

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 11, с. 1999–2003

УДК 541.64:547.39

### ГИДРОГЕЛИ СОПОЛИМЕРОВ $\beta$ -ВИНИЛОКСИЭТИЛАМИДА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2007 г. М. Ж. Буркеев, Е. М. Тажбаев, А. Т. Кажмуратова,  
Л. М. Сугралина, Л. Ж. Жапарова

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова  
100028 Караганда, ул. Университетская, 28

Поступила в редакцию 09.11.2006 г.  
Принята в печать 04.07.2007 г.

Изучено влияние внешних факторов на поведение гидрогелей на основе сополимеров  $\beta$ -винилоксиэтиламида акриловой кислоты с акриловой и метакриловой кислотами. Экспериментально установлена чувствительность гидрогелей к изменению pH среды, концентрации низкомолекулярных солей и качеству растворителей.

Гидрогели представляют безусловный интерес для создания синтетических мембран с высокоизбирательной пропускающей способностью, ионообменных композиций, сорбентов благодаря гидрофильности, способности к набуханию в воде и водных средах, а также коллапсу, чувствительности к изменению внешних условий (pH среды, ионной силы раствора, температуры и т.д.). Некоторые уникальные свойства "умных" [1] полимеров позволяют использовать их в процессах обезвоживания супензий и концентрирования белковых растворов, для выделения и очистки белков, для создания обратимо растворимых биокатализаторов, в качестве сенсорных систем и т.п. [2].

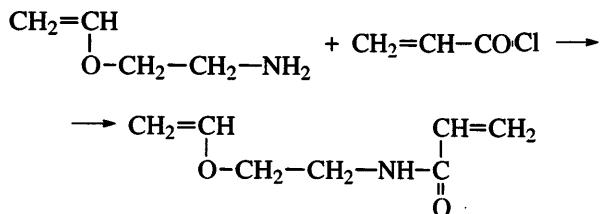
В литературе имеется обширный материал по исследованию поведения полимерных гидрогелей (гидрофильных полимерных сеток) различной химической структуры и состава. Наиболее изученными являются полимеры на основе ненасыщенных карбоновых кислот, сшитые добавкой низкомолекулярных агентов [3].

E-mail: tazhbaev@mail.ru (Тажбаев Еркеблан Муратович).

В настоящей работе представлены данные по исследованию физико-химических свойств полимеров, полученных сополимеризацией акриловой (АК) и метакриловой кислот (МАК) с новым дивиниловым мономером –  $\beta$ -винилоксиэтиламидом акриловой кислоты ( $\beta$ -ВОЭА АК).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\beta$ -Винилоксиэтиламид акриловой кислоты синтезировали конденсацией моновинилового эфираmonoэтаноламина с хлорангидридом акриловой кислоты [4] по следующей схеме:



Выход 82%,  $T_{\text{кип}} = 363$  K/2 мм рт. ст.,  $d_4^{20} = 1.0824$ ,  $n_D^{20} = 1.4786$ . Продукт идентифицировали данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. Сополимеры  $\beta$ -ВОЭА АК с АК и МАК

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами показано, что сополимеры  $\beta$ -ВОЭА АК с N-винилпирролидоном [5] обладают амфотерными свойствами, связанными с гидролизом боковых групп. Представлялось интересным исследовать свойства сополимеров  $\beta$ -ВОЭА АК с ненасыщенными карбоновыми кислотами.

В настоящей работе рассмотрено влияние внешних факторов на поведение гидрогелей на основе сополимеров  $\beta$ -ВОЭА АК с АК и МАК. На рис. 1 показано влияние pH среды на набухающую способность гидрогелей сополимеров  $\beta$ -ВОЭА АК с МАК и АК. Набухание гелей ПАК и ПМАК при изменении pH среды исследовано О.Е. Филипповой с соавторами [6]. Сопоставление кривых набухания демонстрирует возможность перехода гелей из набухшего состояния в сколлапсированное в более узком интервале изменения pH для исследуемой системы (3.2–3.8). В то же время наблюдается понижение сорбционной емкости геля по отношению к воде, что может быть обусловлено большим содержанием сшивающего агента в сополимерах  $\beta$ -ВОЭА АК с АК и МАК. При приблизительно равном содержании сшивающего агента большей набухающей способностью обладает гель сополимеров с МАК. Подобный эффект обнаружен и другими исследователями [7].

**Рис. 1.** Влияние pH среды на размер полимерных гидрогелей на основе сополимеров  $\beta$ -ВОЭА АК с МАК (1) и АК (2). [ $\beta$ -ВОЭА АК] = 13.2 (1) и 9.8 мол. % (2).

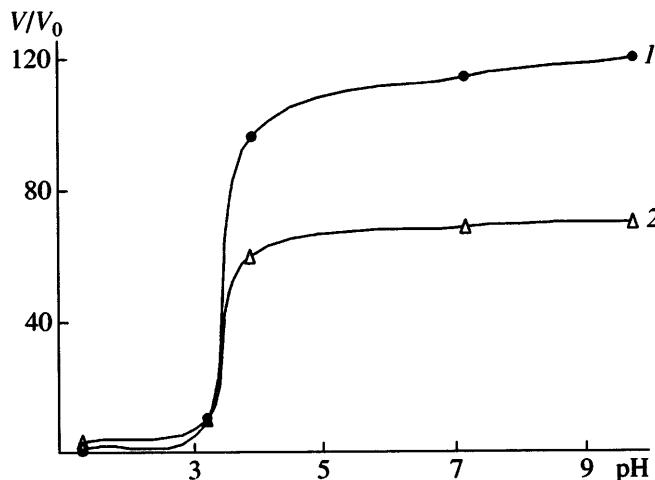
получали радикальной сополимеризацией мономеров в массе в присутствии ДАК. Степень конверсии при получении сетчатых полимеров 80%. Содержание звеньев  $\beta$ -ВОЭА АК определяли элементным анализом и ИК-спектроскопией; оно составляло 7.1–16.8 мол. % для сополимеров с акриловой кислотой и 13.2–23.8 мол. % для сополимеров с метакриловой кислотой.

Образцы гелей отмывали в дистиллированной воде в течение 7 суток. О параметрах геля судили по значениям объема его образцов после синтеза  $V_0$  и при достижении равновесного набухания  $V$ . Значения  $V_0$  и  $V$  определяли с помощью катетометра КМ-8, коэффициент набухания  $K_h$  полимеров находили гравиметрическим методом как массу воды, приходящуюся на единицу массы сухого геля, по формуле

$$K_h = (m - m_0)/m_0,$$

где  $m$  – масса набухшего геля (г),  $m_0$  – масса сухого полимера (г).

Значения pH среды задавали с помощью буферных растворов и измеряли на pH-метре ЭВ-74, используя стеклянный электрод в качестве измерительного. Массу сухого образца определяли после высушивания полимера в вакууме до постоянной массы. Состав растворителя внутри и вне геля находили по показателю преломления на основании калибровочной кривой.



Одной из наиболее вероятных причин этого может быть более плотная структура сополимера на основе  $\beta$ -ВОЭА АК с АК, несмотря на более низкое содержание в последнем доли звеньев сшивающего агента.

В последнее время возрос интерес исследователей к вопросу взаимодействия сшитых полимеров с низкомолекулярными соединениями. На рис. 2 представлены кривые зависимости степени набухания сетки гелей на основе  $\beta$ -ВОЭА АК с АК и МАК разного мольного состава от логарифма концентрации добавленного низкомолекулярного электролита – NaCl. Кривые имеют вид, характерный для полиэлектролитных гелей, звенья которых несут заряды одного знака и, исходя из состава, относятся к классу анионных сеток.

Переход гидрогелей из набухшего состояния в сколлапсированное характеризуется дискретностью, при этом для сополимеров, содержащих

звенья МАК, такой процесс наблюдается при меньшей концентрации низкомолекулярной соли. Возрастание количества карбоксильных групп в изучаемом ряду увеличивает чувствительность к добавкам низкомолекулярной соли, тогда как повышение доли звеньев  $\beta$ -ВОЭА АК, выполняющего роль сшивывающего агента, приводит к росту плотности полимерной сетки и, как следствие, понижает сорбционную емкость геля.

Многочисленные работы [8–10], посвященные изучению влияния качества растворителя на поведение гелей, свидетельствуют о немаловажной роли смешанных растворителей для теории и практики гидрогелей. Как известно, присутствие определенных веществ приводит к объемно-фазовым переходам гидрогелей, сопровождающимся резким уменьшением удельного объема макромолекулы. Наличие “плохого растворителя” является необходимым условием наступления критических явлений в полимерной сетке. Основоположником теории подобных процессов является Flory [11].

Для внесения дополнительных данных к уже имеющимся работам в этом направлении нами исследовано влияние состава бинарной смеси растворителей на объемные характеристики гелей на основе сополимеров  $\beta$ -ВОЭА АК с АК и МАК. В качестве модельных систем выбраны следующие смеси растворителей: вода–этанол, вода–ДМФА, вода–ДМСО, вода–ацетон и вода–диоксан. Содержание осадителя в смеси варьировалось от 0 до 1 об. долей.

Кривая зависимости коэффициента набухания от доли органического растворителя  $n_0$ , представленная на рис. 3а, демонстрирует поведение, типичное для полимерных сеток с заряженными субцепями. При этом следует отметить, что природа органического растворителя влияет на ход кривых зависимости. Замена ДМСО и ДМФА ацетоном и диоксаном приводит к смещению перехода из набухшего в сколлапсированное в сторону меньшей концентрации органических растворителей, что, по-видимому, связано с уменьшением диэлектрической проницаемости осадителя.

В описанном выше эксперименте состав растворителя характеризовали объемной долей осадителя, рассчитанного в предположении об аддитивности объемов при смешении. Растворители

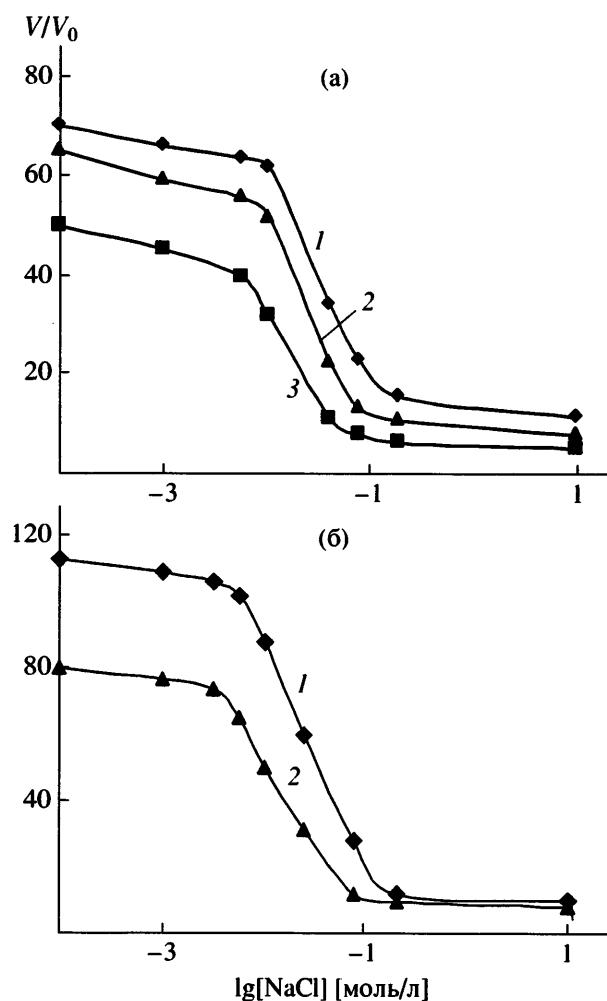
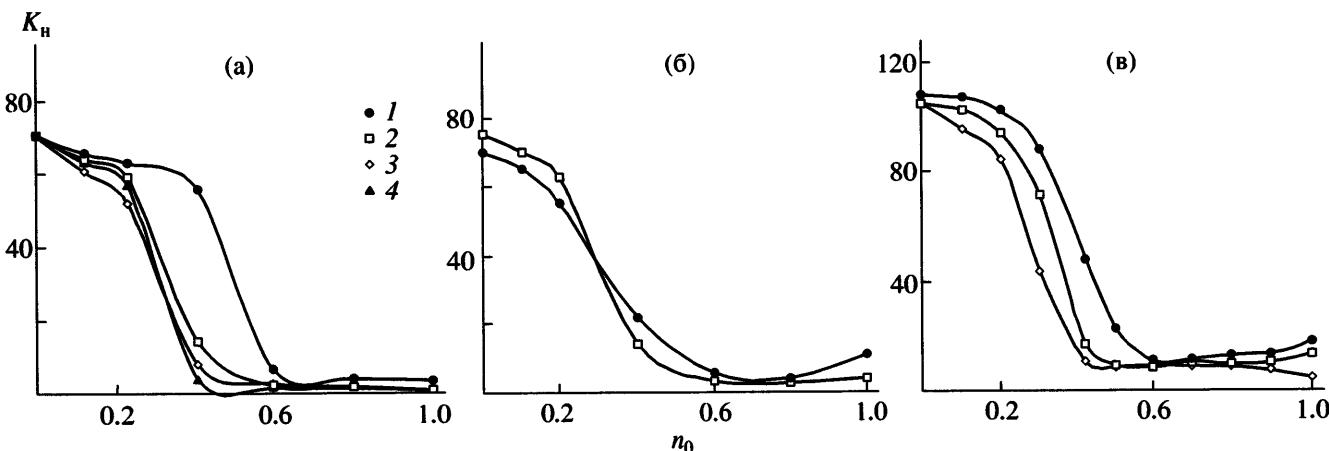


Рис. 2. Зависимость набухания гидрогелей на основе сополимеров  $\beta$ -ВОЭА АК с АК (а) и МАК (б) от концентрации NaCl. а:  $[\beta\text{-ВОЭА АК}] = 7.1$  (1), 9.8 (2) и 16.8 мол. % (3); б:  $[\beta\text{-ВОЭА АК}] = 13.2$  (1) и 23.8 мол. % (2).

меняли в течение 3–4 недель несколько раз до достижения равновесия между гелем и средой, аналогично работе [7]. Проведение эксперимента в таких условиях представляло интерес с практической точки зрения. С позиции классической физической химии поведение полимера в растворе будет зависеть от его состояния перед погружением в среду. В случае помещения сухого образца полимера в смесь водно-органических растворителей наблюдается картина, несколько отличная от той, что изображена на рис. 3а, когда набухший образец был помещен в водно-органическую смесь. Как видно из рис. 3б, при погружении сухого образца полимера в водно-органическую смесь уже при минимальной доле органического растворителя гидрогель подвергается контракции, и



**Рис. 3. Влияние объемной доли органического растворителя  $n_0$  на набухание гидрогелей на основе сополимеров  $\beta$ -ВОЭА АК с АК (а, б) и МАК (в). [ $\beta$ -ВОЭА АК] = 9.8 (а, б) и 13.2 мол. % (в). а: 1 – вода–ДМФА, 2 – вода–ДМСО, 3 – вода–диоксан, 4 – вода–ацетон; б: 1 – сухой образец, 2 – образец, набухший в воде и смеси ДМФА–вода; в: 1 – вода–ДМФА, 2 – вода–этанол, 3 – вода–ацетон.**

процесс носит непрерывный характер. Различия кривых набухания гелей в водно-органических смесях при разных исходных состояниях гелей Филиппова с соавторами [10] объясняют образованием неравновесных структур. Различия в поведении сухого и набухшего образцов полимера также могут быть объяснены процессами сольватации полимеров в геле. Так, при набухании полимеров часть растворителяочно удерживается макромолекулами в виде сольватного слоя, что обеспечивает относительную стабильность гидрогелей при увеличении концентрации органического растворителя до определенного критического значения.

При погружении сухого образца полимера в водно-органическую смесь уже при содержании органических растворителей более 0.2 об. доли сополимер набухает значительно меньше, чем в воде. По-видимому, для начальной контракции набухших в воде образцов требуется больше осадителя, чем для антагонистического действия на сухой образец.

При содержании органического растворителя порядка 0.6 об. доли гидрогель наименее склонен к сорбции. В смеси вода–ДМФА при  $n_0 > 0.6$  об. доли коэффициент набухания сополимера  $\beta$ -ВОЭА АК с АК ниже, чем в чистых растворителях.

Отклонение от аддитивности действия смеси растворителей можно объяснить, исходя из термодинамического качества растворителя. Так, ес-

ли параметры взаимодействия парных компонентов воды и ДМФА меньше, чем между растворителем и полимером, то полимер вытесняется из раствора, в результате чего происходит компактизация развернутых макроцепей [11].

В продолжение этих работ исследовали поведение в водно-органических растворителях сополимеров  $\beta$ -ВОЭА АК с МАК. Из представленных на рис. 3 данных видно, что добавление органических растворителей также оказывает антагонистическое действие на набухший в воде сополимер  $\beta$ -ВОЭА АК с МАК. При этом объем гидрогелей при переходе к органическим растворителям сокращается более чем в 10 раз. Особенность восприимчивость гидрогелей к качеству растворителя растет в интервале 0.2–0.6 об. долей в зависимости от природы растворителя.

Чем больше значения параметров, определяющих полярность растворителей, тем лучше в них набухают полимеры. Диэлектрическая проницаемость растворителей уменьшается в ряду  $H_2O$ –ДМФА–этанол–ацетон. В этом же направлении изменяется и набухающая способность полимеров. Сополимер  $\beta$ -ВОЭА АК с МАК способен сорбировать значительно больше как воды, так и органических растворителей по сравнению с сополимером АК, что, по-видимому, обусловлено более рыхлой структурой исследуемого сополимера вследствие меньшей степени сшивки. Кроме того, метакриловая кислота имеет большее срод-

ство к органической среде по сравнению с акриловой кислотой.

Таким образом, состав и природа сомономеров и содержание сшивающего агента оказывают значительное влияние на pH-чувствительность гидрогелей, что является немаловажным фактором при поиске перспективных и эффективных областей практического применения синтезированных полимеров. Исходя из полученных экспериментальных данных по влиянию концентрации неорганических солей и органических растворителей, можно резюмировать, что взаимодействие низкомолекулярных субстратов с полимерными сетками носит сложный характер и зависит от внешних условий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Галаев И.Ю. // Успехи химии. 1995. Т. 65. № 5. С. 505.
- Филиппова О.Е. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2328.
- Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. Монография. Алматы: Науч.-изд. центр "Фылым", 2002.
- Буркеев М.Ж., Шайхутдинов Е.М., Логвиненко О.В., Ольховик С.В., Курманалиев О.Ш. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 4. С. 107.
- Жакупбекова Э.Ж., Тажбаев Е.М., Буркеев М.Ж., Курманалиев О.Ш. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 4. С. 684.
- Philippova O.E., Hourdet D., Audebert R., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 8278.
- Сафронов А.П., Тагер А.А., Королева Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 5. С. 900.
- Katayama S., Kazama S., Yoshioka H. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 5. P. 2023.
- Тарасов А.И., Афанасьев А.М., Власова М.А., Новожилов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 6. С. 4.
- Philippova O.E., Pieper T.G., Sitnikova N.L., Khokhlov A.R., Starodoubtsev S.G., Kilian H.G. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 3925.
- Erman B., Flory P.J. // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 2342.

### Hydrogels of Copolymers of $\beta$ -Vinyloxyethyl Acrylamide with Unsaturated Carboxylic Acids

M. Zh. Burkeev, E. M. Tazhbaev, A. T. Kazhmuratova,  
L. M. Sugralina, and L. Zh. Zhabarova

*Karaganda State University,  
ul. Universitetskaya 28, Karaganda, 100028 Kazakhstan  
e-mail: tazhbaev@mail.ru*

**Abstract**—The effect of external factors on the behavior of hydrogels based on copolymers of  $\beta$ -vinyloxyethyl acrylamide with acrylic and methacrylic acids was studied. The response of hydrogels to changes in the pH of medium, the concentration of low-molecular-mass salts, and solvent quality was experimentally shown.