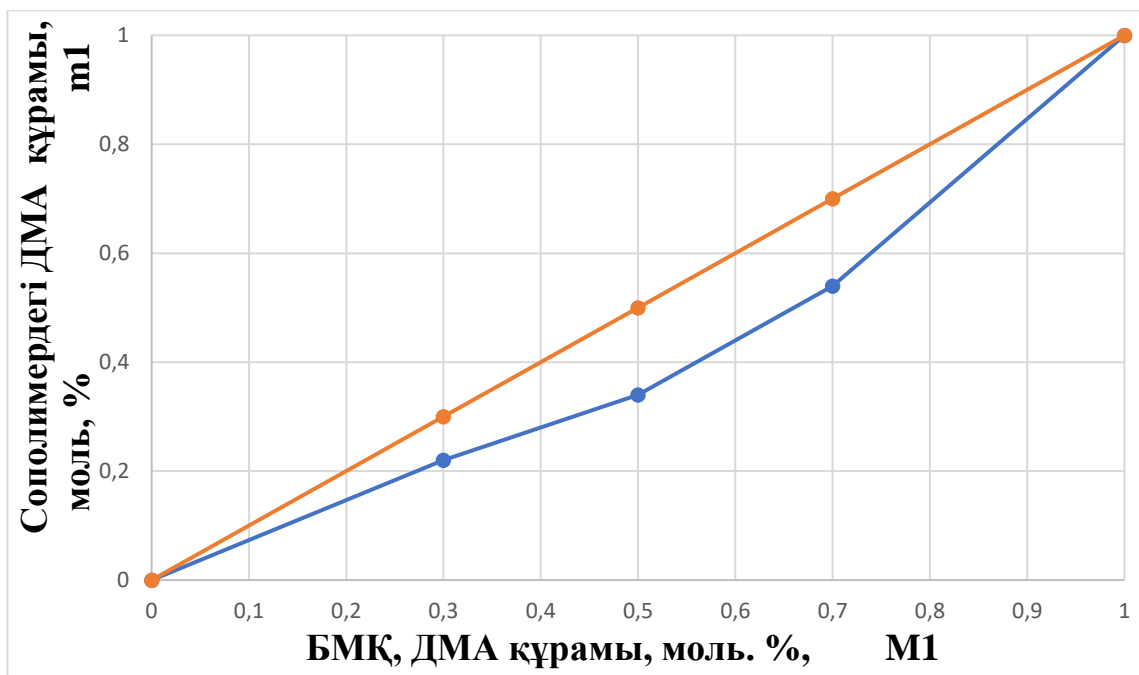
$$a = \frac{1400X}{100m_2+X(m_2-m_1)} = \frac{1400X}{100*72+X(99-72)} = 8.71,$$

$$62712+235.17X=1400X,$$

$$X=53.83,$$

$$Y=100-53.83=46.17.$$

Жоғарыдағы есептеу нәтижелеріне негізделіп ДМА-АҚ сополимерінің сополимерлік құрамы анықталды (3 кесте). 4 суретте көрсетілген мономерлердің құрам диаграммасы да салынды.

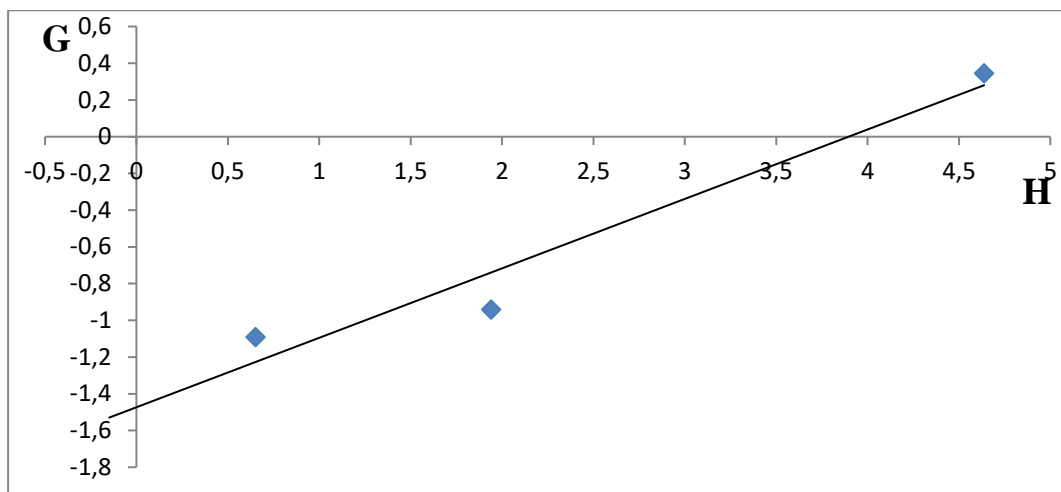


Сурет 4 - ДМА-АҚ сополимерінің құрам диаграммасы

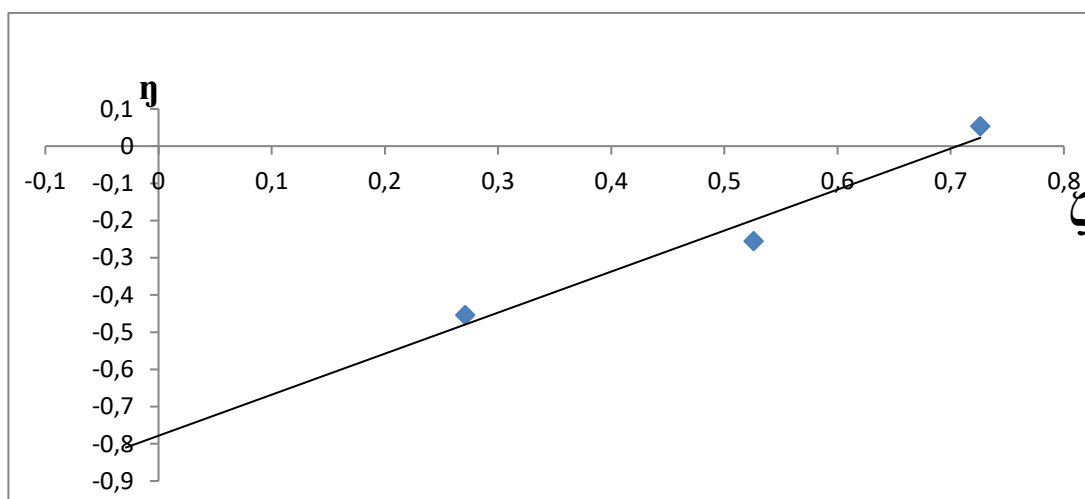
Зерттелетін ДМА-АҚ сополимерінің құрам диаграммасымен қатар, мономерлердің активтілігін бағалау мақсатында Файман-Росс және Келен-Турдос әдістері арқылы сополимерлену константалары 4 кестедегі санды мәліметтерге негізделіп, графиктер тұрғызу арқылы (5,6 сурет) есептеулер жасалып анықталды.

Кесте 4 - Файман-Росс және Келен-Турдос әдістері арқылы ДМА(r_1) және АҚ (r_2) жүйесінің сополимерлену константасын анықтау

БМҚ [ДМА]:[АҚ] моль. %		Сополимер құрамы [ДМА]:[АҚ] моль. %		$F = M_1 / M_2$	$f = m_1 / m_2$	$G = F(f-1)/f$	$H = F^2/f$	$\eta = G/(\alpha+H)$	$\zeta = H/(\alpha+H)$
M_1	M_2	m_1	m_2						
30	70	0.22	0.78	0.4286	0.2821	-1.0907	0.6512	-0.4543	0,2712
50	50	0.34	0.66	1	0.5152	-0.941	1.941	-0.255	0,5259
70	30	0.54	0.46	2.3333	1.1739	0.3457	4.6378	0.0541	0,7261
$\alpha = (H_{\max} H_{\min})^{1/2} = 1.7499$									



Сурет 5 - ДМА-АҚ сополимерінің Файман-Росс әдісі арқылы константаларын табу графигі



Сурет 6 - ДМА-АҚ сополимерінің Келен - Тудос әдісі арқылы сополимерлену константаларын табу графигі

Кесте 5 - Файман-Росс және Келен- Турдос әдістері негізінде есептелген сополимер константалары

Әдісткр	r_1	r_2	$r_1 * r_2$
Файман-Росс (Fineman –Ross)	0.4	1.45	0.58
Келен - Турдос әдісі (Kelen-Tudos)	0,78	1,09	0,85

Келен - Турдос және Файман-Россекі әдіс арқылы алынған r_1 және r_2 мәні бір біріне қарайлас екенін және сополимердің құрам диаграммасына және $r_1 < 1$ және $r_2 > 1$ болуына негізделіп, ДМА-АҚ жүйесінде N,N-диметилакриламидке қарағанда акрил қышқылының радикалды сополимерленуде белсенділік көрсететіні дәлелденді. Мономер мен радикалдағы полюстік және кеңістік факторларының әсерінен, яғни константаларының көбейтіндісі бірден кіші болуы ($r_1 * r_2 < 1$ болуы), АҚ мен ДМА-ның мономер буындары тізбекте кезектесіп орналасуға ұмтылатындығын көрсетеді.

Үшөлшемді сополимерлеудің басты заңдылықтары золь-гель талдау және гравиметрия әдістерімен зерттелген. 6 кестеде бастапқы мономерлік қоспадағы (БМҚ) гель-фракция шығымы және ДМА-АҚ гидрогельдерінің судағы ісіну қабілеті көрсетілген.

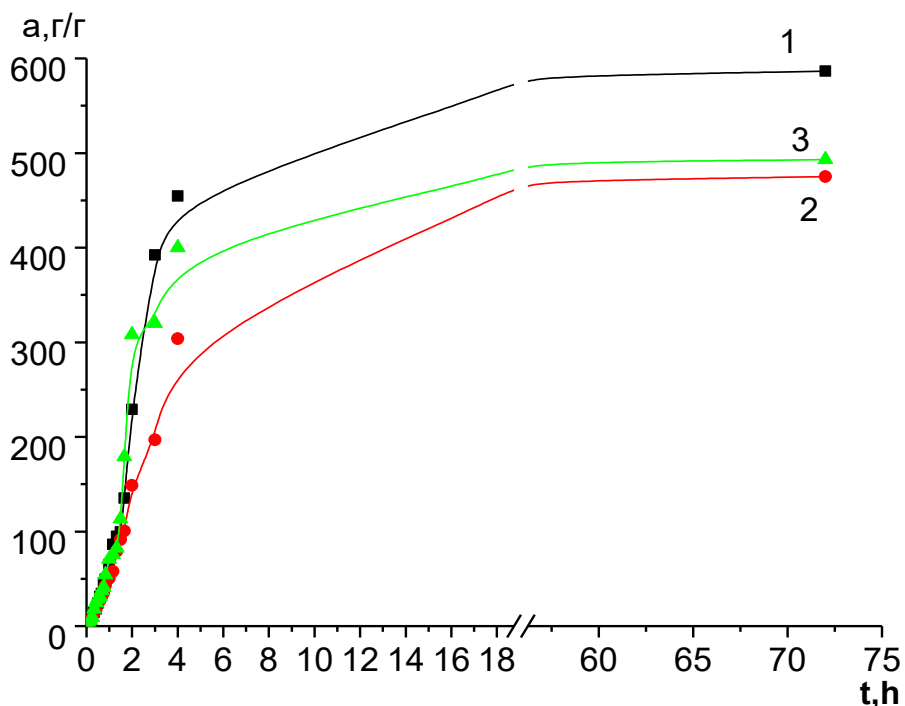
Кесте 6 - ДМА-АҚ сополимерінің гель - золь фракция шығымы және ісіну дәрежесі

Сополимер құрамы [ДМА]:[АҚ] моль. %	Гель-фракция	α_{cy}
22:78	74,2	586
34:66	80,3	475
54:46	95	493

Полимерметалды комплекстерді зерттеуге деген үлкен қызығушылықтың себебі, біріншіден, кейбір металл иондарының (темір, мыс, кобальт, және т.б.) тірі ағзаларда маңызды рөл атқаруына, яғни ферментативті реакцияларға (металлоэнзимдер), бұлшық ет қысқаруына, тасымал құбылыстарын (мысалы, гемоглобин), мембраналық үрдістерге (натрий-калийлі сорғы) және т.б. қатысуына байланысты. Осы себепті гидрогелдің ісіну кинетикасын зерттеудің маңызы өте жоғары. Жұмыста ДМА мен АҚ негізіндегі гидрогелдің судағы ісіну кинетикасы зерттелген. Осы жұмыс синтезделген суда жуып тазаланған гидрогелді тұрақты массаға жеткен уақытқа дейін бірінші ауада кейін арнайы вакуум пешінде кептіріп алып, толықтай құрғағаннан кейін массасын белгілі уақытқа байланысты өлшеу арқылы орындалды.

Төменде N,N-диметилакриламид пен акрил қышқылынегізіндегі гидрогелдің судағы бір қалыпты ісінуі көрсетілген (7 сурет). ДМА – АҚ гидрогелінің уақыттың артуына байланысты сулы ортада ерекше жылдамдықпен ісінетіні және гидрогелдің 2 сағат ішінде өзінің бастапқы көлемін бір неше есеге дейін ұлғайтатынын байқауға болады. 2 тәуліктен ары

қарай гелдің суды өзіне сіміруі байаулайтынын және ары қарай қанығып тепе - теңдікке ұмтылатынын көреміз.



Сополимер құрамы [ДМА-АҚ]=[22:78] (1) [34:66] (2) [54:46] (3)

Сурет 7 - ДМА-АҚ гидрогелінің сулы ортадағы ісіну кинетикасы



Сурет 8 - ДМА-АҚ ісінген гидрогелінің суреті

Гель тіпті үлкен көлемде суды сіңіріп, өзінің көлемін тіптіде үлкейте түседі де, әрі қарай суды ұстап тұра алмай, бөліктерге бөлініп кететінін көруге болады. Бұл гелдің өз құрамына сыртқы фактордың әсеріне ұшырамаса жарты

тәулікке дейінгі уақытта суды толық сіңіре алатынын көруге болады. ДМА мен АҚ негізіндегі сополимерлерде сополимерлік құрамның өзгешелігіне байланысты тігілген полимердың суды сіңіру қабілеті әр түрлі болады. Сополимер құрамындағы ДМА мөлшері 22% болғанда гелдің бір қалыпты ісіну дәрежесі 586 болса, ДМА ның мөлшері 34% және 54% болғанда, 475 және 493 болады. Бұл бастапқы мономерлік құрамдағы акрил қышқылының мөлшері артуына байланысты бір қалыпты ісіну дәрежесінің жоғарлайтындығы анықталды. Зерттелетін ДМА мен АҚ негізіндегі гидрогелдің сулы ортада жақсы ісінуі гелдің табиғатына және тігілу дәрежесіне де байланысты.

ҚОРЫТЫНДЫ

1. Зерттеу жұмысында N,N-диметилакриламид және акрил қышқылы мономерлерін пайдаланып, радикальды сополимерлену негізінде, заттық иницирлену арқылы сулы ортада, тігілген сополимерлер синтездеп алынды.

2. ДМА-АҚ сополимерін ИҚ-спектроскопия әдісі арқылы сополимердің құрылымы және құрамы зерттеліп, мүмкін болатын құрылымдық формуласы анықталды.

3. Сополимерді бағалау, сополимерлік құрамын анықтау мақсатында, ДМА мен АҚ негізіндегі сополимерлерге элементтік анализ арқылы талдаулары жасалды. Осы сополимер құрамындағы элементтердің үлесіне негізделіп (азот бойынша), сополимерлердің құрамы анықталы. Файман-Росс және Келен-Турдос әдістері арқылы сополимерлену константалары (r_1 , r_2) табылып, сополимер құрамындағы ДМА-ға қарағанда АҚ-ның радикалды полимерленуде белсенділік көрсететіні анықталды.

4. Гидрогельдің су және этанолдық ортадағы ісіну кинетикасы зерттеліп, ісіну дәрежесі анықталды. ДМА-АҚ гидрогелінің этанолға қарағанда суды жақсы өз бойына тарта алатыны, тіпті аз уақыттың ішінде көп мөлшерде суды қабылдай алатыны және гель құрамындағы АҚ мөлшері артқан сайын суды қабылдау қабілетінің артатыны анықталды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Валуев Л.И., Зефирова О.Н., Обыденнова И.В., Платэ Н.А. «Водорастворимые полимеры с НКТС для направленного транспорта лекарственных препаратов и других веществ». // Высокомолек.соед.1993, т.35, №1, с. 83-86.
- 2 Валуев Л.И., Обыденнова И.В., Сытов Г.А., Валуев Л.И., Платэ Н.А. «рН- и термочувствительные полимерные носители биологически активных соединений».//Высокомолек.соед. 2005г., Т.47, №4, С.716-719.
- 3 Абрамова Л.И., Бойбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мяггенков В.А. Полиакриламид. М., Химия 1992г.192 стр.
- 4 Fang Liu, Marek W. Urban. Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers // Progress in Polymer Science 35.2010.3-23.
- 5 Кужакова Д.С. Термочувствительные свойства сополимеров на основе макромономераполиэтиленгликольметилметакрилат // Научное сообщество студентов: Междисциплинарные исследования: сб. Ст. Помат. XXIII междунар. Студ. Науч.-практ. Конф. № 12(23).
- 6 Koh A. Y. C., Saunders B. R. Thermally induced gelation of an oil-in-water emulsion stabilised by a graft copolymer //Chemical Communications.– 2000. – №. 24. – С. 2461-2462
- 7 Furgeson D.Y., Dreher M.R., Chilkoti A. Structural optimization of a “smart” doxorubicin polypeptide conjugate for thermally targeted delivery to solid tumors // J. Control. Release. – 2006. – Vol.110, №2. – P. 362–369.
- 8 Ю.М.Попков, Б.И.Нахмановия Сополимеризация в системах N-винилкапролактама-N-винилпирролидон и N,N-диэтилакриламид-N,N-диметилакриламид: Влияние состава и пространственного строения сополимеров на их термочувствительность //Высокомолек. соед.-2007, 49. №6. с.1140-1144
- 9 Hoffman A.S. Applications of “smart polymers” as biomaterials. In: Biomaterials Science. Hardbound: Academic Press. - 2012. – P. 247-258.
- 10 Kuckling D. Stimuli-Responsive Polymer Systems // Polymer Science: A Comprehensive Reference. – 2012. - V. 8. – P. 377-413.
- 11 Вережников В.Н. (Со)полимеры N,N-диметиламиноэтилметакрилата и n-винилкапролактама: синтез, рН-термочувствительные свойства и эффективность флокулирующего действия /В.Н. Вережников, Т.В. Плаксицкая, Т.Н. Пояркова, Г.В. Шаталов // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – № 11. – С. 29.
- 12 Schacher F. Double stimuli-responsive ultrafiltration membranes from polystyreneblock-poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) diblock copolymers / F. Schacher, T. Rudolph, F. Wieberger, M. Ulbricht, A.H. Müller // Appl. Mater. Interfaces. – 2009. - V. 7. – P. 492-503. 138

13 Li F.-M. Stimuli-Responsive Behavior of N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate Polymers and Their Hydrogels / F.-M. Li, S.-J. Chen, F.-S. Du, Z.-Q. Wu, Z.-C. Li // ACS Symposium Series. – 2009. - V. 726. - Ch. 18. – P. 266–276.

14 Hui H. Thermo- and pH-sensitive dendrimer derivatives with a shell of poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) and study of their controlled drug release behavior / H. Hui, F. Xiao-dong, C. Zhong-lin // Polymer. – 2005. - 46. – P. 9514–9522.

15 Wang X. Preparation and drug release property of CO₂ stimulus-sensitive poly(N, N-dimethylaminoethyl methacrylate)-b-polystyrene nanoparticles / X. Wang, G. Jiang, Z. Wei, X. Li, B. Tang // European Polymer Journal. – 2013. – V. 49. – P. 3165–3170.

16 Yu S. Enhanced gene transfection efficiency of PDMAEMA by incorporating hydrophobic hyperbranched polymer cores: effect of degree of branching / S. Yu, J. Chen, R. Dong, Y. Su, B. Ji, Y. Zhou, X. Zhu, D. Yan // Polym. Chem. – 2012. – V. 3. – P. 3324–3329.

17 Van de Wetering P. 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate based (co)polymers as gene transfer agents / P. van de Wetering, J.-Y. Cherng, H. Talsma, D.J.A. Crommelin, W.E. Hennink // Journal of Controlled Release. – 1998. – V. 53. – P. 145–153.

18 Orakdogan N. Investigation of Mechanical and Thermodynamic Properties of pH Sensitive Poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylate) Hydrogels Prepared With Different Crosslinking Agents / N. Orakdogan // Polymer Engineering And Science. - 2012. – V. 53 (4). – P. 734-743.

19 Paris R. Temperature- and pH-responsive behaviour of poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate-co -N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) hydrogels / R. Paris, I. Quijada-Garrido // European Polymer Journal. – 2010. - V. 46. – P. 2156 – 2163. 139

20 Wang B. Synthesis and properties of pH and temperature sensitive P(NIPAAm- co - DMAEMA) hydrogels / B. Wang, X.-D. Xu, Z.-C. Wang, S.-X. Cheng, X.-Z., Z. R.- X. Zhuo // Colloids Surf. B. Biointerfaces. – 2008. - V. 64. – P. 34-41.

21 Sen M. Radiation synthesis and characterization of poly(N, N - dimethylaminoethyl methacrylate-co- N-vinyl 2-pyrrolidone) hydrogels / M. Sen, M. Sari // European Polymer Journal. - 2005. - V. 41. – P. 1304–1314.

22 Gao J. Multidimensionally Stimuli-Responsive Phase Transition of Aqueous Solutions of Poly((N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate) / J. Gao, G. Zhai, Y. Song, B. Jiang // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. - V. 107. – P. 548–556.

23 Gupta S. Synthesis and Characterization of Stimuli-Sensitive Micro- and Nanohydrogels Based on Photocrosslinkable Poly(dimethylaminoethyl ethacrylate) / S. Gupta, D. Kuckling, K. Kretschmer, V. Choudhary, H.-J. Rgen Adler // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2007. – V. 45. – I. 4. – P. 669– 679.

24 Andreeva L.N. Conformation Properties of Poly(N,N-dimethylaminoethyl Methacrylate) Macromolecules in Various Solvents / L.N. Andreeva, S.V. Bushin, M.A. Bezrukova, T.N. Nekrasova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. - V. 85. – P. 417– 425.

25 Wang L. A pH-, thermo-, and glucose-, triple-responsive hydrogels: Synthesis and controlled drug delivery / L. Wang, M. Liu, C. Gao, L. Ma, D. Cui // Reactive & Functional Polymers. – 2010. - V. 70. - P. 159-167.

26 Emileh A. Swelling behavior, mechanical properties and network parameters of pH and temperature-sensitive hydrogels of poly((2-dimethyl amino) ethylmethacrylate-co-butyl methacrylate) / A. Emileh, E. Vasheghani-Farahani, M. Imani // European Polymer Journal. – 2007. – V. 43. – P. 1986–1995.

27 Truong N.P. Self-Catalyzed Degradation of Linear Cationic Poly(2-dimethylaminoethyl acrylate) in Water / N.P. Truong, Z. Jia, M. Burges, N.A.J. McMillan, M.J. Monteiro // Biomacromolecules. – 2011. – V. 12. – P. 1876–1882

28 Ydens I. Solution properties of well-defined 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate based (co)polymers: A viscometric approach / I. Ydens, S. Moins, P. Degee, P. Dubois // European Polymer Journal. – 2005. – V. 41. – P. 1502–1509.

29 Schmalz A. Double stimuli-responsive behavior of linear and star-shaped poly(N,N-diethylaminoethyl methacrylate) in aqueous solution / A. Schmalz, M. Hanisch, H. Schmalz, A.H.E. Muller // Polymer. - 2010. – V. 51. – P. 1213–1217.

30 Cotanda P.A Comparative Study of the Stimuli-Responsive Properties of DMAEA and DMAEMA containing polymers / P. Cotanda, D.B. Wright, M. Tyler, R.K. O'Reilly // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 2013. – V. 51. – P. 3333–3338. 100

31 Loh X.J. Poly(DMAEMA-co-PPGMA): Dual-Responsive “Reversible” Micelles / X.J. Loh // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – V. 127. – P. 992-1000.

32 Yanfeng C. Swelling kinetics and stimuli-responsiveness of poly(DMAEMA) hydrogels prepared by UV-irradiation / C. Yanfeng, Y. Min // Radiation Physics and Chemistry. – 2001. – V. 61. – P. 65–68.

33 Kakinoki S. Temperature and pH responsiveness of poly-(DMAA-co-unsaturated carboxylic acid) hydrogels synthesized by UV-irradiation / S. Kakinoki, I. Kaetsu, M. Nakayama, K. Sutani, K. Uchida, K. Yukutake // Radiation Physics and Chemistry. – 2003. – V. 67. – P. 685–693.

34 Li C. Overshooting Effect of Poly(Dimethylaminoethyl Methacrylate) Hydrogels / C. Li, L. Xu, M. Zhai, J. Peng, J. Li // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. - V. 120. – P. 2027–2033.

35 Fischer A, Brembilla A, Lochon P. *Macromolecules* 1999;32:6069±72.

36 Hawker CJ, Benoit D, Rivera Jr. F, Chaplinski V, Nilsen A, Braslau R. *Polym Mater Sci Engng* 1999;80:90±1.

37 Li D, Brittain WJ. *Macromolecules* 1998;31:3852±5.

38 McLeod PJ, Veregin RPN, Odell PG, Georges MK. *Macromolecules* 1997;30:2207±8.

39 Thermotropic aqueous gels and solutions of N,N-dimethylacrylamide-acrylate copolymers Karl F. Mueller

40 New copolymers of N,N-dimethylacrylamide with blocked isocyanates for oligonucleotide immobilization in DNA microarray technology M. Viganò a, *, M. Levi a, S. Turri

41 Synthesis and network structure of ionic poly(N,N-dimethylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: Comparison of swelling degree with theory Tuncer C, Aykara *, _ Ilkay Akc, Akaya

42 Kolya, H., Roy, A., & Tripathy, T. (2015). Starch-g-Poly-(N, N-dimethylacrylamide-co-acrylic acid): An efficient Cr (VI) ion binder. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 560–568. doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.09.003

43 Hernandez-Martínez, A. R., Lujan-Montelongo, J. A., Silva-Cuevas, C., Mota-Morales, J. D., Cortez-Valadez, M., Ruíz-Baltazar, Á. de J., Herrera-Ordóñez, J. (2018). Swelling and methylene blue adsorption of poly(N , N - dimethylacrylamide- co -2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogel. *Reactive and Functional Polymers*, 122, 75–84. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2017.11.008