

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И.Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Химиялық және биологиялық технологиялар институты

“Химиялық және биохимиялық инженерия” кафедрасы

Тілеубеков Нұрсұлтан Берікжанұлы

N-изопропилакриламид пен метакрил қышқылы негізіндегі
сополимерлердің синтезі және сипаттамасы

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

5B072100—«Органикалық заттардың химиялық технологиясы»

Алматы 2021

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И.Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Химиялық және биологиялық технологиялар институты

“Химиялық және биохимиялық инженерия” кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

Кафедра меңгерушісі

«ХжБИ» кафедрасы

PhD, ассоцирленген доктор

Рафиқова Х.С



“18” мамыр 2021ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

N-изопропилакриламид пен метакрил қышқылы негізіндегі сополимерлердің синтезі және сипаттамасы

5B072100—«Органикалық заттардың химиялық технологиясы»

Орындаған



Тілеубеков Нұрсұлтан

Ғылыми жетекші

PhD доктор, Сеньор-лектор



Нақан Ұлантай

Алматы 2021

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

«Химиялық және биологиялық технологиялар» институты

«Химиялық және биохимиялық инженерия» кафедрасы

5B072100 – Органикалық заттардың химиялық технологиясы

БЕКІТЕМІН

Кафедра меңгерушісі

«ХЖБИ» кафедрасы

PhD, ассоцирленген доктор

Рафиқова Х.С

“9” сәуір 2021ж.

**Дипломдық жұмыс орындауға
ТАПСЫРМА**

Білім алушы Тілеубеков Нұрсұлтан Берікжанұлы

Тақырыбы «N-Изопропилакриламид пен метакрил қышқылыны негізіндегі сополимерлердің синтезі және сипаттамасы»

Университет ректорының 2020 жылғы "9" сәуір №491-б бұйрығымен бекітілген.

Аяқталған жобаны тапсыру мерзімі: 2021 жылғы "16" мамыр

Дипломдық жобаның бастапқы берілістері: Синтезі және сипаттамасы

Дипломдық жобада қарастырылатын мәселелер тізімі:

а) Әдеби шолу;

ә) Тәжірибелік бөлімі

б) N-изопропилакриламид негізіндегі суда ісінетін сополимерлердің синтезі;

в) N-изопропилакриламид пен метакрил қышқылы негізіндегі сополимерлердің синтезі;

г) Зерттеу нәтижелері;

д) Зерттеудің физикалық, химиялық әдістері.

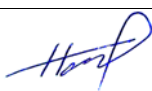

Сызба материалдарының тізімі: N-изопропилакриламид пен метакрил қышқылының метилен-бис-акриламидпен тігілген сополимерінің ИҚ – спектрлері, НИПАА-МАҚ гидрогельінің ісіну кинетикасы, НИПАА-МАҚ гидрогельінің ісіну-жиырылу кинетикасының температураға тәуелділігі
Сызба материалдарының 8-14 слайдта көрсетілген.

Ұсынылатын негізгі әдебиет 25 атаудан тұрады.


Дипломдық жұмысты дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Әдебиеттік шолу	10.12.2020	орындалды
N-изопропилакриамид негізіндегі суда ісінетін сополимерлердің синтезі	15.12.2020	орындалды
N-изопропилакриламид пен метакрил қышқылы негізіндегі сополимерлердің синтезі	18.01.2021	орындалды
N-изопропилакриамид пен метакрил қышқылының негізіндегі сополимердің құрлымын зерттеу.	20.02.2021	орындалды
НИПАА-МАҚ гидрогелінің ісіну-жиырылу кинетикасын зерттеу.	22.03.2021	орындалды
НИПАА-МАҚ гидрогелінің ісіну-жиырылу қабілетінің температураға тәуелділігі қарастыру.	17.04.2021	орындалды
НИПААм-МАҚ гидрогелінің ісіну-жиырылу қасиетінің рН-қа тәуелділігі қарастыру.	19.05.2021	орындалды

Дипломдық жұмыс бөлімдерінің кеңесшілері мен
норма бақылаушының аяқталған жобаға қойған
қолтаңбалары

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Дипломдық жобаның 1-7 бөлімдері	PhD доктор, Сеньор-лектор Нақан Ұлантай	20.05.2021	
Норма бақылау	А.Т.Хабиев	21.05.2021	

Ғылыми жетекші _____  _____ Нақан Ұлантай

Тапсырманы орындауға алған білім алушы _____  _____ Тілеубеков Н.Б

АНДАТПА

Жұмыста: 30 бет, 6 сурет, 3 кесте, 25 қолданылған әдебиеттер.

Кілт сөздер: N-изопропилакрилами, метакрил қышқылы, гидрогель.
Српроимерлер.

Жұмыстың мақсаты: N-изопропилакриламид пен метакрил қышқылы негізіндегі тігілген гидрогельдерді бөлме температурасында синтездеу және гидрогельдің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.

Қолданылған әдістер мен аппаратуралар: ИҚ - (Satellite FTIR спектрофотометр (Mattson, АҚШ)) спектроскопия, радикальды сополимерлену, гравиметрия, аналитикалық таразы қолданылды.

Жұмыстың нәтижелері: N-изопропилакриламид мономерлері негізіндегі сополимерлердің қолданыс аясы кең болып келеді. Мысалы: Биотехнологияда, медицинада, электроникада, ауыл шаруашылығы өндірісінде және т.б көптеген салаларда қолданысы кең, әрі ауқымды. Зерттеу және тағы да басқа қолданыс аясын табу да маңызды болып табылады.

АННОТАЦИЯ

Работа: 30 страницы, 6 рисунков, 3 таблицы, 25 ссылок.

Ключевые слова: N-изопропилакриламид, метакриловая кислота, сополимеры, гидрогель.

Цель работы: Синтез сшитых гидрогелей на основе N-изопропилакриламида и метакриловой кислоты при комнатной температуре и изучение физико-химических свойств гидрогеля.

Используемые методы и оборудование: ИК спектрометр - (Satellite FTIR-спектрофотометр (Mattson, США)) спектроскопия, радикальная сополимеризация, гравиметрия, аналитические весы.

Результаты: Соплимеры на основе мономеров N-изопропилакриламида имеют широкий спектр применения. Например: широко используется в биотехнологиях, медицине, электронике, сельском хозяйстве и т.д. Также важно найти исследования и другие точные сферы использования.

ANNOTATION

The work contains: 30 pages, 6 figures, 3 tables, 25 references.

Keywords: N-isopropylacrylamide, methacrylic acid, copolymers, hydrogel.

The purpose of the work: Synthesis of sewn hydrogels based on N-isopropylacrylamide and methacrylic acid at room temperature and study of physical and chemical properties of hydrogel.

Methods and equipment used: IR - (Satellite FTIR spectrophotometer (Mattson, USA)) spectroscopy, radical copolymerization, gravimetry, analytical balance.

Results: Copolymers based on N-isopropylacrylamide monomers have a wide range of applications. For example: It is widely used in biotechnology, medicine, electronics, agricultural production, etc. It is also important to find research and other applications.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	9
1 Әдеби шолу	10
1.1 Гидрогельдер туралы жалпы түсінік	10
1.2 рН - ортасының өзгеруіне сезімтал полимерлер	14
1.3 Температураның өзгеруіне сезімтал полимерлер	16
2 Тәжірибелік бөлімі	19
2.1 Бастапқы заттардың сипаттамалары	19
2.2 N-изопропилакриламид пен метакрил қышқылы негізіндегі сополимерлердің синтезі	20
3 Зерттеудің физикалық, химиялық әдістері	21
3.1 Зерттеу нәтижелері	21
3.2 N-изопропилакриамид пен метакрил қышқылының метилен-бис-акриламидпен тігілген сополимерінің ИҚ – спектрлері	22
3.3 НИПАА-МАҚ гидрогелінің ісіну кинетикасы	25
3.4 НИПАА-МАҚ гидрогелінің ісіну-жиырылу қабілетіне температураның әсері	26
3.5 НИПААм-МАҚ гидрогелінің ісіну-жиырылу қасиетінің рН-қа тәуелділігі	27
Қорытынды	28
Пайдаланылған әдебиеттер	29

КІРІСПЕ

Мәселенің өзектілігі – N-Изопропилакриламидқа негізделген термосезімтал сополимерлерге, соның ішінде термосезімтал гидрогельдердің қолдану саласы өте ауқымды. Осы гидрогелдерді биотехнологияда, медицинада, электроникада, ауыл шаруашылығы және т.б көптеген салаларда қолдану өз қажеттілігін жоғалтқан жоқ. Ғылым мен технологияның күн санап дамуына байланысты осы гидрогелдерге деген қызығушылық артуда. Сондықтан осы саланы зерттеу және дамыту тамаша қолданыс аясын табу өте өзекті мәселе болып табылады.

Жұмыстың мақсаты – N-Изопропилакриламид пен метакрил қышқылы негізіндегі тігілген гидрогельдерді бөлме температурасында синтездеу және гидрогелдің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.

Түйінді сөздер – N-Изопропилакриламид, метакрил қышқылы, гидрогель, радикалды сополимерлену, термосезімтал гидрогел.

Зерттеу нысандары: N-изопропилакриламид (НИПААм) пен метакрил қышқылы негізіндегі сополимерлердің физика-химиялық қасиеттері.

Зерттеу әдістері: ИҚ - (Satellite FTIR спектрофотометр (Mattson, АҚШ)) спектроскопия, радикалды сополимерлену, гравиметрия, аналитикалық таразы.

Алынған нәтижелер мен олардың практикалық маңыздылығы:

Бұл жұмыста НИПААм-МАҚ негізіндегі гидрогельдер бөлме температурасында, радикалды полимерлеу әдісі арқылы сулы ортада синтезделіп алынды. Синтезделген гидрогельдерге сипаттама беру мақсатында, әр түрлі заманауи зерттеу әдістерінің көмегімен талдаулар жасалып, гидрогелдің физика-химиялық қасиеттері зерттелді.

Автордың жеке үлесі: Тәжірибелік бөлімдерді орындап, алынған мәліметтерді тұжырымдап, талқылауға қатысқан.

1 Әдеби шолу

1.1 Гидрогель жайлы жалпы түсінік

Соңғы жылдары күнделікті өмірде көптеген жаңа полимерлі материалдар пайда болды - олардың қатарына полимерлі гелдерді де жатқызуға болады. 20-30 жыл бұрын олар туралы аз адамдар естіген болатын. Бүгінгі таңда олар біздің өмірімізге мықтап еніп, жаялықтарда толтырғыш ретінде, гигиеналық салфеткалар, табан пішінін алатын жұмсақ ұлтрақтар және т. б. күнделіктегі тұрмыста сорбент материалдар ретінде кеңінен қолданыс тапқан. Зерттеу саны артқан сайын, жаңа қасиеттері табылып сұраныс мөлшері арта бермек. Полимерлі гелдер - бірқатар ерекше қасиеттерге ие ерекше материалдар. Кейбір гелдер суды өз салмағынан 400-500 есе көп мөлшерде сіңіреді. Ионгенді гелдер ион алмастырғыш шайырлардың сыйымдылығынан 2 есе жоғары сорбциялық сыйымдылыққа ие болып келеді. Полимерлі гелдер сыртқы факторлардың әсерінен (температура, электр тогы, рН-ортасы, гелді қоршап тұрған ерітінділердің иондық құрамы) гелдің қасиеттерін өзгерте алады. Осылардың бәрі оларды әртүрлі салаларда қолдануға тартымды етеді [1].

"Гель" ұғымы коллоидтық химияның негіздерінде, "неге коллоидтық күлдегі еріткіш мөлшерінің азаюы кейбір жағдайларда шөгінділердің пайда болуына, ал басқаларында коллоидтық гелдің пайда болуына, яғни сұйықтықтың көп мөлшерін сақтайтын қатты серпімді жүйенің пайда болуына әкеледі?" деген сұрақ кеңінен талқыланған кезде пайда болды. Кеңес одағының зерттеушілерінің жұмысының нәтижесінде полимерлер коллоидтық емес ерітінділерді түзетіні белгілі болғаннан кейін, полимер гелдері коллоидтық жүйелерден бөлек қарастырыла бастады. Әдетте, полимерлі гелдер - бұл полимер-еріткіш жүйесі (көп жағдайда бинарлы, бірақ жүйеде бірнеше еріткіштердің болуы мүмкін), онда көп мөлшерде еріткішті ұстап тұруға қабілетті макромолекулалардың немесе олардың ассоциацияларының кеңістіктік торы бар (полимердің өзінен ондаған және жүздеген есе көп). Мұндай жүйелер өз салмағының әсерінен пішінін сақтайды, сондықтан олар полимер ерітінділерінен ерекшеленеді. Барлық қолданыстағы полимерлік гелдер екі класқа бөлінеді: термоқайтымсыз ("химиялық") және термоқайтымды ("физикалық"). Бірінші типтегі гелдер - бұл өте көп мөлшерде еріткіште ісінген коваленттік байланыстармен тігілген полимерлер. Оларды алдын-ала тігілген полимердің ісінуі арқылы немесе үш өлшемді полимерлеу немесе поликонденсация процесінде, сондай-ақ олигомерлерді еріткіш ортада реактивті топтар арқылы тігу арқылы алуға болады, ал гелдердің қасиеттері (серпімділік модулі мен тепе-теңдік ісінуі арасындағы байланыс) осы екі жағдайда айтарлықтай өзгереді. Химиялық полимерлік гелдер тепе-теңдікті серпімді модулімен сипатталады [2].

Еріткіштің көп мөлшері және полимерлі тізбектердің икемділігі полимер гелдерінің серпімді болуына себеп болады, бұл полимер тізбектерінің икемділігі неғұрлым үлкен болса және жүйеде полимердің

концентрациясы неғұрлым төмен болса, тор түйіндері арасындағы қашықтық соғұрлым үлкен болады. Макромолекулалар тізбектердің жоғары қаттылығымен сипатталатын жағдайларда, полимерлік тор өте жиі кездеседі немесе оның ісінуі полимерге қатысты өте нашар термодинамикалық сападағы еріткіште жүреді, сынғыш гельдер пайда болады. Сынғыштық анизолдағы полиизоцианурат гельдеріне, олигоэфиракрилат гельдеріне, сондай-ақ өте жоғары тізбекті икемділігі бар, бірақ кішкентай ММ (1000-нан аз) силоксан олигомерлерінің соңғы топтары бойынша тігу нәтижесінде пайда болған торларға тән болып келеді. Полимерлік жүйенің дивинилбензол тігісі кезінде әрбір фенил топтары қатыса тігіліп ісінген полимерлік тордың гельдері үлкен қызығушылық тудырады. Мұндай гельдер көптеген еріткішті сіңіре алады (полимер массасының 500% дейін). Еріткіштің мөлшеріне байланысты олар сынғыш болуы мүмкін (бірақ шыны күйінде емес) немесе тіпті икемділікке ие болуы мүмкін. Сонымен қатар, жоғары икемділікпен сипатталатын гельдер бар (жүздеген пайызды құрайтын қайтымды деформация мүмкіндігі бар). Бұл қасиет кейбір жағдайларда еріткіштің полимерге қатысты термодинамикалық сапасымен анықталады. Химиялық гельдердегі тор түйіндері макромолекулалар мен тіккіш агенттер арасындағы коваленттік байланыс арқылы түзілетіндіктен, мұндай гельдер тек химиялық ағымның (коваленттік байланыстардың тепе-теңдік күйінде рекомбинациясымен үзілуіне әкелетін кернеуінен туындаған) немесе полимердің термиялық ыдырауы нәтижесінде ғана ыдырай алады. Химиялық гельдер жағдайында полимер-еріткіш жүйесін гельдер класына жатқызуы ешқандай қиындық тудырмайды. "Гель" ұғымын анықтаудың күрделілігі полимерлі гельдердің екінші түрі - физикалық полимерлі гельдерге жатады. Сондықтан, анықтаманы тұжырымдауға кіріспес бұрын, біз осы гельдердің табиғаты мен қасиеттеріне қысқаша тоқтала өтейік. Физикалық гельдердің кеңістіктік құрылысының табиғаты және деформация процесінде оның өзгеру сипаты әр түрлі болуы мүмкін. Әдетте, физикалық тордың тораптары дифильді құрылымды полимерлерінің ерітінділерінде пайда болады, олардың макромолекулаларында екі типтегі топтар болады: еріткішпен қатты әрекеттесетін және бір - бірімен барынша әсерлесетін; соңғысы молекулалық деңгейде тор түйіндерін құрайды. Алайда, көптеген синтетикалық және табиғи полимерлерде тор түйіндері жеке макромолекулалардан емес, әртүрлі макромолекулалардың нашар еритін бөліктерінен тұратын агрегаттардан түзіледі. Физикалық тор түйіндерінің құрылымы кең ауқымда өзгеріп отырады. Сонымен, тор түйіндері - макромолекулалардың арасындағы байланыс нәтижесінде пайда болып, макромолекулалардың бүйір топтары арасындағы сутегі байланысы арқылы құрылуы мүмкін, иондық және иондық үйлестіру байланыстары нәтижесінде, бір, екі немесе үш спиральдардың өзара әрекеттесіп, әр түрлі құрылымдағы кристалдар, пайдаланылған еріткіштерде мүлдем ерімейтін макромолекулалардың учаскелері қауымдастығы (мысалы, гидрофобты модификацияланған полимерлердің сулы ерітінділері) түзілуі мүмкін [3].

Айта кету керек, кейбір жағдайларда түйіндер үлкен және қатты кристаллиттерден түзілген кезде, олар қайтымды түрде ыдырай алмайды және осындай сипаттағы түйіндері бар гельдер химиялық гельдер сияқты болып келеді. Физикалық гельдердің пайда болуының термодинамикасы да әртүрлі болуы мүмкін: гельдер бір фазалы немесе екі фазалы олардың жоғарғы немесе төменгі критикалық еру температурасы бар жүйелер болуы мүмкін, сонымен қатар қабатқа бөлінуі аяқталмаған жүйелер. Кез-келген физикалық гельдердің жалпы және негізгі қасиеті - температура өзгерген кезде тор түйіндері қайтымды түрде пайда болады және бұзылады, яғни физикалық гельдер әрқашан жылулық тұрғыдан қайтымды өзгеріске ұшырап отырады. Әдетте, олар ерітінділерді салқындатқан кезде пайда болып және қызған кезде ериді. Алайда, төмен критикалық еру температурасы (ТКЕТ) бар полимерлердің ерітінділерінде тор түйіндерінің негізіндегі полимерлі фаза температураның жоғарылауымен бөлінеді, сәйкесінше гельдер қызған кезде пайда болады және салқындаған кезде ериді екен. Дәл осындай қасиетті біз табиғаты мүлдем басқа физикалық гельдерден, атап айтқанда *силоксан сұйықтығындағы полидиметилкарбосилоксан* гельдерінен байқасақ болады, олар бүйір топтар арасындағы сутегі байланысынан пайда болады - COOH, олардың саны тізбекте өте аз (0.5-2.5 моль. %). Бөлме температурасында *полидиметилкарбосилоксан-силоксан - сұйық жүйесі* 80 - 160°C аймағында температураның жоғарылауымен гелге өтетін ерітінді болып табылатындығын көрсетеді[4]. Бұл температура көтерілген кезде ұзартылған конформацияның пайда болуына әкелетін ПДМС макромолекуласының пайда болуының нәтижесі деп болжауға болады. Макромолекулалардың ашылуы кезінде гел торының негізінде жатқан молекулааралық сутегі байланыстары, молекулааралық байланыстарға қайта құру жүреді екен. Кеңістіктік құрылымының табиғатына байланысты физикалық гельдердің қасиеттері, сондай-ақ оларды қолдану салалары айтарлықтай ерекшеленеді. Әдебиеттерде гелдің ісіну процестері мен реологиялық қасиеттері кеңінен зерттелген. Соңғыларына статикалық серпімді қасиеттер, негізінен икемділік және тұтқыр серпімді қасиеттері жатады. Жоғарыда келтірілген қысқаша шолу полимер гельдерінің, әсіресе физикалық гельдердің табиғаты, құрылымы мен қасиеттері қаншалықты жан-жақты екенін көрсетеді[5].

"Ақылды" суда еритін полимерлер мен гидрогельдер - қоршаған орта қасиеттерінің (рН, температура, иондық күш, белгілі бір заттардың болуы, жарық, электр өрісі) шамалы өзгеруіне қайтымды жауап бере алады, ал жүйенің реакциясы көзге оңай көрінеді (бұған дейін біртекті ерітіндіде жаңа фазаның пайда болуы, гидрогелдің күрт ісінуі және сығылуы). Мұндай жүйелердің Биотехнология мен медицина үшін тартымдылығы айқын. Олар зерттеушілерге жүйені басқарудың қарапайым әдісін ұсынады. Бірнеше градусқа қыздыру, салқындату немесе рН-ның кішігірім өзгерістері тез және оңай жүзеге асырылуы мүмкін, бұл біртекті жүйеден гетерогенді жүйеге қайтымды және бірнеше рет өтуге, гидрогельдердің ісіну дәрежесін ондаған есе өзгертуге мүмкіндік береді. Мұндай жүйелер биологиялық белсенді

заттарды оқшаулау және тазарту және биокатализаторларды иммобилизациялау үшін практикада қолданыс табуда. Оларды дәрілік заттардың бақылаулы түрде бөлінуі үшін, биосенсорларда, мембраналардағы фазалық ауысулармен байланысты тірі жасушадағы реттеу процестерін модельдеу үшін қолдануға болады [6]. Полимер жүйесі "ақылды" болуы үшін, яғни сыртқы ортадағы кішігірім өзгерістерге қатты жауап бере алуы үшін, онда макромолекуланың нақты көлемінің күрт төмендеуімен бірге бірінші типтегі фазалық ауысу болуы керек. Ісінген полимерлі торларда немесе сызықтық макромолекулаларда критикалық құбылыстардың көрінуінің негізгі шарттарының бірі - "нашар" еріткіштің болуы. Мұндай еріткіште полимер тізбегінің сегменттері арасындағы тартылыс күштері алынып тасталған көлемге байланысты серпімді күштерді жеңе алады, бұл полимер тізбегінің құлдырауына әкеледі. Макромолекулалардың кеңістіктік құрылымы төрт негізгі өзара әсерлесуге негізделген: Ван-дер-Вальс күштері, гидрофобты өзара әрекеттесу, электростатикалық өзара әрекеттесу және сутекті байланыстар. Полимер тізбегінің бірдей зарядтары арасындағы электростатикалық әсерлесулер ең тиімді серпімді күштер болып табылады. Гидрогельдің ішіндегі төмен молекулалы қарсы иондардың әсерінен пайда болатын осмотикалық қысым гидрогельдердің ісінуіне әкеледі. Ван-дер-Вальс күштері, гидрофобты өзара әрекеттесулер, сутекті байланыстары және қарама-қарсы белгі иондарының өзара әрекеттесуі тартылыс күштері болып табылады және полимерлі ерітінділердегі фазалық ауысуларды немесе гидрогельдердің құлдырауын тудырады [7]. Фазалық ауысуды тудыратын өзара әрекеттесудің табиғатындағы айырмашылықтар гидрогельдердің ісінуі немесе сығылуы температураға тәуелділігінде өте айқын көрінеді. Егер Ван-дер-Вальс күштері гидрогельдің сығылуына жауап берсе (мысалы, ішінара гидролизденген полиакриламидті гелдің ацетон қоспаларындағы фазалық ауысуы) немесе сутекті байланыстары (мысалы, полиакриламид пен полиакрил қышқылының өзара енетін торларынан тұратын гелдегі фазалық ауысу), онда гидрогель температураның жоғарылауымен ісініп, төмендеген кезде кішірейеді [8]. Керісінше, егер гелдің сығылуын гидрофобты әсерлесу тудырса (мысалы, N-изопропилакриламид пен натрий акрилатының сополимер геліндегі фазалық ауысуы) немесе қарама-қарсы зарядты иондарының өзара әрекеттесуі (мысалы, акриламид, акрилат және триметил-N-акрил-3-аминопропил аммоний) сополимер геліндегі фазалық ауысуы, онда кері температурада байқалады —гел төмен температурада ісініп, жоғарылаған кезде кішірейеді. Кейбір гидрофильді гелдерде, мысалы, акриламид сополимері гелінде және натрий винилсульфонатында екі фазалық ауысу болуы мүмкін. 65% ацетонда төмен температурада гел коллапс күйінде болады, бірақ $\sim 10^{\circ}\text{C}$ -тан жоғары температурада күрт ісінуді бастайды, 55°C температураға дейін гел ісінген күйде қалады, содан кейін қайтадан гелдің коллапсы байқала бастайды. Күшті гидрофильді ионогенді полимерлер үшін суға органикалық еріткіш қосу арқылы еріткіш өте нашар әсерін тигізуі мүмкін. 30-70% ацетон, N-пропанол немесе этанол қатысуымен критикалық құбылыстар (полимердің ерітіндіден

тұндырылуы немесе полимерлі гель коллапсы) синтетикалық полимерлер үшін де (ионогенді сомономерлері бар акриламидтің сополимерлері), сондай-ақ табиғи (гиалурон қышқылы, ДНК, желатин, агароз) үшін де байқалады[9]. Суда ерігіштігі сутегі байланыстарының пайда болуына байланысты - иондық емес полимерлер үшін су, температураның жоғарылауымен ең нашар еріткішке айнала бастайды. Мысалы, этилен тотығы гомополимерлерінің және пропилен тотығы бар оның сополимерлерінің сулы ерітінділерін ерітудің төменгі критикалық температурасынан (ТКТ) жоғары қыздырған кезде ерітіндінің екі фазаға — полимермен байытылған және іс жүзінде құрамында полимер жоқ су қабатына бөліне жүреді. Полиэлектролиттердің сулы ерітінділері ионогенді топтарды бейтараптандыру кезінде қызған кезде де қабатқа бөлінеді (мысалы, полиметакрил қышқылы рН ~ 3 және $> 50^\circ\text{C}$ температурада қабатқа бөлінеді) [10]. Әдетте, мұндай полимерлер үшін ТКТ 60°C және одан жоғары, бұл биомолекулаларға аз қолайлы болып келеді. Алайда, мұндай полимерлерді біртекті химиялық реакциялардың қайтымды еритін катализаторларын жасау үшін сәтті қолдануға болады. Солай, этилен тотығы мен пропилен тотығы блок-сополимерінің (Плюроник, Pluronic) және родий кешенінің негізінде $50\text{-}60^\circ\text{C}$ дейін қызған кезде тұнбаға түсетін біртекті гидрогенизация катализаторы жасап шығарылды. Тұндырудан кейін катализаторды реакциялық қоспадан оңай бөліп, бөлме температурасында ерітіп, қайта пайдалануға болады[11]. Жоғарыда сипатталған жүйелердегі критикалық құбылыстардың пайда болуы үшін экстремалды жағдайлар қажет (органикалық еріткіштің жоғары концентрациясы, жоғары температура, төмен рН), сәйкесінше бұл жағдайлар биомолекулалардың тез денатурациясына әкеледі, сондықтан олар биотехнологияда әлі қолданыс тапқан жоқ.

1.2 рН - ортасының өзгеруіне сезімтал полимерлер

рН сезімтал полимерлерді екі санатқа бөлуге болады: қышқыл топтары бар полимерлер (мысалы, - COOH және -SO₃H) және негізгі топтары бар полимерлер (-NH₂). Реакция механизмі екеуіне де бірдей. Полимердің жалпы формасы - одан ілулі функционалды "ілулі топтар" бар негіз. Бұл функционалды топтар белгілі бір рН деңгейінде иондалған кезде заряд алады (+ / -)[12]. Мысалы: Анионды полимерлер деп те аталатын полиқышқылдары - бұл қышқыл топтары бар полимерлер. Қышқыл функционалды топтардың мысалына, карбон қышқылдары (-COOH), сульфон қышқылдары (-RSO₃H), фосфон қышқылдары және бор қышқылдары жатады. Полиқышқылдар протондарды рН төмен мәндерінде қабылдап, рН жоғарырақ мәндерінде олар депротондалып, теріс зарядталады[13]. Теріс зарядтар полимердің ісінуіне әкелетін импульсті тудырады. Мұндай ісіну (рК_а) - полимеріне қарағанда рН үлкен болған кезде байқалады.

Бірдей зарядтардың арасындағы серпіліс полимерлердің пішінін өзгертеді. рН - ортаның өзгеруі нәтижесінде зарядталған макромолекуланы бейтараптандыру судың бейтарап полимер молекуласы үшін нашар еріткішке

айналуына әкеледі, критикалық құбылыстардың пайда болу мүмкіндігі туады. Жоғарыда айтылғандай, полиметакрил қышқылы сияқты жоғары зарядталған полиэлектролиттер үшін критикалық құбылыстар рН пен температураның шектен тыс мәндерінде болады. Макромолекуланың зарядының төмендеуі және гидрофобты мономерлермен сополимеризациялау арқылы оның гидрофобтығының жоғарылауы рН-ның қолайлы аймағында критикалық құбылыстарға қол жеткізуге мүмкіндік береді[14]. (Диметиламино)этил метакрилаттарының н-алкилметакрилаттары мен сополимерлері үшін гель коллапсы рН 6.0-6.5 және бөлме температурасында болады. Гельдегі н-алкилметакрилат мөлшерінің жоғарылауымен коллапсирленген және ісінген гель көлеміндегі айырмашылық азаяды және фазалық ауысу рН-тың төменгі мәндерінде байқалады. Н-алкилметакрилаттағы алкилді алмастырғыштың ұзындығын ұлғайту, сонымен қатар коллапсирленген және ісінген гель көлеміндегі айырмашылықты азайтады, бірақ рН жүйесіне әсер етпейді[15]. Метилметакрилаты бар метакрил қышқылы сополимерлерінің сулы ерітінділері және құрамында карбоксил топтары бар (карбоксиметилэтилцеллюлоза, ацетат-целлюлоза фталаты, фталат немесе ацетат-оксипропилметилцеллюлоза сукцинаты) целлюлозаның гидрофобизацияланған туындылары ерітінділері рН > 4-5.5 кезінде гомогенді, бірақ қышқылдандыру кезінде сулы және полимерлі фазаларға қабатқа бөлінеді[12]. Мұндай полимерлер өнеркәсіптік масштабта өндіріледі, дәрі-дәрмектер өндірісінде кеңінен қолданылады. Мұндай полимерлерден жасалған таблетка қабығы (рН 1.4) кезінде асқазанда ерімейді және препаратты асқазан құрамының зиянды әсерінен қорғайды. Ары қарай ішекке түсіп (рН 6.7-7.4) таблетка қабығы ериді, бұл дәрі-дәрмектің қанға тез сіңуіне мүмкіндік береді. Метилметакрилат және бутилметакрилат қосылған диэтиламиноэтил метакрилат сополимері, керісінше, рН бейтарап мәндерінде ерімейді, бірақ қышқыл ортада ериді. Бұл полимердің қабығы таблетканы сілекейдің еруінен қорғайды, сәйкесінше ауызда ащы дәрілерден жағымсыз сезімдер болмайды.

Мұндай жүйелерді құру үшін әлсіз қышқыл немесе негіз топтары бар мономерлер, сондай-ақ күшті қышқылдар немесе негіздер қолданылады. рН сезімтал гидрогельдер алу - радикалды полимерлеу арқылы тігуші агентінің қатысуымен немесе бифункционалды агент көмегімен суда немесе басқа еріткіште еритін полимердің химиялық тігісімен алынады. Мономерлердің құрамы мен тігуші агентінің құрамы әр түрлі рН - сезімталдығы мен ісіну дәрежесі бар гидрогельдер алуға мүмкіндік береді. Гидрогельдердің ісіну дәрежесі, яғни жүйенің сыртқы жағдайлардың өзгеруіне реакциясы негізінен мономердің зарядына, ионгендік топтың рК-ға, иондану дәрежесіне, полимерлі тордағы иондық мономердің концентрациясына, гидрогельдің өзара әрекеттесу дәрежесіне, рН-қа және қоршаған ортаның иондық күшіне байланысты болады. Қышқылдық функционалдық топтары бар гидрогельдер әлсіз сілтілі ортада ісінеді, бірақ қышқыл ортада сығылып коллапсқа ұшырайды. Керісінше, негізгі функционалдық топтары бар гидрогельдер

қышқыл ортада ісініп, бірақ рН жоғарылаған сайын сығылып коллапсқа ұшырайды. Бірі сілтілік ортада еритін, бірақ қышқылда ерімейтін (мысалы, метакрил қышқылы), ал екіншісі, керісінше, қышқыл ортада еритін, бірақ сілтілік ортада ерімейтін (мысалы, 2-(N, n-диметиламино)этилметакрилат) сомономерлерден алынған полиамфолитті гидрогельдер рН бейтарап мәндерінде барынша ісінеді. Қышқылдану немесе сілтілену мұндай гельдердің күрт дегидратациясына әкеледі. Гидрогельдің ісінуінің физика-химиялық модельдері әдетте үш факторға байланысты бос энергияның өзгеруін ескереді: 1) гель ішіндегі мобильді анти иондардың осмотикалық қысымы (Доннан теориясы); 2) полимерді еріткішпен араластыру (Флори—Хаггинс теориясы); 3) бос энергияны арттыратын макромолекулаларды тарту, нәтижесінде ісінудің шекті дәрежесін анықтайды. Сонымен, полимерді жақсы еріткішпен араластыру нәтижесінде, энтропияның жоғарылауы гелдің ісінуін арттырады. Егер еріткіш нашар болса, онда энтропияның пайдасы жеткіліксіз, ал гель болса ісінбейді. Полимерлі тордың ісінуі кезінде макромолекулаларды тарту процесі икемділік теориясымен сипатталады, яғни бұл “Полимерлі тор, еркін Гаусс конформациясында орналасқан көлденең тігілген полимерлі тізбектерден тұрады”. Ісінудің физика-химиялық модельдері ісінудің жоғары дәрежесінде моновалентті анти иондары бар, аз зарядталған гидрогельдердің ісінуін ғана қанағаттанарлық сипаттайды. Ісінудің төмен дәрежесінде немесе жоғары зарядты гельдер үшін, теория экспериментке сәйкес келмейді. Иондардың белсенділігі гелдегі зарядтың тығыздығы жоғары болған кезде, олардың концентрациясына тең болмайды. Әлсіз ісінген гелде, тиімді диэлектрлік өткізгіштігі қоршаған ерітіндіге қарағанда төмен болады. Бұл жағдай кез-келген ион үшін энергетикалық тұрғыдан қолайсыз және ол гелден шығуға тырысады. Көрсетілген үрдіс ионның гидратациялану радиусының жоғарылауымен күшейеді. Ісінудің төмен дәрежесінде гелдегі судың едәуір бөлігі полимермен байланысқан күйде болады. Мұндай молекулалардың анти иондарға сольватациялану қабілеті әлдеқайда төмен болып келеді. Жоғары зарядталған гелде, ісінудің жоғары дәрежесінде, Доннан теориясындағыдай, тұрақты зарядталған топтар мен мобильді анти иондар арасындағы электростатикалық өзара әрекеттесуді елемеуге болмайды. Гелдегі электрлік потенциал біртекті болмайды, өйткені анти-иондар зарядталған топтардың жанында локализациялануға бейім. Сонымен қатар, Доннан теориясы нақты иондық әсерлесулерді ескермейді, мысалы, поливалентті анти иондары бар полимерлі тізбектердің көлденең тігісі және комплексті қосылыстар түзілуі. Жоғарыда аталған факторлар гидрогельдердің ісінуінің қанағаттанарлық жалпы теориялық моделінің жоқтығын түсіндіреді.

1.3 Температураның өзгеруіне сезімтал полимерлер

НИПАА Гомо-және сополимерлері сулы немесе органикалық еріткіштерде радикалды полимеризация арқылы оңай алынады. Поли-НИПАА ацетонда, хлороформда, диоксанда, тетрагидрофуранда, төменгі спирттерде, суық суда ериді; ол шамамен 32°C температурада жеке фаза түзеді, ал

ТКЕТ(төмен критикалық еру температурасы) полимердің молекулалық салмағына (M) тәуелді емес Поли-НИПАА қыздырған кездегі полимердің сулы ерітіндісінен қабатқа бөлінген кезінде, төмен молекулалы фракцияларға бөлу мүмкін емес [16]. Фракциялау үшін ацетон мен n-циклогексанның мұқият кептірілген қоспасы қолданылады. Температураның жоғарылауымен поли-НИПАА сулы ерітінділерінің фазалық бөлінуі макромолекуланың борпылдақ глобуладан ықшамдалып шумақталған(клубок) конформациялық ауысуымен байланысты. Мұндай ауысу макромолекула мөлшерінің күрт төмендеуімен, полимермен ковалентті байланысқан флуоресцентті дансиль белгісінің қозғалғыштығының төмендеуімен, және макромолекуламен ковалентті байланысқан пирен және нафталин белгілері арасындағы энергия тасымалының бес есе артуымен бірге жүреді[19]. Өтпелі энтальпияның мәні әр мономер байланысы үшін шамамен бір сутегі байланысының жоғалуына сәйкес келеді[17]. Поли-НИПАА жылу сыйымдылығы температураның жоғарылауымен төмендейді. Поли-НИПАА жылу сыйымдылығының төмендеуі полимерлі молекуланың су молекулаларымен байланыс санының азаюымен бірге қыздыру кезінде полимер тізбегінің коллапсын көрсетеді, бұл салқындауға байланысты денатурациядан кейін ақуыздың ренатурациясы кезіндегідей. НИПАА гидрофобты модификацияланған сополимерлері үшін, ТКЕТ-дан төмен температурада поли-НИПАА тізбектерімен қоршалған гидрофобты ядродан тұратын мультимолекулалық мицеллалардың пайда болуы байқалады[18]. Мицеллалар арасындағы полимерлі молекулалардың алмасуы өте баяу жүреді. ТКЕТ кезінде коллапсирленген мицеллалар жинақталып және сополимер молекулаларын тиімді араластыру мүмкін болады. Нипаа — бутилметакрилат — X үштік сополимерлерінің фазалық бөлінуінің эндотермиялық жылуы, мұндағы х-гидрофильді, гидрофобты, катионды немесе анионды сомономер, ТКЕТ өсуімен сызықтық төмендейді. Осылайша, полимердің бүйір топтары арасындағы гидрофобты өзара әрекеттесу температураның жоғарылауымен жоғарылайды, бұл топтардың айналасындағы су құрылымының төмендеуіне байланысты[20]. Басқа сомономерлердің қосылуынан туындаған ТКЕТ өзгерісі гидрофобты топтардың айналасында құрылымдалған су молекулаларына гидрофильділіктің немесе сомономер зарядының тікелей әсерінен емес, сополимердің гидрофильділігінің жалпы өзгеруімен анықталады. Гидрофобты өзара әрекеттесу фазалық бөлінуді тудыратын негізгі қозғаушы күш болғандықтан, поли-НИПАА немесе оның сополимерлерінің ТКЕТ-сын осы өзара әрекеттесулердің тиімділігіне әсер ету арқылы реттеуге болады. Гидрофобты сомономерлерді енгізу азайтса, ал гидрофильді сомономерлер — полимердің ТКЕТ-ын арттырады. Поли-НИПАА еріуінің төменгі критикалық температурасы, ерітіндінің иондық күшінің жоғарылауымен төмендейді және полимермен берік комплекстер түзетін иондық детергенттердің қатысуымен жоғарылайды. Сумен араласатын органикалық еріткіштер поли-НИПАА бүйірлік топтарының гидрофобты өзара әрекеттесуін әлсіретеді және ТКЕТ-ын арттырады[21]. Алайда, 40-60 % көл. кейбір еріткіштердің (метанол,

тетрагидрофуран) қатысында поли-НИПАА ТКЕТ-сы 0°C дейін және одан да төмендейді. Поли-НИПАА және басқа п-алкилді алмастыратын полиакриламид гелдері бастапқы реакциялық қоспаға, тігуші агент (әдетте N, N'-метилен-бис-акриламид) қосылған кезде, радиациялық полимерлеу кезінде немесе бифункционалды агент көмегімен сополимерді көлденең тігу арқылы алынады[22]. Ионогенді сомономерлерді енгізу температураның өзгеруіне де, рН - өзгеруіне де сезімтал гидрогельдер алуға мүмкіндік береді. Жоғары ісіну және дегидратация жылдамдықтары жоғары макропоралы гидрогельдер поли-НИПАА-ның ТКЕТ-сынан жоғары температураларда синтезделеді. Түйіршікті түрінде поли-НИПАА гелін эмульсиялық немесе суспензиялық полимеризация арқылы алуға болады.

Термосезімтал полимер зерттеуіне мысал ретінде, Кожунова Елена Юрьевна деген орыс ғалымының “Термосезімтал полиэлектrolитті гелдер ауысу ерекшеліктері ісінген-коллапсирленген гел” атты диссертациялық жұмысында[23], НИПАА сополимерлеріне негізделген гелдеріне жүргізілген зерттеулерін қарастырайық:

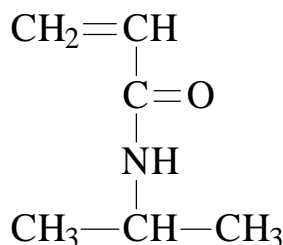
Термосезімтал N-изопропилакриламид (НИПАА) және натрий тұзы винилсульфоқышқылдар (ВСК), метакрил қышқылының натрий тұзы (МАК), диаллилдиметиламмоний хлориді (ДАДМАХ) сополимерлері негізінде сирек тігілетін гидрогельдер синтезделді[24]. Полимер тізбектерінің құрамындағы ионогенді топтардың үлесі артқанда, α гелдерінің ісіну коэффициентінің де артуына әкеледі (2-кесте).

теңдік массасы анықталды. Гельдің салыстырмалы массасының температураға тәуелділігі 1- суретте көрсетілген. Барлық зерттелген гелдер үшін төменгі критикалық температурадан жоғары температураның жоғарылауы кезінде коллапс байқалды, ПНИПАА-ның ТКЕТ 32°C жоғары. Сополимердің құрамында күшті электролиттердің (винилсульфоқышқылды немесе диаллилдиметиламмонийлі) ионогенді буындарының болуы коллапс қисығының өзгерісіне әкеледі, термосезімтал НИПАА гомополимерінің коллапсының қисығымен салыстырғанда (сурет-1): коллапстың температурасы мен амплитудасы артады. Алынған тәжірибелік мәліметтерге қарасақ, полиэлектrolитті термосезімтал гидрогельдер коллапсының механизмі - ассоциацияланған топтардың тартылысы (гидрофобты әсерлесу), бірдей зарядталған топтардың кулондық әсерлесуінен тізбектің өзара тебілуінен, осы екі әсерлесудің өзара бәсекелестігіне және термосезімтал тізбектердің ассоциациясына кедергі келтіретін қарсы иондардың (анти-иондар) трансляциялы қозғалысына негізделгені байқалады[25].

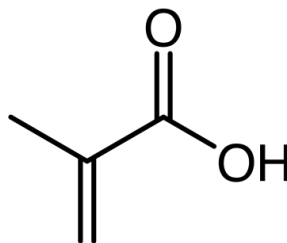
2 Тәжірибелік бөлім

2.1 Бастапқы заттардың сипаттамалары

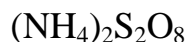
N-изопропилакриламид (НИПАА) – «Kohjin» (Japan) фирмасының өнімі құрамындағы тежегіштен, оны 40°C-та гександа қайта кристалдау арқылы тазалап алынған өнімді бірнеше күн ауада, сосын вакуумде кептірілді. $T_{\text{балқ.}}=335-338 \text{ K}$, $T_{\text{қай.}}=362 \text{ K}$.



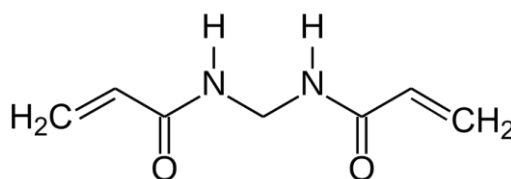
Метакрил қышқылы (МАК) – «Sigma-Aldrich» фирмасының өнімі. $\rho = 1,015 \text{ г/см}^3$



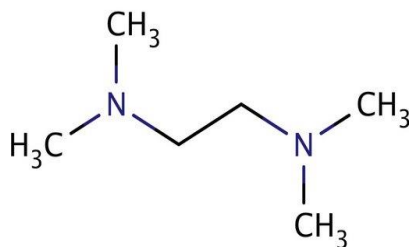
Аммоний персульфат – «Sigma-Aldrich» маркалы таза күйінде қолданылды. ($M = 228 \text{ г/моль}$)



N,N-метилен-бис-акриламид (тігуші агент) (БисАА) («Reanal», Венгрия) қосымша тазалаусыз қолданылды. ($M = 154 \text{ г/моль}$)



N,N,N',N'-тетраметилендиамин (ТЕМЕД) – $M = 116,208 \text{ г/моль}$



2.2 N-изопрпилакриламид пен метакрил қышқылы негізіндегі сополимерлердің синтезі

N-изопрпилакриламид пен метакрил қышқылы негізіндегі мономерлерлерді пайдаланып, радикалдық полимерлеу арқылы аммоний персульфаты қатысында заттық иницирлеу жолымен сулы ортада, бөлме температурасында суда ісінетін сополимерлер синтезделіп алынды. Синтезделу уақыты 24h болды. Тігуші агент ретінде N,N-метилен-бис-акриламид қолданылды. Сополимерлік гидрогельдің синтезелуге дейінгі алынған екі мономердің ара қатынасы (БМҚ) екі түрлі болды. (БМҚ [НИПААм - МАҚ] = 8,35-91,65; 91,65-8,35 мол.%). Синтездеу барысында ампуладағы реакциялық қоспа аргонмен 10-15 мин. уақыт үрленді. Синтезделіп алынған гидрогелді реакцияға түспей қалған мономерлерден құтылу мақсатында суда 10 күндей жуып тазартылды.

3 Зерттеулердің физика-химиялық әдістері

Синтездеп алынған суда ісінетін сополимерге сипаттама беру, қасиеттерін анықтау мақсатында әртүрлі анализдер және талдаулар жасалды.

Зерттелетін сополимердің құрлысын, құрамын, құрлымын анықтауда Инфрақызыл спектрлер (ИК-спектрлер) әдісі қолданылып, «Satellite FTIR Mattson» (АҚШ) апаратында $4000-400\text{см}^{-1}$ диапазонында спектрлер жазылып, талдау жасалды.

Суда ісінетін сополимердің беттік морфологиясын зерттеу мақсатында сканерлеуші электронды микроскопта («JSM-6390LV; JEOL, Japan) зерттеу жүргізілді.

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:

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

мұнда α – гельдің тепе-теңдік ісіну дәрежесі;

m – бір қалыпты ісінген полимер үлгісінің массасы;

m_0 – құрғақ кепкен заттың салмағы;

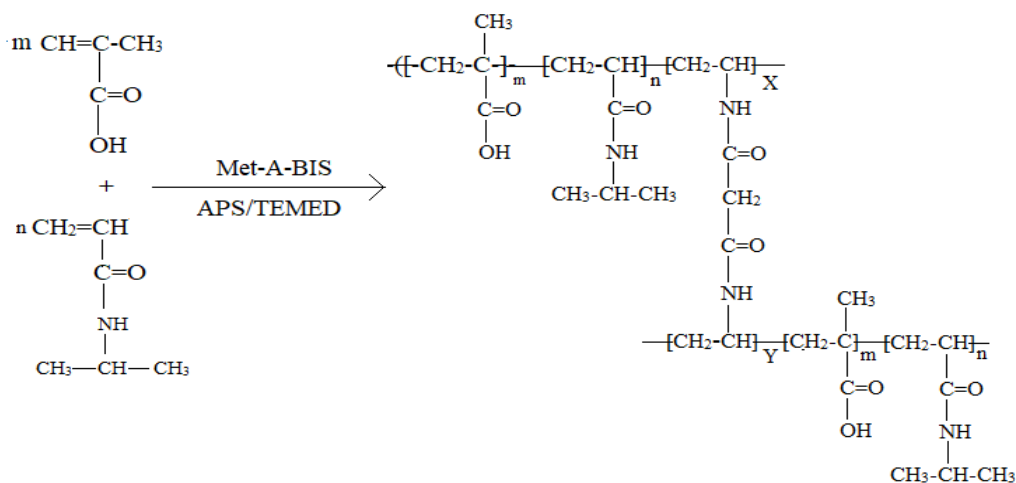
Полимердегі құрғақ заттың массасын үлгілерді тұрақты массаға дейін кептіргеннен кейін өлшейді.

3.1 Зерттеу нәтижелері

Соңғы жылдары сыртқы орта (температура, рН, электр өрісі т.б) параметрлерінің болмашы өзгерісіне алдын ала жоспарланған түрде жауап беретін «ақылды» немесе «стимул сезімтал» деп аталатын полимерлік материалдарға зерттеушілер ерекше қызығушылық танытуда. 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 параметрлердің ішінде температура кейбір полимерлік материалдар үшін ерекше маңызға ие.

N-изопропилакриламидтің төмен критикалық еру температурасын және басқа да қасиеттерін модификациялау мақсатымен жұмыста N-изопропилакриламид (НИПААм) және Метакрил қышқылы (МАҚ) негізіндегі термосезімтал гидрогелдер синтезделді. НИПААм-МАҚ негізіндегі гидрогелдер заттық инициерлеу жолымен радикалдық полимерлеу арқылы сулы ортада, N,N,N',N'-тераметилендиамин (ТМДА) қатысында бөлме температурасында, 24h уақытта синтезделіп алынды. Тігуші агент ретінде бис-акриламид қолданылды. реакцияға түспей қалған мономерлерден құтылу үшін гидрогелді дистерленген суда жуады. Бұр процес 10 күндей күнделікті суын

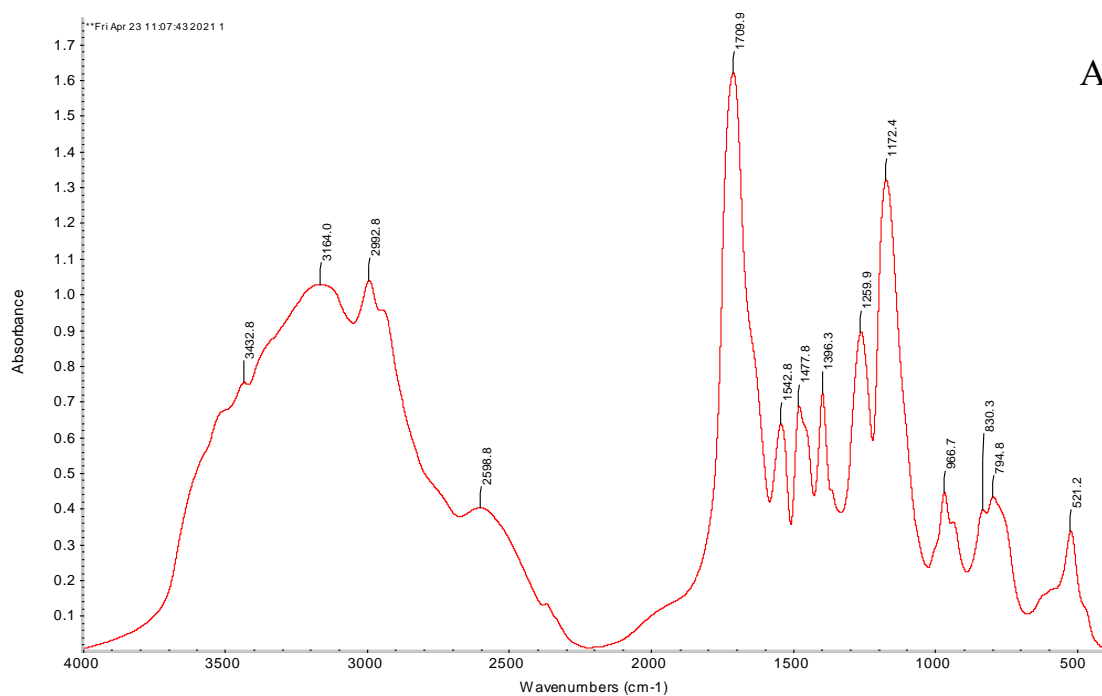
алмастырып тұру арқылы орындалады. НИПААм мен МАК мономерлері негіз болған сызықты және тігілген сополимерлер мономерлердің әр түрлі қатынасында (БМҚ [НИПААм - МАК] = 8,35-91,65; 91,65-8,35 мол.%). сополимерлер синтезделіп алынды. Сополимердің синтезделу механизімі төмендегі суретте көрсетілгендей:



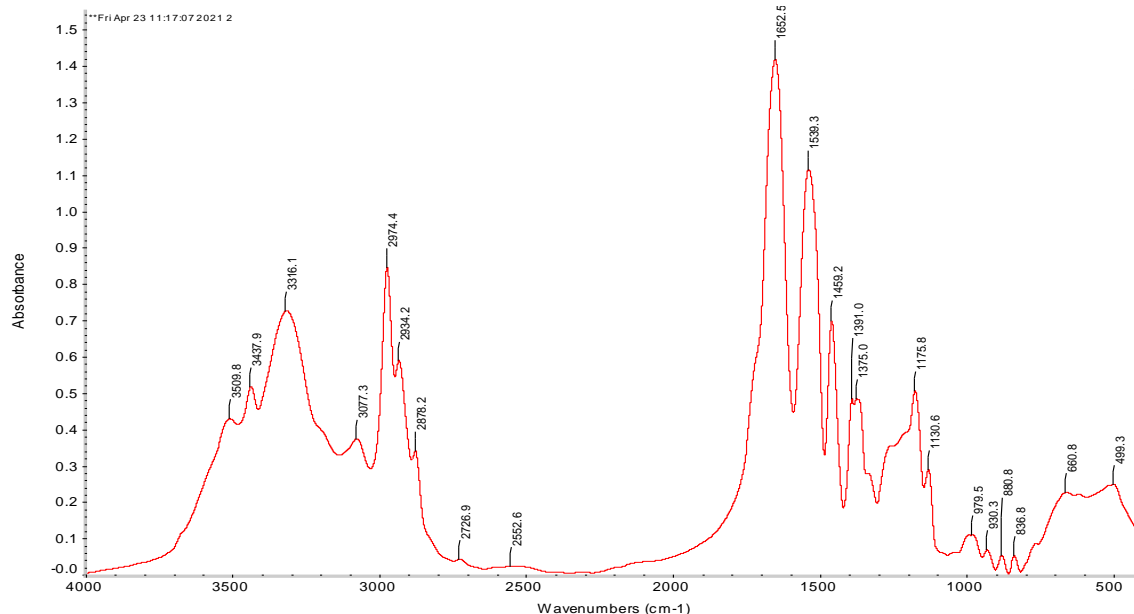
1 сурет - НИПААм-МАК сополимерінің құрылымдық формуласы

3.2 N-изопропилакриамид пен метакрил қышқылының метилен-бис-акриламидпен тігілген сополимерінің ИҚ – спектрлері

Полимердің құрылымын, құрамын анықтау мақсатында инфра қызыл спектр әдісі де кеңінен қолданылады. Алынған НИПААМ-ГЭА сополимерлерінің ИК-спектріндегі жұтылу жолақтары $400-4000 \text{ см}^{-1}$ аралығында жазылды (2-сурет). Мұнда НИПААм-МАК сополимерінің функционалдық топтары беретін сигналдар, яғни О-Н топтары $3437,9$ және $3432,8 \text{ см}^{-1}$ N-Н ($1459,2$ және $1477,8 \text{ см}^{-1}$), C=O ($1652,5$; $1539,3$ және), C-N ($2726,9$ және $2598,8 \text{ см}^{-1}$) сигналдарын береді. Осы сигналдар арқылы НИПААм-МАК сополимерінің құрылымдық формуласын өрнектейді.



А



Б

БМҚ (НИПАА-МАҚ) = 8,35 : 91,65 мол.% (А) және 91,65 : 8,35 мол.% (Б)

2 Сурет - НИПАА-МАҚ гидрогелінің ИК спектрлері

1 Кесте - N-изопропилакриамид пен метакрил қышқылы негізіндегі сополимерінің ИҚ – спектрлері

Функционалдық топ, см ⁻¹	БМҚ [НИПААм]:[МАҚ] 91,65:8,35 мол.%	БМҚ [НИПААм]:[МАҚ] 8,35:91,65 мол.%
-ОН (3600-3100)	3437,9	3432,8
С-С (3100-1800)	3077,3	2992,8

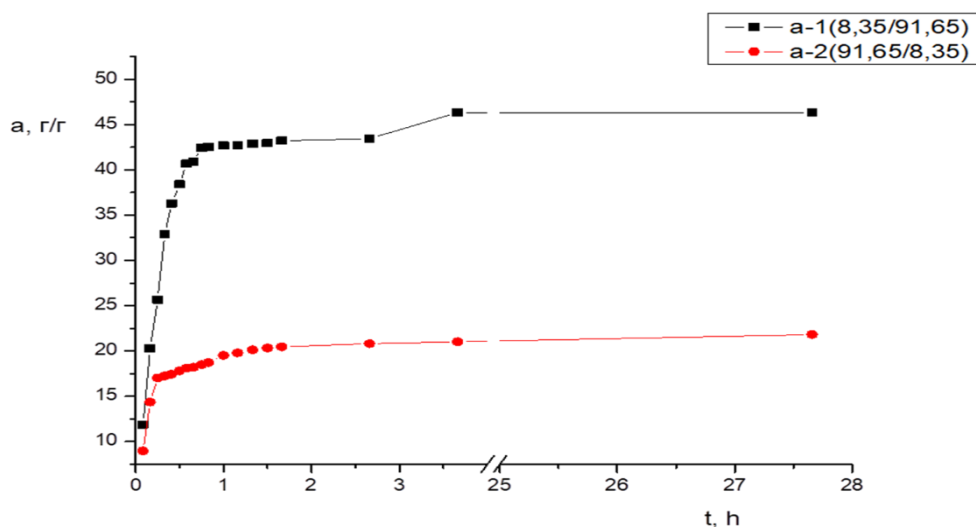
Асиммет. деформ.тербеліс C-CH ₃ (1375) и -CH ₃ (1470-1435)	1375	1396,3
Асиммет.валентті -CH ₃	2974,4	-
C-N (2800-1800)	2726,9	2598,8
C=C, C=O (1800-1400)	1652,5; 1539,3	1709,9; 1542.8
Деформ. тербеліс C-H и N-H(1800-1400)	1459,2	1477,8

Осы гельдің сұйықтарды сіңіру қабілеті өндірісте ағын сулардың құрамындағы әртүрлі металл иондарынан және бояғыш заттардан тазарту үшін, ал медицинада жарадағы іріңді заттарды сіміріп шығарып тастауда, дәрілік заттарды қажетті орынға тасымалдауда т.б көптеген салаларда осы гидрогельдердің ісіну жиырылу механизмын пайдаланады. Сол үшін гидрогелдің ісіну кинетикасын зерттеу ерекше маңызды болып табылады.

Үшөлшемді сополимерді гравиметриялық зерттеу әдістерімен талдау жүргізілді. Мұнда зерттелетін гидрогельдерінің бірқалыпты суда ісіну кинетикасы зерттелген.

Тігілген гидрогелдің суды бойына жақсы қабылдай алатыны төмендегі суретте (3-сурет) жақсы көрсетілген. Бастапқы мономерлік құрамында МАҚ көбірек гидрогелдің суда өзіне сіңіруі өте тез екенін және аз уақыттың ішінде көлемін бірнеше есеге дейін ұлғайта алатындығы көруге болады. Әдетте ПМАҚ негізіндегі гидрогелдер кеуекті материалдарға жататындықтан оларды әдетте суды ұстап тұратын материал ретінде көп пайдаланылатыны белгілі. Біз зерттеп жатқан гидрогелдің БМҚ -да МАҚ-ы көбірек болғана өзінің гомо полимеріне тән қасиет көрсететіні белгілі. Сондықтанда бұл жағдайда суды көбірек сіңіре алады және ең жоғары ісіну дәрежесін ($\alpha=45$) көрсетеді. Ал сополимер құрамында МАҚ мөлшері аз болғанда екі еседей төмен ісіну дәрежесін ($\alpha=20$) көрсетеді. Бұл екі үлгіде толық ісіну деңгейіне 1 сағаттың мөлшерінде толық жетіп болады.

3.3 НИПАА-МАҚ гидрогелінің ісіну кинетикасы

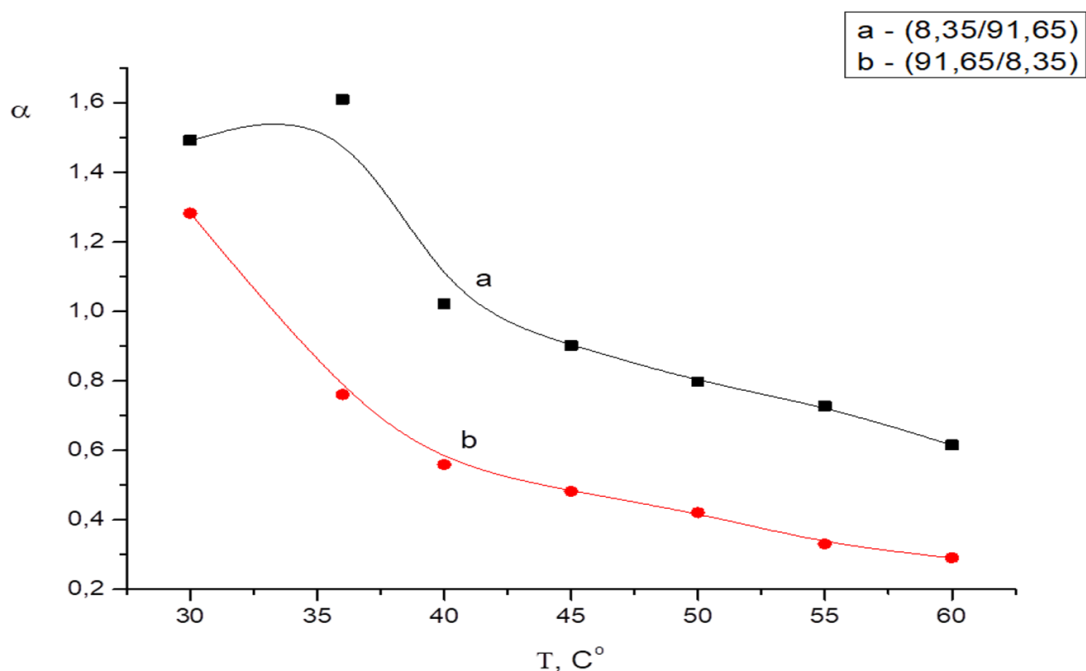


БМҚ [НИПАА-МАҚ] = 8,35 : 91,65 (a-1) және 91,65: 8,35 (a-2) мол.%

3 сурет - НИПАА-МАҚ Гидрогелінің ісіну кинетикасы

НИПААм негізіндегі гидрогелдердің ең негізгі қасиеттері температураның өзгерісіне тәуелділігі. Поли НИПААмның төмен критикалық еру температурасы (ТКЕТ) 32⁰С мөлшерінде. Осы температураны қолданыс қажетіне байланысты жоғары не төмен жылжыту арқылы жаңа қасиетке ие сополимерлер алуға болады. Бұл мақсатты орындау үшін НИПААм мономерімен басқа мономерді қосып полимерлеу. Осы зерттелетін сополимердің термосезімталдық қасиетін бағалау мақсатында НИПААм-МАҚ гидрогелінің температураға тәуелділігі зерттелді. Мұнда гел құрамында НИПААм буындары көбірек болғанда тезірек жиырылуға ұшырап суды шығаратынын, ал МАҚ көбірек болғанда бастабында сіл де болса ісініп температураның артуына байланысты оның да жиырылуға ұшырайтынын көруге болады.

3.4 НИПАА-МАҚ гидрогелінің ісіну-жиырылу қабілетіне температураның әсері

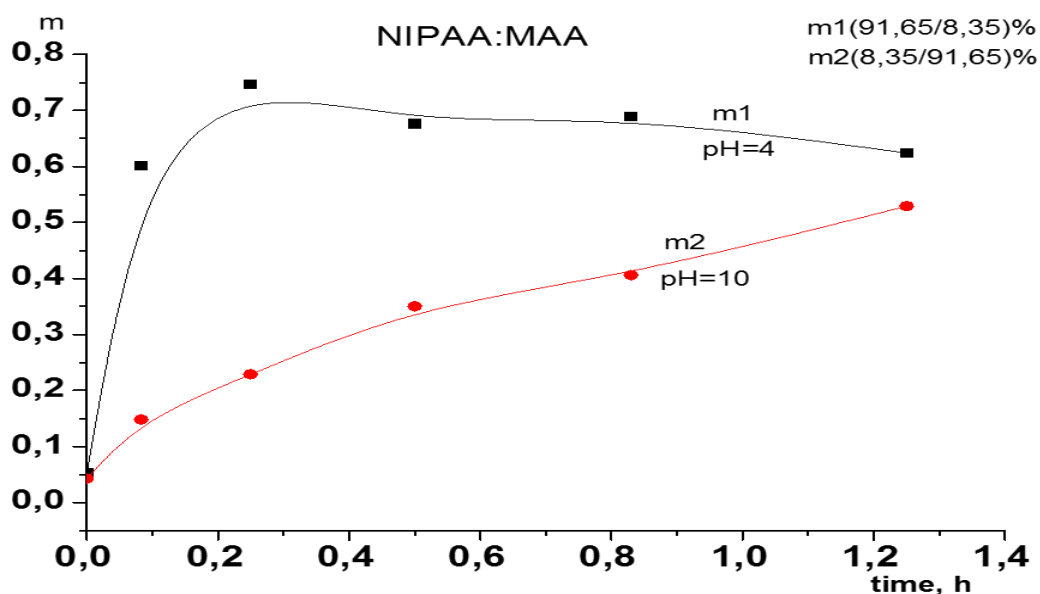


БМҚ НИПАА-МАҚ = 8,35 : 91,65 (а) және 91,65: 8,35 (б) мол.%

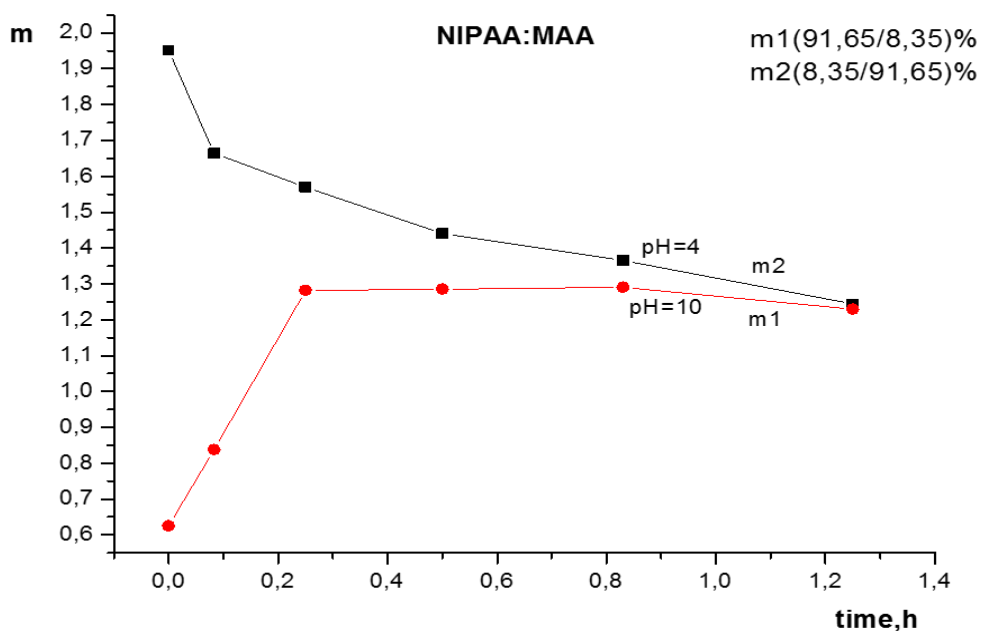
4 сурет - НИПАА-МАҚ гидрогелінің ісіну-жиырылу қабілетіне температураның әсері

НИПААм мен МАҚ негізіндегі гидрогелдер температураның өзгеруіне тәуелді болуымен қатар, рН -тің өзгеруіне де тәуелді болатынын сополимер құрамындағы қышқылдың болуынан аңғаруға болады. Зерттеу жұмысында 2 түрлі рН ертіндісі (рН=4 және 10) және екі түрлі гидрогел алынған. 5-суретте көрсетілгендей, сополимердің бастапқы мономерлік құрамында НИПААм буындары көбірек болатын гел қышқылдық ортаны (рН=4) негіз етіп тасталған. Мұнда гидрогелдің суды аз уақыттың ішінде суды сіңіріп массасын жоғарлататындығын көруге болады. Ал негіздік ортаға (рН=10) МАҚ-ының буындары көбірек болатын гидрогел салынды. Мұнда гидрогелдің бір қалыпты ісінетінін көруге болады. Осы гидрогелді бір тәулікке өз ертінділерінде қалтырғаннан кейін рН ортасын ауыстырып салғанда гелдің ісінуі басқаша бағытта өрбитінін көруге болады. (6 суретте көрсетілген). Бұл гидрогелдің құрамына сіңіріп алған ертіндіні ортаның рН-ін өзгерту арқылы қайта шығаруға мүмкіншілік беретіндігін көруге болады.

3.5 НИПААм-МАҚ гидрогелінің ісіну-жиырылу қасиетінің рН-қа тәуелділігі



БМҚ [НИПАА-МАҚ] = 91,65 : 8,35 (m1) және 8,35: 91,65 (m2) мол.%
5 сурет - НИПААм-МАҚ гидрогелінің ісіну-жиырылу қасиетінің рН-қа тәуелділігі



БМҚ НИПАА-МАҚ = 91,65 : 8,35 (m1) және 8,35: 91,65 (m2) мол.%
6 сурет - НИПААм-МАҚ гидрогелінің ісіну-жиырылу қасиетінің рН-қа тәуелділігі

Қорытынды

1) Зерттеу жұмысында N-изопропилакриламид және метакрил қышқылы негізіндегі мономерлерін пайдаланып, инициатор қатысында радикалды сополимерлену жолымен заттық иницирлену арқылы сулы ортада, тігілген сополимерлер синтездеп алынды.

2)НИПАА-МАҚ сополимерін ИҚ-спектроскопия әдісі арқылы сополимердің құрылымы зерттелді.

3)Алынған сополимердің судағы уақытқа және температураға байланысты, ісіну және жиырылу кинетикасы зерттелді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

- 1 Safrany A. Synthesis and characterization of superclean thermo reversible copolymer hydrogels // *Rad. Phys. and Chem.* – 1999. – Vol. 55. – P. 121–126.
- 2 K.Kajiwara, S.B.Ross-Murphy. *Nature*, 355, 208 (1992)
- 3 Abdel-Aal S. Synthesis of Copolymeric Hydrogels Using Gamma Radiation and Their Utilization in the Removal of Some Dyes in Wastewater // *J. Appl. Polym. Science.* – 2006. – Vol. 102. – P. 3720–3731.
- 4 Ferrer G., Pradas M., Ribelles G., Pissis P. Swelling and thermally stimulated depolarization currents in hydrogels formed by interpenetrating polymer networks // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998.– Vol. 235. – P. 692–696.
- 5 T.Kurachi, T.Shiga, Y.Hirose, A.Okada. In *Polymer Gels. Fundamentals and Biomedical Applications.* (Eds D.DeRossi, K.Kajiwara, Y.Osada, A.Yamauchi). Plenum, New York, 1991. P.237
- 6 T.Tanaka. In *Polyelectrolyte Gels. Properties, Preparation, and Applications.* American Chemical Society, Washington, DC, 1992. P.1
- 7 Zeighamian, V., Darabi, M., Akbarzadeh, A., Rahmati-Yamchi, M., Zarghami, N., Badrzadeh, F., Taheri-Anganeh, M. (2015). PNIPAAm-MAA nanoparticles as delivery vehicles for curcumin against MCF-7 breast cancer cells. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology.*
- 8 Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels for Storage and Delivery of Reagents to Paper-Based Analytical Devices. Haydn T. Mitchell, Spencer A. Schultz, Philip J. Costanzo and Andres W. Martinez
- 9 Ono Y.; Shikata, T. Hydration and dynamic behavior of poly(N-isopropylacrylamide) in aqueous solution: A sharp phase transition at the lower critical solution temperature. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 10030–10031
- 10 Meng, H.; Hu, J. A Brief Review of Stimulus-active Polymers Responsive to Thermal, Light, Magnetic, Electric, and Water/Solvent Stimuli. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 2010, 21, 859–885.
- 11 Изаак Т.И, Лямина Г.В., Мокроусов Г.М. Структура и свойства гель-электролитов на основе метакрилового сополимера. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* 2005.
- 12 L. Wang, M. Liu, C. Gao, L. Ma, D. Cui A, pH-, thermo-, and glucose-, triple-responsive hydrogels: Synthesis and controlled drug delivery // *Reactive & Functional Polymers.* – 2010. - V. 70. - P. 159-167.
- 13 A. Emileh, E. Vasheghani-Farahani, M. Imani. Swelling behavior, mechanical properties and network parameters of pH and temperature-sensitive hydrogels of poly((2-dimethyl amino) ethylmethacrylate-co-butyl methacrylate) // *European Polymer Journal.* – 2007. – V. 43. – P. 1986–1995.
- 14 Truong N.P. Self-Catalyzed Degradation of Linear Cationic Poly(2-dimethylaminoethyl acrylate) in Water // *Biomacromolecules.* – 2011. – V. 12. – P. 1876–1882

15 Ydens I. Solution properties of well-defined 2-(dimethylamino)ethyl methacrylatebased (co)polymers: A viscometric approach // European Polymer Journal. – 2005. – V. 41. – P. 1502–1509.

16 Allan S. Hoffman, "Intelligent" Polymers in Medicine and Biotechnology, Artificial Organs, 1995

17 Mark A. Ward; Theoni K. Georgiou (2011). "Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications"

18 Michael Heskings; James E. Guillet (1968). "Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide)". J. Macromol. Sci. Chem. 2

19 S. Vshivkov, A. P. Safronov, The conformational coil-globule transition of polystyrene in cyclohexane solution, Macromolecular Chemistry and Physics/1997

20 V. Aseyev, H. Tenhu, F. M. Winnik, Non-ionic Thermoresponsive Polymers in Water, Advances Polymer Science, 2010

21 Eri Ayano; Hideko Kanazawa (2006). "Aqueous chromatography system using temperature-responsive polymer-modified stationary phases". J. Sep. Sci

22 Alexandro Castellanos; Samuel J. DuPont; August J. Heim II; Garrett Matthews; Peter G. Stroot; Wilfrido Moreno; Ryan G. Toomey (2007). "Size-Exclusion "capture and release" separations using surface-patterned poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels".

23 E.Yu. Kozhunova, E.E. Makhaeva, A.R. Khokhlov. Collapse of thermosensitive polyelectrolyte semi-interpenetrating networks. // Polymer, 2012

24 Е.Ю. Кожунова, Е.Е. Махаева, Н.В. Гринберг, Т.В. Бурова, В.Я. Гринберг, А.Р. Хохлов. Коллапс полимерных гидрогелей на основе N-изопропилакриламида и винилсульфоната натрия. // ВМУ. Серия 3.Физика. Астрономия. 2012

25 Кожунова Е.Ю., Махаева Е.Е., Хохлов А.Р. Влияние ионогенных групп на коллапс термочувствительных гелей. // Высокмолекулярные соединения, Серия А, 2011