

15. Ramireddy C., Tuzar Z. et al. Styrene-tret-Butyl Methacrylate and Styrene-Methacrylic Acid Block Copolymers: Synthesis and Characterisation // *Macromolecules*. — 1992. — Vol. 25. — P. 2541–2545.
16. Zeng F., Yang M. et al. Synthesis and Characterization of Block Copolymers from 2-Vinylnaphthalene by Anionic Polymerization // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. — 2002. — Vol. 40. — P. 4387–4397.
17. Hirabayashi T., Nishikawa Y., Yokota K. Alternating Copolymerization of 1- and 2-Vinylnaphthalene with Methyl Methacrylate by Using Diethylaluminum Chloride // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. — 1979. — Vol. 17. — P. 3823–3833.
18. Bai F., Chang C. H., Webber S.E. Fluorescence and energy migration in 2-vinylnaphthalene alternating and random copolymers with methyl methacrylate and methacrylic acid // *Macromolecules*. — 1986. — Vol. 19. — № 3. — P. 588–595.
19. Katz D., Relis J. Free-Radical Copolymerization of 9-Vinylnanthracene // *Journal Of Polymer Science: Part A-1*. — 1968. — Vol. 6. — P. 2079–2083.
20. Takeuchi K., Arakawa H. et al. Accelerated free-radical copolymerization of 9-vinylnanthracene with methyl methacrylate using ethylaluminium sesquichloride // *Makromol. Chem., Rapid Commun*. — 1989. — Vol. 10. — P. 645–648.
21. Tiera M.J., De Oliveira V.A. et al. Fluorescence study of the interaction between metal ions and methyl methacrylate-methacrylic acid copolymers in aqueous solutions: thallium (I), calcium (II), and terbium (III) // *Colloid Polym Sci*. — 1998. — Vol. 276. — P. 206–212.
22. Katz D. Polymerization and Copolymerization of 1- and 9-Vinylnanthracenes and 9-Vinylphenanthrene // *Journal Of Polymer Science: Part A*. — 1963. — Vol. 1. — P. 1635–1643.

УДК 546.65+678.744

Определение объемно-фазовых характеристик гидрогелей на основе акриламида и акриловой кислоты с иммобилизованной в матрицу гидрогеля этилендиаминтетрауксусной кислотой

Determination of volume-phase characteristics of hydrogels based on acryl amid and acryl acid with EDTA immobilized in hydrogel matrix

Яшкарова М.Г., Оразжанова Л.К., Кудайбергенов С.Е.

Семипалатинский государственный университет им. Шакарима (E-mail: kafchem@semgu.kz)

Сирек жер элементтері иондарын алуға арналған амфотерлі табиғатты комплексондар түзу мүмкіндігі зерттелген. Радикалды сополимеризация және акриламид (ААМ) және акрил қышқылдары мономерлері қоспасын бір мезгілде тігу барысында гидрогель көлеміне этилендиаминтетраасірке қышқылын қосу арқылы *in situ* жағдайында ААМ-АК/ЭДТА (3:1) гидрогелі синтезі жүргізілді. Гидрогельдердің көлем-фазалық сипаттамалары (гидрогельдердің суда, қышқылда және сілтіде, сол сияқты аралас еріткіште ісіну кинетикасы) анықталған. Гидрогель көлеміне сұйықтықтың диффузиялану механизмі, ААМ-АК/ЭДТА (3:1) гидрогелі көлеміне судың диффузиялануы Фик заңына бағынатындығы көрсетілген.

Possibility of development of amphoteric complexons for extraction of rare-earth elements ions is investigated. It was carried out the *in situ* synthesis of AAm-AA/EDTA (3:1) hydrogel with inclusion of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) into volume of hydrogels during radical copolymerization and simultaneous sewing together of a mix of acrylamide (AAm) and acrylic acid (AA) (3:1) monomers. Volume-phase characteristics of hydrogels (kinetics of swellings of hydrogels in water, acid and alkali, and also in the mixed solvent) are investigated. The mechanism of diffusion of a liquid into volume of hydrogels is revealed. It is shown that water diffusion into volume of AAm-AA/EDTA (3:1) hydrogels is in accordance with Fick's law.

В последние годы перспективным направлением Hi-Tech является создание новых полимерных материалов со специфическими свойствами. Во многом технологические процессы по созданию таких материалов связаны с разработкой новых полимерных композитов, представляющих смеси двух или нескольких полимеров. Такая структура композитов способствует усилению и взаимодополнению индивидуальных свойств макромолекулярных компонентов. Кроме того, появляются новые свойства, не характерные для их составляющих. Это позволяет производителям конструировать новые композиционные полимеры с заданными эксплуатационными характеристиками [1–3].

Оптимальное сочетание индивидуальных и специфических свойств многокомпонентных систем расширяет области их практического использования. Известно применение полимерных гидрогелей в

нефтяной промышленности, сельском хозяйстве, медицине, парфюмерии, электронике и т.д. [4]. Особый интерес представляет получение композиционных сорбентов на основе полимерных гидрогелей для извлечения ионов металлов.

В данной работе исследована возможность создания комплексонов амфотерной природы для извлечения ионов редкоземельных элементов (РЗЭ). С этой целью использовали гидрогель на основе акриламида (ААм) и акриловой кислоты (АК) с иммобилизованной в матрицу гидрогеля этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА). ЭДТА благодаря амфотерной природе, т.е. наличию в структуре как аминных, так и карбоксильных групп, может взаимодействовать с РЗЭ с образованием устойчивых внутримолекулярных соединений.

Экспериментальная часть

Акриламид (ААм), акриловая кислота (АК), N,N-метилден-бис-акриламид (МБАА) — продукты фирмы «Aldrich Chemical Co.» (США) марки «ч» использовали без дополнительной очистки. Двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) является коммерческим продуктом.

Синтез гидрогелей ААм–АК и иммобилизацию ЭДТА в матрицу ААм–АК проводили в условиях *in situ* путем включения ЭДТА в объем гидрогелей в ходе радикальной сополимеризации и одновременного сшивания смеси мономеров ААм и АК (3:1) [5].

Реакционную смесь, состоящую из акриламида (225 мг), водного раствора ЭДТА ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 5 мл), акриловой кислоты (0,75 мл), сшивающего агента — N,N'-метилден-бис-акриламид (МБА) (10 мг) и инициатора — персульфата аммония (ПСА) (10 мг), тщательно перемешивали до полной гомогенизации и продували инертным газом в течение 2–3 минут. В смесь вносили катализатор — N,N,N,N-тетраметилэтилендиамин (ТМЭД) (1 мг) и термостатировали при 60 °С в течение 30 мин. Полученные образцы для удаления остаточных продуктов реакции периодически промывали дистиллированной водой в течение недели.

Равновесную степень набухания (α) гидрогелей (в г/г) определяли гравиметрически измерением массы набухшего и сухого геля и вычисляли согласно формуле

$$\alpha = (m - m_0)/m_0,$$

где m — масса равновесно набухшего полимера, г; m_0 — масса сухого полимера, г. Значение степени набухания определяли как усредненное значение трех параллельных опытов.

Скорость набухания вычисляли согласно [6]:

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

где k — постоянная скорости набухания; n — характеристическая экспонента, описывающая тип проникающего транспортного механизма; t — время адсорбции; M_t — масса водного раствора ЭДТА, адсорбированного за время t ; M_∞ — масса водного раствора ЭДТА, адсорбированного за бесконечное время t_∞ . Константу k рассчитывали из пересечения касательной к кривой зависимости $\ln(M_t/M_\infty)$ от $\ln t$ с осью ординат, константу n — как тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости $\ln(M_t/M_\infty)$ от $\ln t$, при условии, что $M_t/M_\infty < 0,6$.

Результаты и обсуждение

В условиях проведения радикальной сополимеризации *in situ* молекулы ЭДТА оказываются иммобилизованными в матрицу гидрогелей ААм и АК. Иммобилизация осуществляется путем образования ионных контактов с участием звеньев акриловой кислоты пространственной сетки (рис. 1).

Были определены коэффициенты набухания гелей ААм–АК–ЭДТА (концентрация ЭДТА: $C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-1}$ моль/л; $C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-3}$ моль/л) в воде (ЭДТА), 0,1 н. растворе гидроксида натрия, 0,1 н. растворе соляной кислоты и 5 %-ном растворе NH_4OH . Из кривых набухания и зависимости $\ln(m_t/m_\infty)$ от $\ln t$ определены параметры n и k , отражающие механизм диффузии жидкости в объем гелей ААм–АК (3:1 и 2:1 моль/моль), ААм–АК–ЭДТА (концентрация ЭДТА: $C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-1}$ моль/л; $C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-3}$ моль/л). Они составляют для ААм–АК = 2:1 моль/моль при сорбции ЭДТА $n = 0,85$ и $k = 0,037$, ААм–АК = 3:1 моль/моль при сорбции ЭДТА $n = 0,101$ и $k = 1,0 \cdot 10^{-2}$, ААм–АК–ЭДТА ($C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-1}$ моль/л) $n = 0,03$ и $k = 0,499$ (рис. 2, табл.), ААм–АК–ЭДТА ($C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-2}$ моль/л) $n = 0,03$ и $k = 0,501$ (рис. 3, табл.), ААм–АК–ЭДТА ($C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-3}$ моль/л) $n = 0,02$ и $k = 0,532$ (рис. 4, табл.).

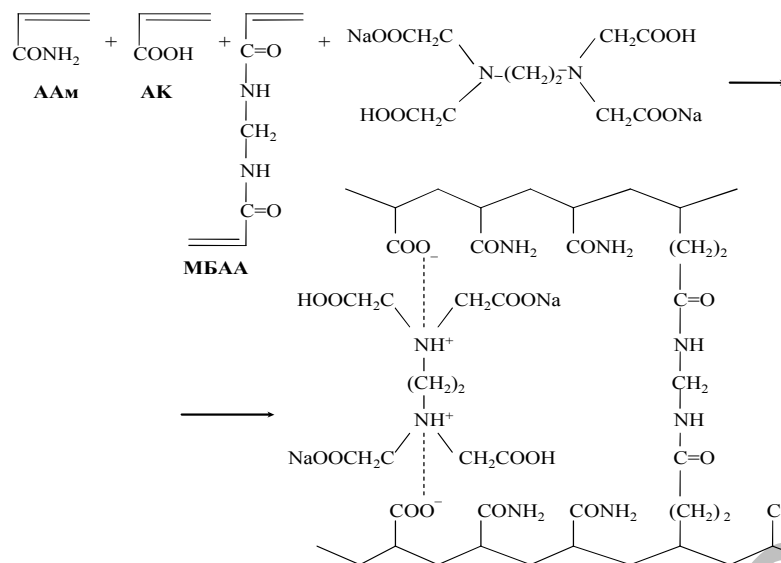


Рис. 1. Иммунизация ЭДТА в объем гидрогеля ААм-АК в условиях полимеризации *in situ*

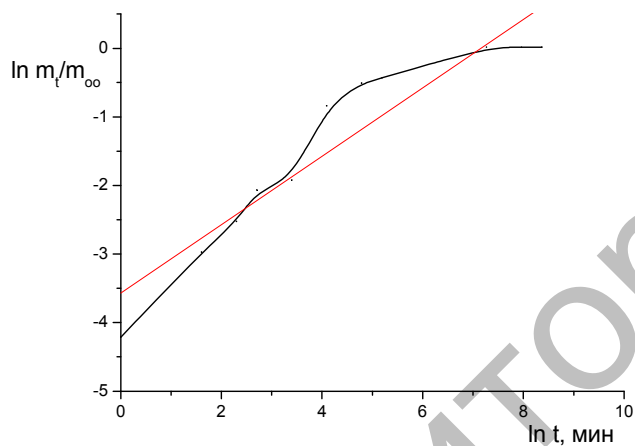


Рис. 2. Механизм диффузии жидкости в объем гидрогеля ПААм-АК-ЭДТА ($C_{EDTA} = 10^{-1}$)

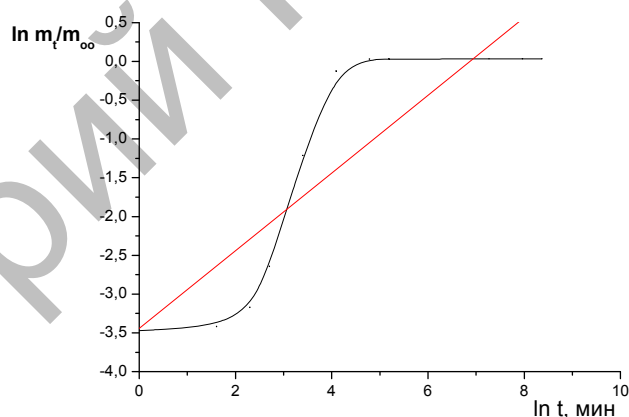


Рис. 3. Механизм диффузии жидкости в объем гидрогеля ПААм-АК-ЭДТА ($C_{EDTA} = 10^{-2}$)

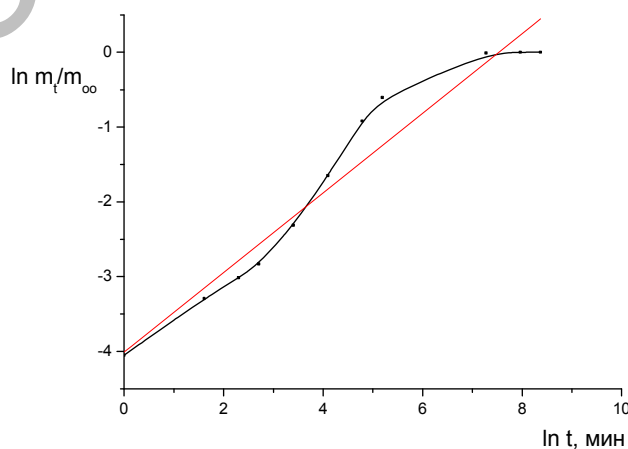


Рис. 4. Механизм диффузии жидкости в объем гидрогеля ПААм-АК-ЭДТА ($C_{EDTA} = 10^{-3}$)

Значения n и k гидрогелей ПААм–АК–ЭДТА с различной концентрацией ЭДТА

Концентрация ЭДТА, моль/л	n	k
10^{-1}	0,02815	0,4988
10^{-2}	0,03198	0,5007
10^{-3}	0,01812	0,5324

При $n = 0,5$ процесс диффузии жидкости внутрь геля подчиняется закону Фика, при $n > 0,5$ происходит аномальный транспорт жидкости, а при $n = 1$ реализуется релаксационно-контролируемый транспорт воды в объем сетки. В нашем случае для образца составом ААм–АК = 2:1 моль/моль $n > 0,5$, что указывает на аномальный транспорт жидкости; в остальных случаях процесс диффузии внутрь геля подчиняется закону Фика.

На рисунке 5 представлена зависимость степени набухания гидрогелей от ионной силы. С ростом ионной силы раствора объемы гидрогелей ААм-АК/ЭДТА постепенно сжимаются. Это связано с экранированием одноименно заряженных звеньев полиэлектролитов низкомолекулярными ионами и подавлением полиэлектролитной аномалии.

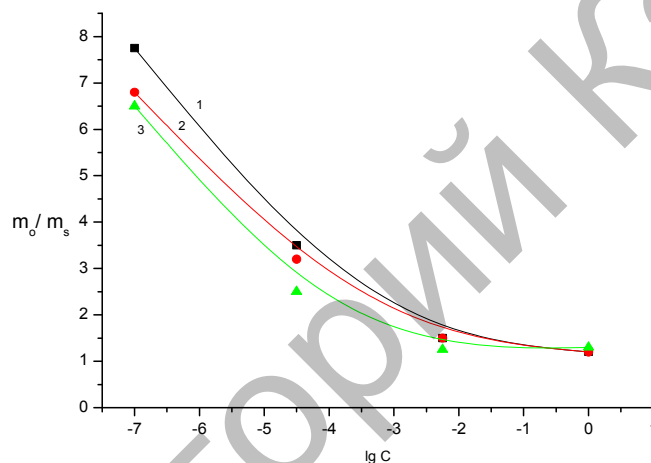


Рис. 5. Зависимость степени набухания гидрогелей ПААм–АК–ЭДТА от ионной силы: 1 — $C_{ЭДТА} = 10^{-1}$ М; 2 — $C_{ЭДТА} = 10^{-2}$ М; 3 — $C_{ЭДТА} = 10^{-3}$ М

Изучено влияние состава смешанного растворителя ($H_2O-C_2H_5OH$) на поведение гидрогелей (рис. 6).

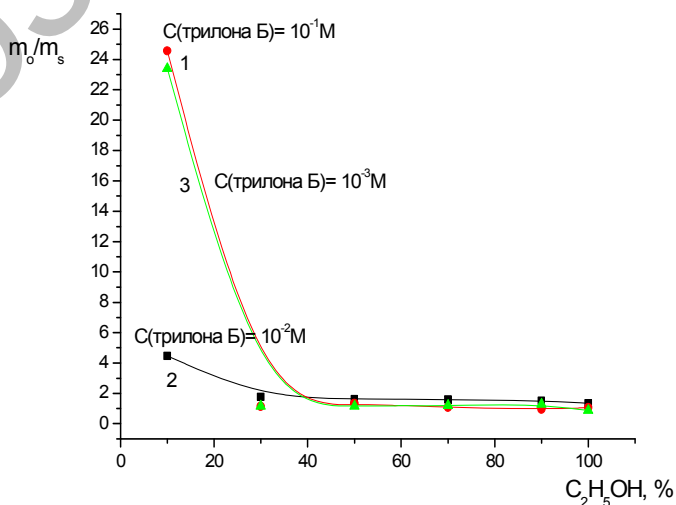


Рис. 6. Влияние состава растворителя на гидрогели ПААм–АК–ЭДТА с разной концентрацией ЭДТА

Как видно из рисунка, в смеси вода–этанол наблюдается постепенное сжатие полимерной сетки, что, вероятно, обусловлено, с одной стороны, постепенным ухудшением термодинамического качества растворителя по отношению к гидрофильным участкам макромолекул, а с другой — конденсацией противоионов с полиионами, иммобилизованными в матрицу гидрогеля, в среде с низкой диэлектрической проницаемостью.

Изучено поведение гидрогелей в 0,1 н. растворах HCl, NaOH и NH₄OH (5 %). Обнаружено, что в кислой среде все гидрогели ААм–АК/ЭДТА коллапсируют, тогда как в щелочной среде набухают по сравнению с исходным объемом. По всей вероятности, такое поведение обусловлено ионизацией карбоксильных групп в растворе 0,1 н. NaOH, 5 %-ного NH₄OH и подавлением ионизации карбоксильных звеньев в 0,1 н. HCl. Степень набухания в 5 %-ном растворе NH₄OH выше, чем в среде 0,1 н. NaOH, хотя в обоих случаях происходит ионизация карбоксильных групп сетки. Это, по-видимому, связано с различием в специфическом связывании противоионов (Na⁺, NH₄⁺) отрицательно заряженной сеткой. Иными словами, гидратированный ион Na⁺ с меньшим радиусом взаимодействует с карбоксилат-ионами сетки сильнее, чем с большим радиусом NH₄⁺.

Таким образом, методом радикальной сополимеризации *in situ* произведена иммобилизация молекул ЭДТА в матрицу гидрогелей ААм и АК. Изучены свойства гидрогелей (кинетика набухания гидрогелей в воде, кислоте и щелочи, а также в смешанном растворителе). Выявлен механизм диффузии жидкости в объем гидрогелей. Показано, что диффузия воды в объем гидрогелей ААм-АК/ЭДТА (3:1) подчиняется закону Фика.

References

1. *Dukjoon Kim, Kinam Park*. Swelling and mechanical properties of superporous hydrogels of poly(acrylamide-co-acrylic acid)/polyethylenimine interpenetrating polymer networks // *Polymer*. — 2004. — Vol. 45. — P. 189–196.
2. *Ogawa Y., Ogawa K., Kokufuta E*. Swelling-shrinking behavior of a polyampholyte gel composed of positively charged networks with immobilized polyanions // *Langmuir*. — 2004. — Vol. 20. — P. 2546–2552.
3. *Mohan Y M., Dickson J. P., Geckeler K.E*. Swelling and diffusion characteristics of novel semi-interpenetrating network hydrogels composed of poly[(acrylamide)-co-(sodium acrylate)] and poly[(vinylsulfonic acid) sodium salt] // *Polym. Intern.* — 2006. — Vol. 56(2). — P. 175–185.
4. *Ibraeva Zh.E., Hahn M. et al*. Swelling behavior and complex formation ability of ternary amphoteric gels based on allylamine derivatives and maleic acid // *Macromol. Mater. Eng.* — 2005. — Vol. 290. — P. 769–777.
5. *Kim B., Flamme K.L., Peppas N.A*. Dynamic swelling behavior of pH-sensitive anionic hydrogels used for protein delivery // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2003. — Vol. 89. — P. 1606–1613.