

УДК 691.175.5/8
МРНТИ 31.25.19

N,N-ДИМЕТИЛАКРИЛАМИД НЕГІЗІНДЕГІ ГИДРОГЕЛЬДЕРДІ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ІСІНУ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

ӘЛІМБЕК Б.¹, АХМЕТЖАН А.², ТОҚТАРБАЙ Ж.^{1,4}, ТАШЕНОВ А.², НҰРАЖЕ Н.³

¹ әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті

²Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық университеті

³Техас Техникалық университеті, Луббок, АҚШ

⁴әл-Фараби атындағы арнаулы гимназиясы, Алматы, Қазақстан

Аңдатпа: Қазақстан әлемдегі ең үлкен елдердің бірі, бірақ біздің жердің 70% шөл далада. Сонымен қатар, су ресурстарының жетіспеуінен көп ландшафтар шөл болып келеді. Гидрогельмен топырақты құрылымдандыру қазіргі уақытта су тапшы елдерде қолданылатын негізгі әдістердің бірі болып табылады. Осылайша, жоғары су сіңіргіш қабілеті бар гидрогельді зерттеу әлемдегі өзекті мәселелердің біріне жатады.

Бұл жұмыста гидрогельдер N,N-диметилакриламид және 2-Акриламидо-2-метил-1-пропансульфон қышқылы мен мономерлері тігетін агент N,N-метиленбисакриламидтің қатысуымен және аммоний персульфатының инициаторының қатысында радикалды полимерлеу әдісімен синтезделген.

Мономерлердің бастапқы концентрациясы, температура, инициатор мөлшері және әрекеттесу уақыты сияқты сополимеризацияның конверсиясына әсер ететін параметрлер зерттелді. Гидрогельдердің ісіну дәрежесі тігуші реагент пен инициатордың әртүрлі мөлшерін қосу арқылы қарастырылды. Нәтижесінде сополимерлену конверсиясының оңтайлы параметрлері: инициатор концентрациясы (0,07%), тігуші реагент концентрациясы (0,74%), оңтайлы температура (60°C) және сополимеризация уақыты анықталды.

Тәжірибелік мәліметтер нақты жүйелі түрде көрсетілген. Алынған гидрогельдерді ауыл шаруашылығында көптеген мақсаттарда, дәнді қаптауда және т.б салаларда қолдануға болады.

Түйінді сөздер: гидрогель, ДМАА, АМПС, ісіну дәрежесі, тігуші реагент

СИНТЕЗ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ N,N-ДИМЕТИЛАКРИЛАМИД И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ НАБУХАНИЯ

Аннотация: Казахстан – одна из самых больших стран в мире, но 70% нашей Земли находится в пустыне. Кроме того, из-за нехватки водных ресурсов, больше ландшафтов являются пустынями. Структурирование почвы гидрогелем является одним из основных методов, применяемых в настоящее время в водоедефицитных странах. Таким образом, исследование гидрогеля с высокой водоемкостью является одной из важнейших задач в мире.

В этой работе из мономеров N,N-диметилакриламид и 2-Акриламидо-2-метил-1-пропансульфонной кислоты синтезированы гидрогели методом радикальной полимеризации в присутствии сшивающего реагента N,N-метиленбисакриламида и в присутствии инициатора персульфата аммония.

Изучены параметры, влияющие на конверсию сополимеризации, такие как исходная концентрация мономеров, температура, количество инициатора и время взаимодействия. Степень

набухания гидрогелей была изучена с добавлением различных количеств сшивающего реагента и инициатора. В результате определены оптимальные параметры конверсии такие как: концентрация инициатора (0,07%), концентрация сшивающего реагента (0,74%), оптимальная температура (60°C) и время сополимеризации.

Практические данные четко систематизированы. Полученные гидрогели можно использовать в сельском хозяйстве во многих целях, в упаковке зерна и т.д.

Ключевые слова: гидрогель, ДМАА, АМПС, степень набухания, сшивающий реагент

SYNTHESIS OF N,N-DIMETHYLACRYLAMIDE BASED HYDROGELS AND INVESTIGATION ITS SWELLING PROPERTIES

Abstract: Kazakhstan is one of the biggest country in the world, but approximately 70 % of our land covered by desert. In addition, more landscapes are becoming desert due to lack of water resources. Structuring of soil with hydrogel is one of the known method that currently used in water-lack countries in the world. Thus, investigation of hydrogel with high water absorbing ability is one of the important problem in the world.

In this work hydrogels of N,N-dimethyl acrylamide and 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid monomers were synthesized by radical polymerization in presence of N,N-methylene bis acrylamide as a cross-linking agent and ammonium persulfate initiator.

The parameters affecting on the conversion of co-polymerization such as initial concentration of monomers, temperature, initiator dose and contact time were investigated. The swelling degree of the hydrogels was determined by adding different amount of cross-linker and initiator. As a result, the optimal conversion parameters were determined, such as the initiator concentration (0.07%), the cross-linker concentration (0.74%), the optimal temperature (60°C), and the co-polymerization time. The experimental data were reasonably described systematically. The resulted hydrogel could be used in different purposes in agriculture and seed coating etc.

Key words: hydrogel, DMAA, AMPS, swelling ratio, cross-linker

1. Кіріспе

Соңғы жылдары, маңызды қасиеттеріне және әмбебап қолданыс аясына орай гидрогельдерге деген қызығушылық қарқынды өсті. Гидрогельдер, кең ауқымда ауыл шарашылығында [1], гигиеналық өнімдерде [2], дәрі тасымалдауда [3-5], термо сезгіш материалдар жасауда [6], фармацевтикада [7], тамақ өнеркәсібінде [8], диагностикада [9], таңу материалдарын жасауда [10], контактілі линзаларда [11] және т.б салаларда қолданылатын тігілген полимерлер.

N,N-диметилакриламид (ДМАА) тігуші реагенттермен оңай тігіліп гидрогельдер түзетін, N диметил радикаларымен байланысқан акриламид. Мысал ретінде, ДМАА негізіндегі гидрогельдер бояу кетіруде [12], ауыр металдарды бөлуге [13], кино түсіруде

[14], мата инженериясында [15], ақылды полимерлер алуда [16] және сызықты полимерлер [17] алуда қолданылады. Ольга Заборина және басқа да ғалымдар ДМАА гомополимерлерін тотықтырғыш-тотықсыздандырғыш инициаторы арқылы мұздатылған ортада синтездеген. Нәтижесінде аз тігуші реагент арқылы ісінгіштігі жоғары тігілген криогельдер алынған [18]. Кей жағдайларда, ДМАА-ның көптеген материалдарға қосылуы олардың биосәйкестіктерін арттырады [19]. Одан бөлек, ДМАА полиакрил қышқылы (ПАК) сияқты полиэлектролиттермен интермолекулярлы комплекстер алуда және тағы басқа көптеген қолданысқа ие [20].

Бұл жұмыста гидрогелдің суды ұстап тұру қасиетін жоғарылату мақсатында 2-акри-

ламидо-2-метил-1-пропансульфон қышқылы (АМПС), N,N-диметилакриламидке (ДМАА) сополимер ретінде қолданылды [21, 22]. Өзінің сульфонатты тобының арқасында ол барлық рН диапазонында диссоциацияланды [23, 24]. Осылайша, АМПС гидрогельдері рН-қа тәуелсіз ісіну қасиетін көрсетеді және бұл олардың қолдану диапазонын айтарлықтай кеңейтеді [25-27].

2. Материалдар және әдістер

2.1 Материалдар

Мономерлер N,N-диметилакриламид (ДМАА) (тазалығы 99,5%, тығыздығы 0,962г/мл) пен 2-акриламидо-2-пропан-1-сульфоқышқыл (АМПС) (тазалығы 99,6%) және тігуші реагент N,N'-метиленбисакриламид (тазалығы 99,5%) Sigma-Aldrich компаниясынан (АҚШ) сатып алынды. Инициатор аммоний персульфаты $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (тазалығы 99,7%) «LaborPharma» ЖШҚ (Қазақстан) компаниясынан алынды. Барлық химикаттар сатылып алынған күйінде ешқандай арнаулы тазартуларсыз пайдаланылды. Ацетон (тазалығы 99,9%) және басқа органикалық химикаттар «Labchimprom» ЖШҚ-дан сатып алды. Тазалығы 99,995% болып табылатын аргон «Ikhsan» ЖШҚ-дан сатып алынды. Барлық эксперименттерде дистилденген су қолданылды. Оның 20°C кезіндегі өткізгіштігі 2,4 мСм/см.

2.2 Сополимерлеу

Na-АМПС мен ДМАА сополимеризациясының реакциясын дистилденген су ортасында инициатордың $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ әркелкі концентрацияларда қатысуымен бастапқы мономерлердің әртүрлі молярлық қатынасында жүргізілді. Инициатор мономерлердің жалпы массасымен есептегенде 0,05-тен 0,1%-ға дейінгі әркілі концентрацияларда қолданылды. Тігетін реагенттің концентрациясы мономердің жалпы массасының 1,5-8,5% пайызын құрады. Сополимерлеу реакциясы инертті ортада арнайы ампулада жүзеге асырылды. Инертті ортаны тудыру мақсатында, аргонмен 20 минут бойы үрлегеннен кейін мономерлері бар ампуланы герметизациялап,

түрлі бақыланатын температураларда су моншасына салынды. Белгіленген уақыт өткеннен кейін гидрогельдер (сополимерлер) тұндырылып, жаңа ацетонмен, реакцияласпаған мономерлерді бөліп алу үшін жуылды. Содан кейін әр жағдайда синтезделген барлық сополимерлер вакууммен 40°C температурада тұрақты массаға дейін кептірілді.

2.3 Ісіну дәрежелерін өлшеу

Гидрогель үлгілері дайындағаннан кейін 5 күннен кем емес уақыт аралығында 25°C температурада дистилденген судың артық мөлшерімен, ісіну кезеңінің алғашқы 6 сағат ішінде әрбір сағат сайын суды ауыстыра отырып, кейбір еритін қосылыстарды бөлу үшін күн сайын суландырылды. Ісіну тепе-теңдігі гель үлгілерінің массаларын өлшеу арқылы тексерілді. Дистилденген судағы гидрогелдің тепе-теңдіктегі ісінген үлгілері судан алынып, сублимациялық кептіргішпен құрғатылды. Ісіну коэффициенті (S%) гравиметриялық жолмен және келесі теңдеу бойынша анықталды:

$$S (\%) = \frac{M_i - M_k}{M_k} \cdot 100\%$$

Мұндағы, M_i және M_k ісінген және құрғақ гидрогелдің массасы.

pH-тың ісіну дәрежесіне әсері pH мәндері әртүрлі 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 болатын буферлік ерітінділерді пайдалану арқылы зерттелді.

Осыған ұқсас концентрациясы мономерлердің жалпы массасының 1,5-тен 8,5%-ке дейінгі диапазонында тігуші реагенттердің сан түрлі концентрациясындағы ісіну коэффициенті айқындалды.

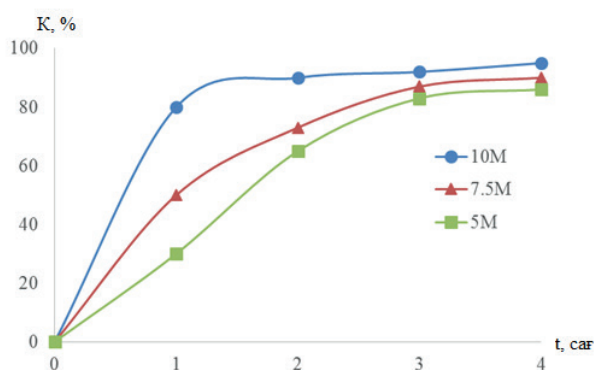
3. Нәтижелер және талқылаулар

3.1 Полимер конверсиясының мономер концентрациясына тәуелділігі

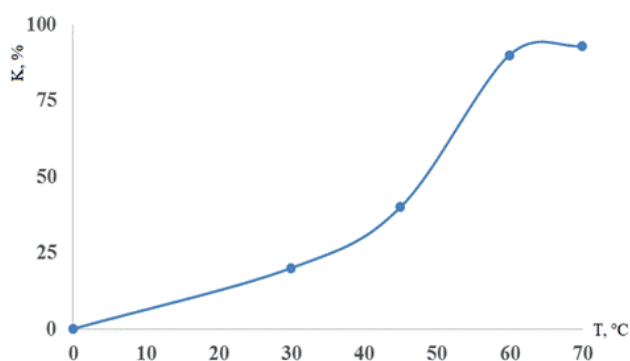
Бұл жұмыста полимерлеудің әртүрлі параметрлерінің, оның ішінде гидрогель мономерлерінің концентрациясы, инициаторлардың концентрациясы және тігуші реагенттің концентрацияларының полимерлердің конверсиясына әсері зерттелді.

Мономердің бастапқы концентрациясы гидрогель конверсиясы үшін маңызды, өйткені көптеген радикалдар полимеризация реакциясын анықтайды [28]. 1-суретте мономердің әртүрлі концентрациясындағы конверсияның реакция уақытына тәуелділігі көрсетілген.

Егер мономер концентрациясы неғұрлым көбейсе, онда мономерлердің диффузия жылдамдығы да соғұрлым артады, бұл белсенді орталықтарды көбейтеді және полимеризацияның конверсиясын арттырады [29]. Мономер концентрациясының ұлғаюымен оның полимерленуге әсері неғұрлым ықпалды болады



1 сурет – Гидрогель синтезінің конверсиясы мономерлердің әртүрлі концентрациясындағы уақыт функциясы ретінде



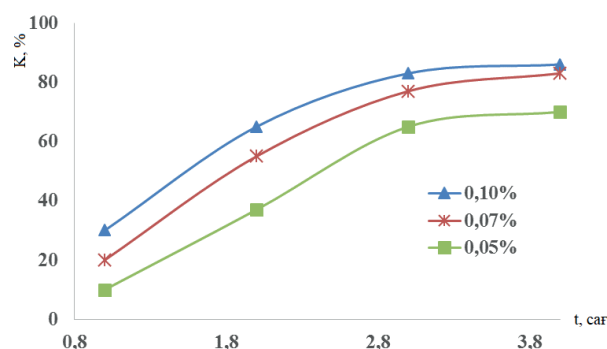
2 сурет – Гидрогель синтезінің конверсиясына температураның әсері

1-суретте көрсетілгендей, конверсия мономер концентрациясының ұлғаюымен артады. Мономер концентрациясы жоғары болған сайын белсенді орталықтардың бос радикал-

дары соғұрлым көбірек пайда болады. ДМАА мономерінің радикалды сополимеризация реакциясында оның карбоксильді топпен резонансы есебінен жоғары реакциялық қабілеті мономерлерді оның жоғары концентрациясы кезінде одан әрі реакциялық қабілетті етеді [29].

1.1 Полимер конверсиясының температура мен инициатордың концентрациясына тәуелділігі

Полимеризацияның конверсиясы сан түрлі температураларда, мономерлер мен инициаторлардың тұрақты концентрациясы кезінде өлшенді. Бұл синтезде мономердің концентрациясы 5M (молярлық қатынасы 50%-50% ДМАА-АМПС), ал инициатордың концентрациясы мономердің жалпы массасының 0,07%-ын құрады, реакцияның уақыты барлық температуралар үшін бірдей (4 сағат) етіп алынды.

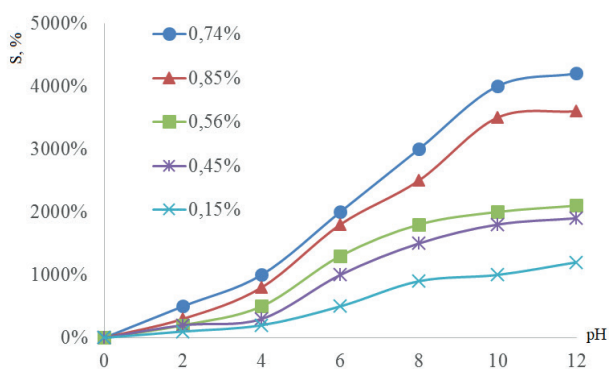


3 сурет – Гидрогель синтезінің конверсиясына инициатор концентрациясының әсері

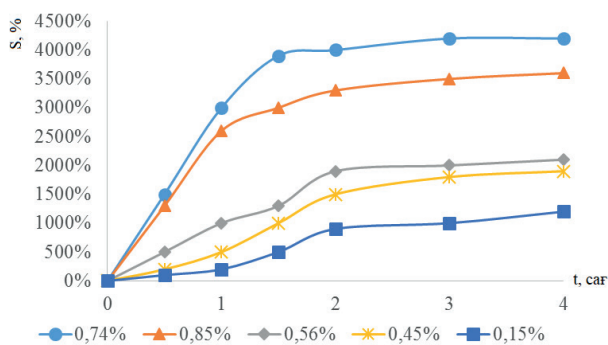
Инициатордың әртүрлі концентрацияларындағы полимерлеудің ұзақтығына конверсияның пайыздық тәуелділігі инициатордың концентрациясының ұлғаюымен артаындығын көрсетті. Алайда, инициатордың концентрациясын одан әрі өсіру конверсияның шамалы төмендеуіне әкеледі. Осылайша, бос радикалдардың пайда болуының жоғары жылдамдығы мономерлердің реакция басында жылдам бірігуіне алып келеді. Нәтижесінде еріткіштермен оңай жуылатын қысқа тізбектер қалыптасады.

3.3 Гидрогельдердің ісіну дәрежелерінің тігуші реагент концентрациясына және рН-қа тәуелділігі

Гидрогельдің ісіну дәрежесі дистилденген сумен бөлме температурасында гравиметриялық әдіспен анықталған. Мономердің концентрациясы 5М (молярлық қатынасы 50%-50% ДМАА-АМПС), ал инициатордың концентрациясы мономердің жалпы массасының 0,07%-ын құрады.



4 сурет – Гидрогельдің ісіну дәрежесіне рН-тың әсері



5 сурет – Гидрогельдің ісіну дәрежесіне тігуші реагенттің концентрациясының әсері

ДМАА және Na-АМПС гидрогельдерінде иондалған топтар бар. Теріс немесе оң зарядталған функционалдық топтары бар гидрогельдер әртүрлі рН мәндерінде ісіну дәрежесін көрсетеді, сондықтан бұл жұмыста рН-тың гидрогельдің ісіну дәрежесіне әсері үлкен интервалда зерттелді. рН-тың әрқилы мәндерін-

де ісіну дәрежесі жоғарыдағы суретте көрсетілген. 4-суретте берілгеніндей, ісіну дәрежесі рН-тың барлық мәндерінің ұлғаюымен артады. Бұл негізінен ДМАА-ның аминдік топтарымен байланысты. Иондалған топтар арасындағы электростатикалық тебілу гидрогельдің ісінуін тудырады және ісіну дәрежесі ДМАА-АА гидрогеліне қарағанда жоғары мәнді көрсетті [34].

Графиктен көріп отырғанымыздай гидрогельдің ісіну дәрежесі тігуші реагенттің концентрациясының ұлғаюымен артады. Әдетте, ісіну дәрежесі алынған гидрогельді тігу тығыздығына байланысты. ДМАА гидрогельдері үшін, тігуші реагенттің мөлшері аз кезде, гидрогельді желілер ұлғаяды, нәтижесінде гидрогель судың көп мөлшерін сіңіреді, бұл ісіну дәрежесін арттыруға алып келді. Сонымен қатар керісінше, гидрогельді тігудің одан әрі жоғары тығыздығы полимерлік тізбектер арасындағы үйкелісті едәуір ұлғайтады және сол арқылы ісіну процесінде су үшін қолжетімді кеңістіктің мөлшерін азайтады [33]. Сондықтан ісінудің аз деңгейі байқалады.

Қорытынды

Бұл зерттеуде Поли [ДМАА-АМПС] гидрогельдер еркін радикалды полимерлеу әдісімен алынды. Конверсиялық гидрогельдер мономердің, инициатордың және тігуші реагенттің әртүрлі концентрацияларында және сан түрлі температурада зерттелді.

Мономердің жоғары концентрациясы (10М) конверсияның ең жоғары нәтижесін көрсетті. Алайда төменгі концентрация да (7,5М және 5М) көздеген нәтижені берді. ДМАА-АМПС гидрогелін синтездеу үшін оңтайлы температура – 60°C екендігі анықталды. Инициатор мөлшерінің ұлғаюымен реакция жылдамдығы артады, бірақ ол әрдайым гидрогель шығымын арттырмайды. Ісіну дәрежесі рН-тың ұлғаюымен өсті. Нәтижесінде, гидрогельдердің жақсы ісінуі үшін тігетін реагенттің оңтайлы концентрациясы табылды. Ол мономердің жалпы салмағының 0,74%-ын құрады.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Raju KM, Raju MP 2001 Polym Int. 50:946–951.
2. Singh Anisha, Sharma Pramod Kumar, Garg Vipin Kumar, Garg Garima.–2010;4(2):Article 016. ISSN: 0976-044X
3. Hamidi Mehrdad, Azadi Amir, Rafiei Pedram 2009 Adv Drug Deliv Rev. 60:1638–1649.
4. Yang L, Chu JS, Fix JA. 2002 Int J Pharm. 235:1–15.
5. Shantha KL, Harding DR 2002 J Appl Polym Sci. 84: 2597–2604.
6. Park Mi-Ran, Chun Chang Ju, Ahn Sung-Won, Ki Min-Hyo, Cho Chong-Su, Song Soo-Chang 2010 J Controlled Release.147:359-67.
7. Kashyap N, Kumar N, Kumar M 2005 Crit Rev Ther Drug Carr Syst 22:107–49.
8. Chen X, Martin BD, Neubauer TK, Linhardt RJ, Dordick JS, Rethwisch DG 1995 Carbohydr. Polym 28:15–21.
9. Van der Linden HJ, Herber S, Olthuis W, Bergveld P 2003 Analyst;128:325–31.
10. Sikareepaisan Panprung, Ruktanonchai Uracha, Supaphol Pitt 2011 Carbohydr Polym. 83:1457-1469
11. M. Lira, L. Santos, J. Azeredo, E. Yebra-Pimentel, M. E. C. D. Real Oliveira 2008 Contact Lens & Anterior Eye 31:89–94
12. A.R. Hernandez-Martínez, J.A. Lujan-Montelongo, C. Silva-Cuevas, Josue D. Mota-Morales, M. Cortez-Valadez, Elvaro de Jesus Ruiz-Baltazar, M. Cruze, Jorge Herrera-Ordóñez 2018 React. Funct. Polym. 122:75–84
13. A.L. Ramos-Jacques, J.A. Lujan-Montelongo, C. Silva-Cuevas, M. Cortez-Valadez, M. Estevez, A.R. Hernandez-Martínez 2018 Eur Polym J. 101: 262–272
14. E.A. Morales-Wiemer, J. Macossay, E. Bucio 2013 Radiat. Phys. Chem. 84:166–169
15. Guiping Ma, Dongzhi Yang, Qianzhu Li, Kemin Wang, Binling Chen, John F. Kennedy, Jun Nie 2010 Carbohydr Polym. 79:620–627
16. Melek Pamuk Algi, Oguz Okay 2014 Eur Polym J. 59:113–121
17. Kaldibek Zh. Abdiyev, Zhexenbek Toktarbay, Akbota Zh. Zhenissova, Mariamkul B. Zhursumbaeva, Raya N. Kainazarova, Nurxat Nuraje 2015 Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. 480:228–235
18. Olga E. Zaborina, Rashid G. Gasanov, Alexander S. Peregudov, Vladimir I. Lozinsky 2014 Eur Polym J. 61:226–239
19. Contreras-García A., Bucio E., Concheiro A., Alvarez-Lorenzo C. 2011 J. Bioact. Compat. Polym. 26:405–419.
20. Aoki T., Kawashima M., Katono H., Sanui K., Ogata N., Okano T., Sakurai Y 1994 Macromolecules 27:947–952.
21. Durmaz S., Okay O 2000 Polymer 41:3693–3704.
22. S. Beuermann, M. Buback, P. Hesse, T. Junkers, I. Lacik, 2006 Macromolecules 39:509–516.
23. X. Liu, Z. Tong, O. Hu 1995 Macromolecules 28:3813–3817.
24. Z. Tong, X. Liu 1994 Macromolecules 27:844–848.
25. C. Yang, Z. Liu, C. Chen, K. Shi, L. Zhang, X.-J. Ju, W. Wang, R. Xie, L.Y. Chu 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9:15758–15767.
26. A. Jones, D. Vaughan 2005 J. Orthop. Nurs. 9:1–11.
27. K. Nalampang, R. Panjakha, R. Molloy, B.J. Tighe 2013 J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 24
28. Anthony James Paine 1990 Macromolecules 23:3109–3117
29. Ye Q, Zhang Z, Jia H, He W, Ge X 2002 J Colloid Interface Sci 253:279-284
30. K. Zh. Abdiyev, Zh. Toktarbay, A. Zh. Zhenissova, M. B. Zhursumbaeva, and R. N. Kainazarov 2015 Poly Sci, Ser. B 57:217–223.

31. Xiaona Wang, Qinyan Yue, Baoyu Gao, Xiaohui Si, Xun Sun, Shengxiao Zhang 2011. J Polym Res 18:1067–1072
32. J. Tripathy, D.K. Mishra, M. Yadav, K. Behari 2010 Carbohydr. Polym. 79:40–46.
33. Yebol Dauletov, Kaldybek Abdiyev, Zhexenbek Toktarbay, Nurxat Nuraje, Maryamgul Zhursumbaeva, and Bagdaulet Kenzhaliyev 2018 Fiber Polym 19:2023-2029
34. Xinyu Hu, Liandong Feng, Wei Wei, Aming Xie, Shiming Wang, Jianfa Zhang, Wei Dong 2014 Carbohyd Polym 105:135–144.
35. Tuncer Caykara, Ilkay Akcakaya 2006 Eur Polym J 42:1437–1445.