

УДК 541.132/.132.4

*Т. К. ДЖУМАДИЛОВ¹, Ж. А. АБИЛОВ², Р. Г. КОНДАУРОВ²,
Х. ХИМЕРСЕН¹, М. А. АХЫЛБЕКОВА¹*

**ДИСТАНЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ
В ИНТЕРГЕЛЕВОЙ СИСТЕМЕ ГИДРОГЕЛЬ ПОЛИАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ – ГИДРОГЕЛЬ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА**

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан,

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан.

E-mail: r-kondaurov@mail.ru

Аннотация. Изучено дистанционное взаимодействие между гидрогелями полиакриловой кислоты и поли-2-метил-5-винилпиридина в зависимости от их мольных соотношений в водной среде. В результате дистанционного взаимо-

действия, у обеих гидрогелей образуется высокая плотность заряда без противоионов вдоль межузловых цепей.

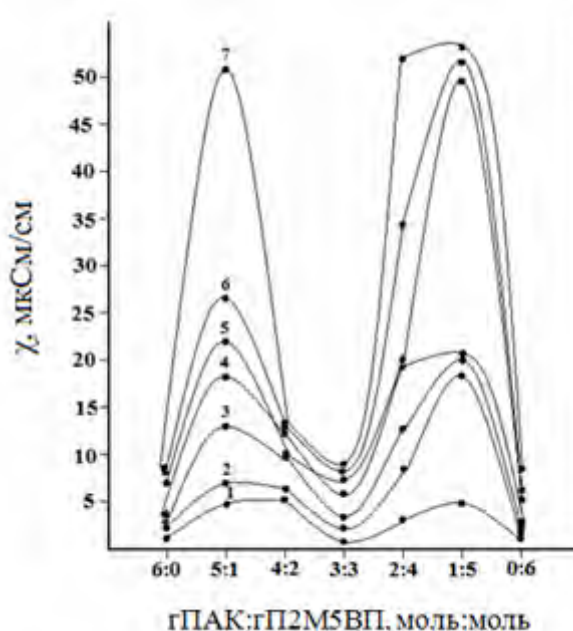
Ключевые слова: интергелевые системы, гидрогели, полиакриловая кислота, поли-2-метил-5-винилпиридин.

Задача, связанная с изучением особенностей взаимодействия двух гидрогелей, возникла давно. Систематические исследования этих взаимодействий показали, что в результате дистанционного взаимодействия двух гидрогелей различной природы происходит значительное изменение их свойств [1-4]. Последующее изучение показало, что при дистанционном взаимодействии гидрогели переходят в более активное состояние в результате взаимной активации [5, 6]. В связи с этим была поставлена задача по изучению электрохимических, конформационных и объемно-гравиметрических свойств интергелевой системы, состоящей из гидрогелей полиакриловой кислоты (гПАК) и поли-2-метил-5-винилпиридина (гП4ВП).

Результаты и обсуждение

Как видно из рисунка 1, электропроводность растворов возрастает со временем для всех соотношений гПАК:гП4ВП.

Высокие значения электропроводности в точке максимума указывают на высокие концентрации носителей зарядов. В данном случае это могут быть ионы H^+ в водной среде, концентрация которых зависит, в первую очередь,



1 – 0 мин; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 120; 6 – 240; 7 – 360 мин.

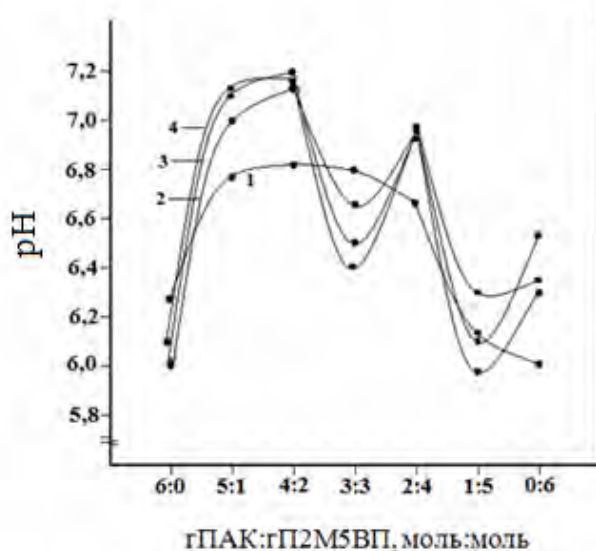
Рисунок 1 – Зависимость удельной электропроводности водных растворов от мольного соотношения гПАК-гП2М5ВП во времени

от степени диссоциации карбоксильных групп. Однако, в системе присутствует полиоснование гидрогель поли-2-метил-5-винилпиридина, которое может легко присоединить H^+ ионы и переходит в заряженное состояние. Этот процесс должен привести к снижению концентрации ионизованных частиц в растворе.

Появления максимума электропроводности при соотношении гидрогелей 5:1 можно объяснить низкой концентрацией гетероатомов азота в растворе, так как концентрация полиоснования намного меньше концентрации поликислоты. Снижение электропроводности с ростом содержания винилпиридина может быть объяснено увеличением количества гетероатомов азота, ассоциирующихся с протоном. При эквимольном соотношении гПАК : гП2М5ВП электропроводность достигает минимума, что обусловлено доминированием процесса ассоциации протона над процессом диссоциации карбоксильных групп.

С увеличением мольного соотношения полиоснования следовало бы ожидать существенного снижения электропроводности за счет связывания отщепленных протонов атомами азота винилпиридина. Однако этого не происходит, что свидетельствует о преобладании процесса отщепления над связыванием из-за сложной конформации поливинилпиридина.

Зависимость изменения концентрации ионов водорода от мольного соотношения гидрогелей во времени представлена на рисунке 2. При соотношениях гПАК-гП2М5ВП 4:2 и 2:4 наблюдается увеличение рН растворов. При соотношении гидрогелей 3:3 и 1:5 содержание H^+ ионов становится максимальным.



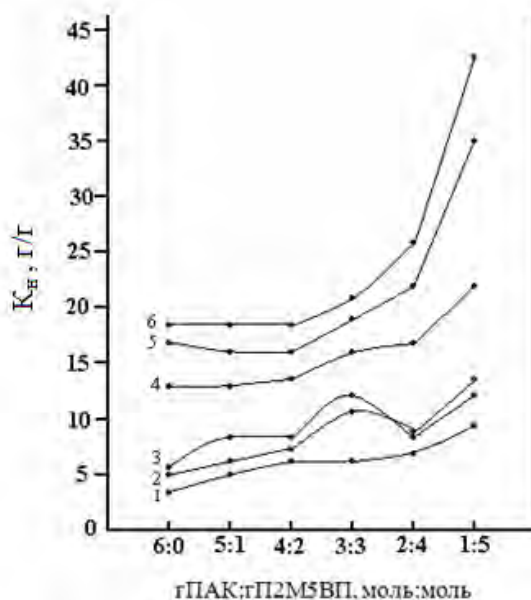
1 – 0 мин; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60 мин.

Рисунок 2 – Зависимость рН водных растворов от мольного соотношения гПАК-гП2М5ВП во времени

Высокие значения рН при соотношениях гПАК-гП2М5ВП 4:2 и 2:4 указывают на то, что в растворе преобладает гидроксил – ионы. Это возможно в случае протекания реакции, при которой в раствор выделяются гидроксильные анионы (взаимодействие атома азота с молекулой воды), параллельно с ней протекает другая реакция, в результате чего свободный протон связывается с пиридиновым кольцом и концентрация положительно заряженных ионов в растворе резко снижается.

При соотношениях 3:3 и 1:5 мы наблюдаем высокие концентрации H^+ ионов. Это вероятно обусловлено тем, что гидроксильные ионы нейтрализуются протонами и из-за более умеренной степени диссоциации карбоксильных групп в растворе сохраняется высокая концентрация положительных ионов.

На рисунке 3 представлена зависимость коэффициента набухания гидрогеля полиакриловой кислоты в присутствии гидрогеля поли-2-метил-5-винил-пиридина.



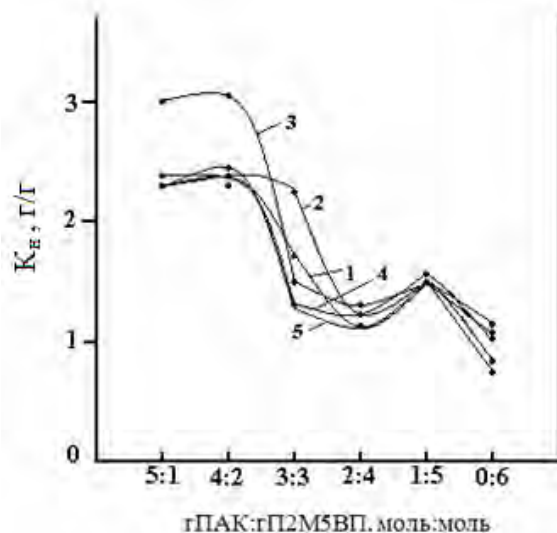
1 – 0 мин; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 120; 6 – 240 мин.

Рисунок 3 – Зависимость коэффициента набухания (K_n) гидрогеля полиакриловой кислоты в присутствии гидрогеля поли-2-метил-5-винилпиридина от мольных соотношений гПАК-гП2М5ВП во времени

Известно, что степень набухания гидрогеля пропорциональна плотности зарядов вдоль межзловых цепей. Как видно из рисунка, с увеличением времени нахождения полимерной сетки в растворе растет коэффициент набухания (K_n). Рост содержания основного гидрогеля в растворе также приводит к увеличению набухания. Причем с ростом времени набухание при соотношении 2:4 и 1:5 (гПАК:гП2М5ВП) резко возрастает. Эти резуль-

таты свидетельствуют о том, что плотность зарядов вдоль межузловых цепей пропорционально растет с увеличением содержания полиоснования гидрогеля в растворе.

Рисунок 4 представляет собой зависимость коэффициента набухания гидрогеля поли-2-метил-5-винилпиридина от соотношения гПАК:гП2М5ВП во времени. При набухании в течение 20 мин коэффициент набухания полиоснования растет пропорционально содержанию полиакриловой кислоты в водной среде. Рост набухания основного гидрогеля в данном случае обусловлен образованием $\equiv\text{NH}^+$ групп. Дальнейшее увеличение времени набухания приводит к появлению области минимума при соотношении соотношений гПАК:гП2М5ВП=6:0. Максимальное набухание поливинилпиридина наблюдается при соотношении гПАК:гП2М5ВП = 4:2.



1 – 0 мин; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 120 мин.

Рисунок 4 – Зависимость коэффициента набухания (K_n) гидрогеля поли-2-метил-5-винилпиридина в присутствия гидрогеля полиакриловой кислоты от мольных соотношений гПАК-гП2М5ВП во времени

Разворачивание межузловых звеньев и изменение локальной конформации обусловлено ростом плотности заряда вдоль цепи, которое приводит к разрушению внутримолекулярных связей.

Выводы:

1. Используемые для исследования интергелевых систем физико-химические методы указывают на наличие дистанционного взаимодействия между гидрогелями гПАК и гП2М5ВП.

2. В результате дистанционного взаимодействия происходит дополнительная активация гидрогелей, заключающаяся в том, что межузловые цепи приобретают дополнительный заряд без противоионов.

3. Дистанционное взаимодействие приводит к конформационному изменению межузловых цепей у обоих гидрогелей, что приводит к их дополнительному набуханию.

4. При определенных соотношениях гПАК:гП2М5ВП у гидрогеля гП2М5ВП обнаружена область образования внутримолекулярных связей, приводящая к сворачиванию полимерных сеток.

Литература

- [1] Джумадилов Т.К. Бектуров Е.А. // Новые подходы к изучению эффекта дистанционного взаимодействия гидрогелей. – Изв. НАН РК. – 2009. – №1. – С. 86-87.
- [2] Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А., Корганбаева Ж.К. Дистанционный эффект в полимерных системах // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2010. – №3(59). – С. 108-110.
- [3] Джумадилов Т.К. Эффект дистанционного взаимодействия полимерных гидрогелей в инновационной технологии // Промышленность Казахстана. – 2011. – №2. – С. 70-72.
- [4] Jumadilov T., Shaltykova D., Suleimenov I. Anomalous ion exchange phenomenon // Austrian-slovenian polymer meeting, ASPM 2013. – Slovenia, 3-5apr. 2013. – Abstr. S5. – P. 51.
- [5] Ержет Б., Джумадилов Т.К., Корганбаева Ж.К. Электрохимические и объемно-гравиметрические свойства интергелевой системы на основе гидрогелей полиакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина // Bulletin d'EUROTALENT-FIDJIP, 2013. – Vol. 5. – P. 41-45.
- [6] Алимбекова Б.Т., Джумадилов Т.К., Корганбаева Ж.К., Ержан Б., Ержет Б. «Некоторые особенности взаимодействия полимерных гидрогелей с низкомолекулярными солями» // Bulletin d'EUROTALENT-FIDJIP, 2013. – Vol. 5. – P. 28-32.

Резюме

Т. Қ. Жұмаділов, Ж. А. Әбілов, Р. Г. Кондауров, Х. Химерсен, М. А. Ақылбекова

ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛ ЖӘНЕ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИН ИНТЕРГЕЛДІК ЖҮЙЕЛЕРСІНДЕ ГИДРОГЕЛДЕРДІҢ ӨЗАРА ҚАШЫҚТЫҚТА БАЙЛАНЫСЫ

Қатынасы 5:1 және 1:5 (гПАК:гП2М5ВП) болатын интергелдік жүйелердің сулы ортада электроткізгіштік максималды мәнге ие болатыны анықталды. Ішіндегі бір гидрогелдің салмағын артқан сайын ерітіндіде гидрогелдердің ісінуі екінші компоненттің концентрациясына пропорционалды екенін байқауға болады, яғни бұл дегеніміз өзара белсенденуін көрсетеді. Поли-2-метил-5-винилпиридин гидрогелінің белгілі қатынаста катионды гидрогелі төменгі ісіну коэффициентін көрсететіні байқалды, соның нәтижесінде полинегіздік катарлардың арасында молекулалық байланыс түзіледі.

Тірек сөздер: интергелді жүйелер, гидрогель, полиакрил қышқылы, поли-2-метил-5-винилпиридин.

Summary

T. K. Jumadilov, Zh. A. Abilov, R. G. Kondaurov, H. Himersen, M. A. Akhylbekova

POLYACRYLIC ACID AND POLY-2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE HYDROGELS REMOTE INTERACTION IN INTERGEL SYSTEM

It is established, that at ratios 5:1 and 1:5 (gPAA:gP2M5VP) intergel system in an aqueous medium has maximum values of specific electric conductivity. With increase of one hydrogel share in solution, there is swelling increase proportionally to second component concentration, what indicates to hydrogels mutual activation. For poly-2-methyl-5-vinylpyridine hydrogel an area, in which cationic hydrogel has low values of swelling coefficient, is found. It occurs due to formation of intramolecular bonds between inter-node links of polybasis.

Key words: intergel systems, hydrogels, polyacrylic acid, poly-2-methyl-5-vinyl-pyridine.