

ӘОЖ 541.64+678

Б.Х.Мұсабаева, М.Ғ.Яшқарова, Л.К.Оразжанова

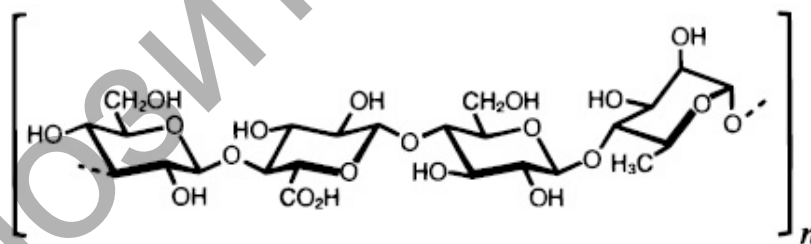
Шәкәрім атындағы Семей мемлекеттік университеті
(E-mail: l_orazhanova@mail.ru)

Геллан негізінде композициялық гелдер алу

Гелланның физикалық гелдерінің бейорганикалық тұздармен және синтетикалық акриламид негізінде композициялық гелдері алынды. Гидрогельдердің судағы, су-органикалық еріткіштегі көлемдік-фазалық ауысулары, сонымен қатар ерітіндінің иондық күшіне тәуелділігі зерттелді. Иондық күштің өсуімен композициялық гелдердің біртіндеп ісінуі байқалды. Қоспада (су:спирт) органикалық еріткіштің көлемдік үлесі артқан сайын композициялық гелдер сығылады. Гидрогель көлеміне су диффузиясының механизмі анықталды. Еріткіш молекулаларының гидрогель көлеміне диффузиясы Фик заңы бойынша және сұйықтықтың аномалды тасымалдануы жолымен іске асатыны анықталды.

Кілтті сөздер: геллан, бейорганикалық тұздар, композициялық гелдер, көлемдік-фазалық ауысулар, органикалық еріткіш, иондық күші, диффузия механизмі, Фик заңы.

Геллан — табиғи полисахарид, ферментативтік жолмен *Sphingomonas* (кейде *Pseudomonas*) *elodea* бактериясы көмегімен өндіріледі, макромолекулалық құрылымындағы буыны 4 полисахарид: 2β-D-глюкоза, β-D-глюкурон қышқылы және α-L-рамнозаның қалдықтарынан тұратын бейионогенді полимер болып табылады [1]. Гелланның молекулалық буынының құрылымы 1-суретте көрсетілген.



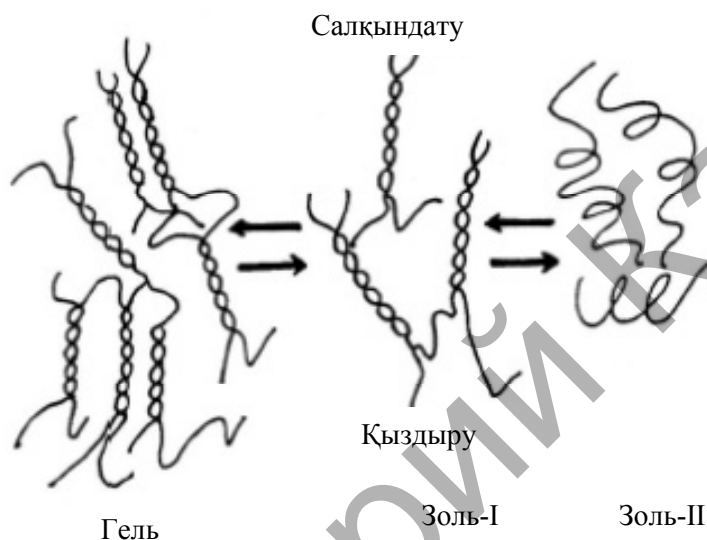
1-сурет. Деацирленген геллан буынының құрылымы

Катиондар қатысында геллан гельге айналады. Гелланның гель түзуін жылдамдатуда моновалентті катиондардың әсерлігі келесі ретпен өзгереді: $Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ және катиондар радиусының өзгерулерімен бірқатар сәйкес келеді. Сонымен қатар берілген қатар катиондардың геллан макромолекулаларының айналу радиусын арттыру қабілеттігімен қанағаттанарлық сәйкестікте болады [2]. Мысалы, натрий катиондары қатысында гель түзу реттелмеген күйіндегі тізбек ұзындығы 9,4 нм құрайтын гелланның молекулалық массасын анықтау үшін қолданылады. Бивалентті катиондар қос спираль түзілуіне қатысады, бірақ гелланның молекулалық массасын анықтау үшін оларды пайдаланбайды, себебі микрогельдер түзіледі [3].

Гелланның гель түзуі кезінде параллель қатардан тұратын реттелген аймақтар (блоктар) пайда болады [4, 5].

Гелланның гель түзу механизмі көптеген пікірталас тудырды. Осыған қарамастан, жоғары температурада дара құрылымнан неғұрлым реттелген қос құрылымға термоқайтымды конформациялық ауысу жүреді деген сәйкес пікір бар [6].

Төменде 2-суретте көрсетілгендей, жоғары температурада геллан макромолекулалары өрілген бірлік шумақтар түрінде болады (золь-I). Салқындатқанда геллан тізбектері қос спираль түзіп және реттелген құрылым түзіп ассоциацияланады. Бірақ мұндай реттелген құрылым әлі торлардың түзілуіне әкелмейді (золь-II). Гель түзілу тек катиондар қатысында жүреді. Бұл золь-гель фазалық ауысуының спираль-шумақ конформациялық ауысу температурасынан төмен болатындығымен байланысты. Бірақ екі жеке ауысуды (золь-I, золь-II және гель) беретін геллан үшін салқындату мен қыздыру кезіндегі термиялық гистерезис тән емес. Спираль-шумақ және золь-гель ауысу температурасы арасындағы айырма енгізілген тұз концентрациясының артуымен кемиді.



2-сурет. Моновалентті катиондар қатысында және қатысынсыз гелланның золь-гель ауысуының сызбалық көрінісі

Гелланның сулы ерітіндісі 30–35 °C температурада 90 °C-та балқитын гелге өтеді. Ацилді топтың қатысы бойынша геллан екі формада болады: төмен және жоғары ацилді. Жоғары ацилді формасынан өте иілгіш және берік емес гелдер алынады, ал төмен ацилдіден — қатты, берік және иілгіш емес [7–9].

Біздің мақаламызда гелланның бейорганикалық тұздармен алынған физикалық гелдерін химиялық гель ішіне енгізу арқылы композициялық гидрогельдер алу нәтижелері қарастырылады.

Қолданылған материалдар

Геллан (Г) — «CNAS» фирмасының (Қытай) сауда үлгісі, элементарлы буынының $M = 662$.

Акриламид (АА), $M = 71,08$ — фирма «Aldrich Chemical Co.» (АҚШ), «т» маркалы қосымша тазартусыз қолданылды ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$).

N,N-метилден-бис-акриламид (МБАА), $M = 146$ — фирма «Reanal» (Венгрия) қосымша тазартусыз қолданылды ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{NHCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$).

Аммоний персульфаты (АПС) — $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ «х.т.» маркалы қосымша тазартусыз қолданылды.

Этил спирті $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ («т» маркалы) айдалды, $T_{\text{қайнау}} = 75,8 \text{ }^\circ\text{C}/91,992 \text{ кПа}$, $n_D^{20} = 1,3608$ ($T_{\text{қайнау}} = 78,39 \text{ }^\circ\text{C}/101,325 \text{ кПа}$, $n_D^{20} = 1,3615$, $d_4^{20} = 0,7893$).

Композициялық гидрогельдерді алу келесі әдістемелер бойынша жүргізілді:

а) гелланның 0,2 және 0,3 %-тік ерітінділерінің 5 мл көлемінде қажетті концентрацияларда тұздар [NaCl (0,1 н.), KCl (0,05 н.), CaCl_2 (0,004 н.), MgCl_2 (0,004 н.), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,002 н.), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,002 н.), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0,003 н.)] ерітілді, физикалық гель бір тәулік ішінде түзілді. Алынған физикалық гелді химиялық байланыстармен тігу мақсатында гелді алдын ала даярланған ерітінді қоспасына, яғни АА (0,4118 г), МБАА (0,088 г), АПС (0,015 г) енгізіп, 5 мин аргон үрленді және 50–60 °C-та термостатқа 10 мин қойылды;

б) гелланның әр түрлі концентрациялы (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 %) 5 мл ерітінділерінде АА (0,4 г), БИС (0,020 г) және АПС (0,010 г) ерітіп, аргонмен үрлеп, 50–60 °С-та 10–20 мин термостатта гель алынды.

Алынған үлгілер бір апта бойы реакцияға түспеген қалдықтардан тазарту үшін дистильденген сумен шайылды.

Полимерлі гелдердің ісіну дәрежесі гравиметриялық жолмен анықталды. Гидрогельдердің тепе-теңдік ісіну дәрежесін анықтау үшін гидрогельдер үлгісі тепе-теңдікке жеткенге дейін еріткіште болды және белгілі уақыт өткен сайын ісінген гелдің массасы өлшеніп отырды. Еріткіштің гелдегі үлесі төмендегі теңдеумен анықталды:

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

мұндағы m және m_0 сәйкесінше кептірілген және ісінген үлгінің массалары (г). Құрғақ гель массасы тұрақты салмаққа дейін бірінші бөлме температурасында және вакуумдық шкафта кептірілді.

Әр түрлі еріткіштер қоспасындағы (су–этанол) гидрогельдің ісіну дәрежесі гравиметриялық әдіс бойынша суда ісінген гель массасы ($m_{c,i}$) мен еріткіштер қоспасында ісінген гель массасы ($m_{\kappa,i}$) өлшеніп, сәйкесінше келесі формула бойынша есептелді: $(m_{c,i}/m_{\kappa,i}) \times 100$.

Гидрогельдің ісінуіне иондық күштің (μ) әсері әр түрлі концентрациядағы КСІ ерітіндісінде зерттелді. Гельдің ісіну дәрежесі толық тепе-теңдік күйге жеткенде, үлгілер массалары өлшеніп, $(m_{c,i}/m_{\mu}) \times 100$ формуласымен есептелді.

Гидрогель үлгісінің ісіну жылдамдығы

$$kt^n = M_t / M_\infty$$

формуласы бойынша есептелді, мұндағы k — гидрогельдің сипаттамалық константасы; n — гель көлеміндегі сұйықтың диффузиялық механизмін сипаттайтын экспонента; t — сорбция уақыты; M_t — t уақыт аралығындағы сорбцияланған сұйықтың массасы; M_∞ — белгісіз уақыт аралығында сорбцияланған, яғни $t \rightarrow \infty$ болғандағы сұйықтық массасы. Константа k — $\ln(M_t/M_\infty)$ -тің $\ln t$ -ға тәуелділік қисығындағы ордината осімен қиылысатын нүкте алынды, константа n — $\ln(M_t/M_\infty)$ -тің $\ln t$ -ға тәуелділік қисығындағы тангенс бұрышы, $M_t/M_\infty < 0,6$ шарты орындалған жағдайда.

Ісіну және $\ln(M_t/M_\infty)$ -ң $\ln t$ -ға тәуелділік қисығынан сұйық диффузиясы механизмін көрсететін n және k параметрлері анықталды. Төмендегі кестеде көрсетілгендей, $n = 0,5$ болғанда гель ішіндегі диффузия процесі Фик заңына бағынады, $n > 0,5$ болғанда сұйықтың аномалды тасымалдануы жүреді, ал $n = 1$ кезінде тор көлемінде судың релаксациялық-бақыланатын тасымалдануы жүзеге асады. Біздің жағдайымызда тасымалданудың екі түрі де байқалды.

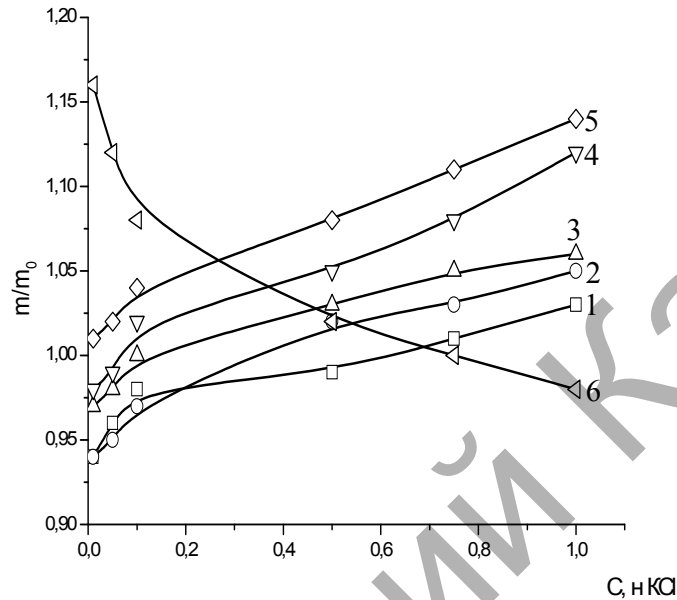
К е с т е

Композициялық гидрогельдерге есептелген n және k параметрлері мен диффузия коэффициенттері

Гидрогель атауы	Құрамы		M_∞	n	$k \cdot 10^{-2}$ л·моль ⁻¹ × ×мин ⁻¹	Су молекуласының диффузия механизмі
	геллан ерітіндісі, %	тұз концентрациясы				
АА:Г:NaCl	0,3	0,1	12,9	0,68	2,5	Аномалды
АА:Г:KCl	0,3	0,05	10,21	0,78	2,8	Аномалды
АА:Г:CaCl ₂	0,3	0,004	11,72	0,42	9,3	Аномалды
АА:Г:MgCl ₂	0,3	0,004	10,07	0,6	4,2	Аномалды
АА:Г:Zn(NO ₃) ₂	0,3	0,002	12,95	0,48	7,5	Фик заңы орындалады
АА:Г:CaCl ₂	0,2	0,004	9,72	0,61	6,3	Аномалды
АА:Г:MgCl ₂	0,2	0,005	9,35	0,65	3,9	Аномалды
АА:Г:Zn(NO ₃) ₂	0,2	0,003	13,85	0,54	8,1	Фик заңы орындалады
АА:Г:Cu(NO ₃) ₂	0,2	0,002	15,69	0,53	7,8	Фик заңы орындалады
АА:Г:Ni(NO ₃) ₂	0,2	0,003	12,23	0,46	7,2	Фик заңы орындалады
АА	–	–	9,37	0,81	2,4	Аномалды
Г	0,2	–	11,77	0,92	1,1	Аномалды
Г	0,4	–	11,99	1,09	0,9	Аномалды
Г	0,6	–	12,06	0,89	1,8	Аномалды
Г	0,8	–	12,76	0,81	1,6	Аномалды
Г	1,0	–	11,32	0,87	1,8	Аномалды

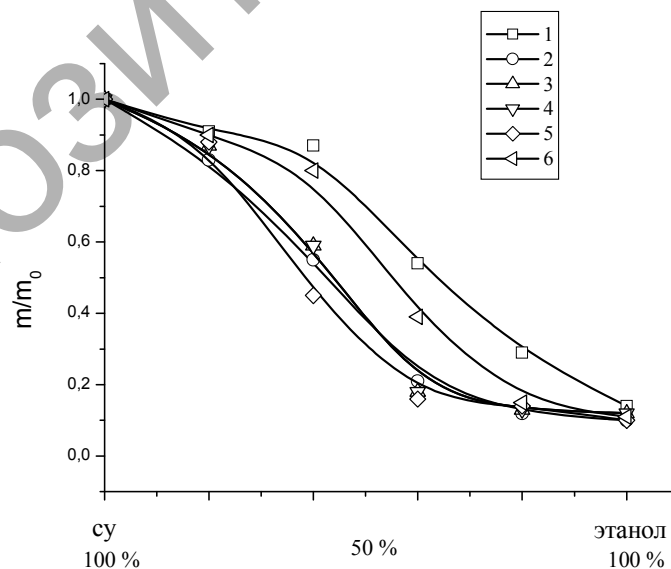
Гидрогельдердің көлемдік-фазалық қасиетіне концентрациясы әр түрлі КСІ ерітінділерінің және су–спирт қоспасының әсері зерттелді. Ерітіндінің иондық күші артқан сайын гелдер көлемі біртіндеп ісінеді (3-сур.).

Су–этанол қоспаларында тордың біртіндеп сығылуы (қоллапс) байқалады (4-сур.). Таза суда және органикалық еріткіште, сәйкесінше, гидрогель жоғары ісінген және жиырылған күйінде болады. Ерітіндіде органикалық еріткіш мөлшері біртіндеп артқан сайын гидрогель үлгілері біртіндеп жиырылады.



1 — АА:Г (0,3 %) : NaCl (0,1 н.); 2 — АА:Г (0,3 %) : KCl (0,05 н.); 3 — АА:Г (0,3 %) : CaCl₂ (0,004 н.);
4 — АА:Г (0,3 %) : MgCl₂ (0,004 н.); 5 — АА:Г (0,3 %) : Zn(NO₃)₂ (0,002 н.); 6 — АА

3-сурет. Гидрогельдерге ерітіндінің (КСІ) иондық күшінің әсері



1 — АА:Г (0,3 %) : NaCl (0,1 н.); 2 — АА:Г (0,3 %) : KCl (0,05 н.); 3 — АА:Г (0,3 %) : CaCl₂ (0,004 н.);
4 — АА:Г (0,3 %) : MgCl₂ (0,004 н.); 5 — АА:Г (0,3 %) : Zn(NO₃)₂ (0,002 н.); 6 — АА

4-сурет. Гидрогельдерге органикалық еріткіш әсері

Сонымен, қорыта келгенде:

1. Табиғи полисахарид — геллан және синтетикалық АА негізінде композициялық гидрогельдер алынды.
2. Гелланның төмен молекулалық тұздар қатысындағы золь-гельдік ауысуы анықталып, түзілген физикалық гель АА-пен химиялық тігіліп, өзара өтімді торлы гидрогель синтезделді.
3. Гидрогельдердің ісінуінің, жиырылуының, көлемдік-фазалық қасиеттерінің ерітіндінің иондық күшіне және су-органикалық еріткіш қоспа құрамына тәуелділігі қарастырылды. Су диффузиясын сипаттайтын n мәнінің бірге тең болуы су диффузиясының түрі релаксациялық-бақылаушы болуын дәлелдесе, $0,5 < n < 1,0$ мәндері гидрогель матрицасына су диффузиясының аномалды сипатын көрсетеді, $n \leq 0,5$ болғанда Фик заңына бағынады.
4. Алынған композициялық гидрогельдер иондық күштің өсуімен біртіндеп ісінеді.
5. АА:Г:Тұз композициялық гидрогельдері аралас еріткіште (су:спирт) органикалық еріткіштің көлемдік үлесі артқан сайын сығылады. Оның себебі ионизацияға түскен полимер тізбегіне ерітіндінің термодинамикалық сапасының әсерінен болады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Yoko N., Rheo T., Katsuyoshi N. Viscoelasticity and Phase Separation of Aqueous Na-Type Gellan Solution // School of Human Science and Environment, University of Hyogo, Hyogo 670-0092, Japan, Graduate. — 2010. — P. 187-191.
- 2 Nurakhmetova Zh.A., Yashkarova M.G., Tatyhanova G.S., Orazzhanova L.K. Sol-gel phase transition of natural polysaccharide gellan in the presence of inorganic salts // Bull. of Semey State University named after Shakarim. — 2012. — № 1(57). — P. 132-134.
- 3 Mariella D., Pasquale D., Vittorio C., Yoshiaki Y., Hiroshi U., Kanji K. Synthesis and Physicochemical Characterization of Gellan Gels // Department of Chemistry, University «La Sapienza», P. le A. Moro 5, Box 34, Roma 62, 00185 Rome, Italy; and Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Kyoto, 606-8585 Japan. — 2001. — Vol. 34. — P. 1449-1453.
- 4 Desideri P., Crescenzi V., Yuguchi Y., Urakawa H., Kajiwara K. Solution and gelling properties of gellan benzyl esters // Macromolecules. — 1999. — Vol. 32. — P. 7109-7115.
- 5 Nurakhmetova Zh.A., Yashkarova M.G., Tatyhanova G.S., Orazzhanova L.K. Sol-gel phase transition of natural polysaccharide gellan in the presence of inorganic salts // Modern problems of biomaterials, nanomaterials, nanomedicine: Materials of the I international scientific-practical conference. — Semey, 2012. — P. 113-116.
- 6 Tanaka S., Nishinari K. Unassociated molecular chains in physically crosslinked gellan gels // Polymer Journal. — 2007. — Vol. 39. — P. 397-403.
- 7 Shinnosuke K., Yoko N., Katsuyoshi N. Large deformation analysis of gellan gels // Journal of Applied Physics. — 2007. — Vol. 102. — Iss. 4.
- 8 Urakawa H., Kajiwara K. Conformational transition of polysaccharide sodium-gellan gum in aqueous solutions // Technical Evaluation Report Page Compiled by ICF Consulting for the USDA National Organic Program. — 2006.
- 9 Нурахметова Ж., Жумалы А., Татыханова Г., Яшқарова М., Кудайбергенов С. Золь-гель переход геллана и образование интерполимерных комплексов с его участием // Современные проблемы науки о полимерах: 7-я Санкт-Петербургская междунар. конф. молодых ученых. — СПб., 2011. — С. 74.

Б.Х.Мусабаева, М.Г.Яшқарова, Л.К.Оразжанова

Получение композиционных гелей на основе геллана

Получены композиционные гели на основе физических гелей геллана с неорганическими солями и синтетического акриламида. Изучены объемно-фазовые переходы гидрогелей в воде, в водно-органическом растворителе, а также в зависимости от ионной силы раствора. С ростом ионной силы наблюдается постепенное набухание композиционных гидрогелей. С увеличением содержания органического растворителя в смеси (вода:спирт) гели коллапсируют. Определен механизм диффузии воды в объем гидрогелей. Выявлено, что процесс диффузии молекул растворителя внутрь гидрогелей реализуется по закону Фика и путем аномального транспорта жидкости.

B.Kh.Musabayeva, M.G.Yashkarova, L.K.Orazzhanova

Preparation of composite gels based on gellan

Composite gels based on physical gels of gellan with inorganic salts and synthetic acrylamide are obtained. There are studied volume-phase transitions of hydrogels in water, in a water-organic solvent, and also depending on the ionic force of solution. A gradual swelling of composite hydrogels is observed with increasing ionic strength. Gels collapse with increase of an organic solvent in the mixture (water:alcohol). The mechanism of water diffusion in the volume of hydrogels is determined. It is found that the process of diffusion of the solvent molecules into the hydrogel is implemented by Fick's law and abnormal fluid transport.

References

- 1 Yoko N., Rheo T., Katsuyoshi N. *School of Human Science and Environment, University of Hyogo*, 2010, p. 187–191.
- 2 Nurakhmetova Zh.A., Yashkarova M.G., Tatyhanova G.S., Orazzhanova L.K. *Bulletin of Semey State University named after Shakarim*, 2012, 1(57), p. 132–134.
- 3 Mariella D., Pasquale D., Vittorio C., Yoshiaki Y., Hiroshi U., Kanji K. *Department of Chemistry, University «La Sapienza»; Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology*, 2001, 34, p. 1449–1453.
- 4 Desideri P., Crescenzi V., Yuguchi Y., Urakawa H., Kajiwara K. *Macromolecules*, 1999, 32, P. 7109–7115.
- 5 Nurakhmetova Zh.A., Yashkarova M.G., Tatyhanova G.S., Orazzhanova L.K. *Modern problems of biomaterials, nanomaterials, nanomedicine: Materials of the I international scientific-practical conference, Semey*, 2012, p. 113–116.
- 6 Tanaka S., Nishinari K. *Polymer Journal*, 2007, 39, p. 397–403.
- 7 Shinnosuke K., Yoko N., Katsuyoshi N. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102, 4.
- 8 Urakawa H., Kajiwara K. *Technical Evaluation Report Page Compiled by ICF Consulting for the USDA National Organic Program*, 2006.
- 9 Nurakhmetova Zh., Zhumaly A., Tatykhanova G., Yashkarova M., Kudaibergenov S. *Modern problems of science about polymers: The 7th St. Petersburg international conference for young scientists, St.-Petersburg*, 2011, p. 74.