

Film materials based on copolymers of vinyl ether of ethylene glycol and N-isopropylacrylamide with polyacrylic acid were obtained and their were physics and chemical properties investigated in this development for the first time

УДК 541.64

**ПОЛИАМФОЛИТНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА
МОНОЭТАНОЛАМИНА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА
В ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ РЕАКЦИЯХ**

Жатканбаев Е.Е., Жатканбаева Ж.К.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби

В статье рассмотрены синтезированные под действием γ -излучения сшитые полиамфолитные сополимеры на основе винилового эфира моноэтанолamina и малеинового ангидрида. Исследованы реакции комплексообразования полиамфолитного гидрогеля с линейными полимерами анионного и катионного типа. Рассмотрено набухающее поведение синтезированных гидрогелей и их комплексов в зависимости от pH, ионной силы и температуры окружающей среды.

Настоящая работа посвящена изучению реакций с участием нового полиамфолита сшитой структуры на основе сополимера винилового эфира моноэтанолamina и малеинового ангидрида (ВЭМЭА-МА) с линейными полимерами катионного - поливиниловый эфир моноэтанолamina (ПВЭМЭА) и анионного типа - полиакриловая кислота (ПАК).

Данные по синтезу объектов и их идентификации были представлены ранее в работе [1]. В таблице 1 приведены различные составы синтезированных сшитых сополимеров ВЭМЭА-МА, однако для исследования интерполимерных реакций использовали образцы состава ВЭМЭА : МА = 53,0:47,0 мол. %.

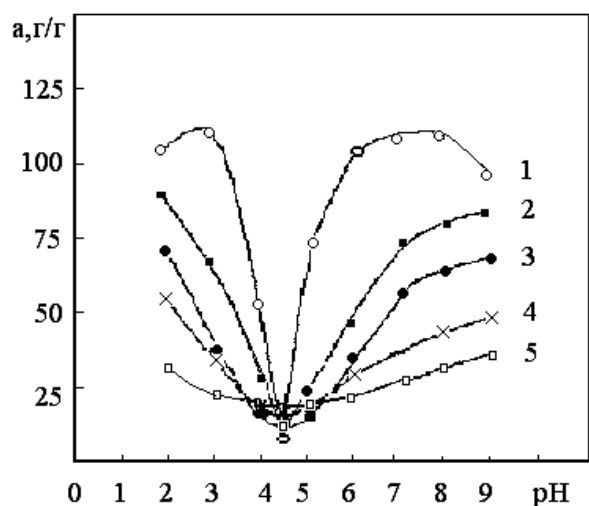
Таблица 1 - Состав сшитых сополимеров ВЭМЭА-МА, D=12,9кГр. Концентрация сшивающего агента [СА] = 4 мол. %

Состав мономерной смеси		Состав сополимера, мол. %	
ВЭМЭА	МА	ВЭМЭА	МА
80,0	20,0	51,7	48,3
85,0	15,0	53,0	47,0
90,0	10,0	53,8	46,2
95,0	5,0	53,9	46,1

Для изучения интерполиэлектролитных реакций сополимера ВЭМЭА - МА с ПВЭМЭА и ПАК использовали образцы слабосшитых гидрогелей в форме таблеток (высота 10 мм, диаметр 5 мм), которые предварительно, в зависимости от условий проведения эксперимента, выдерживали в буферных растворах с заданным значением pH. После установления равновесной степени набухания, образец помещали в аналогичный буферный раствор линейного полиэлектролита с pH, равным исходному. Кинетику процесса

комплексообразования изучали по изменению объема сшитого образца в растворе линейного полиэлектролита во времени. За изменением объема образца наблюдали при помощи катетометра и оценивали по набухающему отношению V/V_0 , где V и V_0 - объемы образцов при синтезе и в состоянии равновесного набухания.

Сополимеры, содержащие функциональные группы кислотного и основного характера, так называемые полиамфолиты, проявляют свойства поликислот и полиоснований. Значение рН, при котором средний заряд макромолекулы равен нулю, соответствует изоэлектрической точке (ИЭТ). В этой связи нами было исследовано поведение ранее синтезированного нового полиамфолитного гидрогеля сополимера ВЭМЭА-МА в широком интервале значений рН (рисунок 1).



Сополимер ВЭМЭА : МА = 53,0:47,0;
 Доза облучения $D = 12,96$ кГр,
 $T = 293$ К;
 Концентрация сшивающего агента
 $[CA] = 4$ мол. %

1- $\mu = 0$; 2 - $\mu = 0,005$ М КСl; 3- $\mu = 0,01$ М КСl; 4 - $\mu = 0,1$ М КСl; 5- $\mu = 1$ М КСl

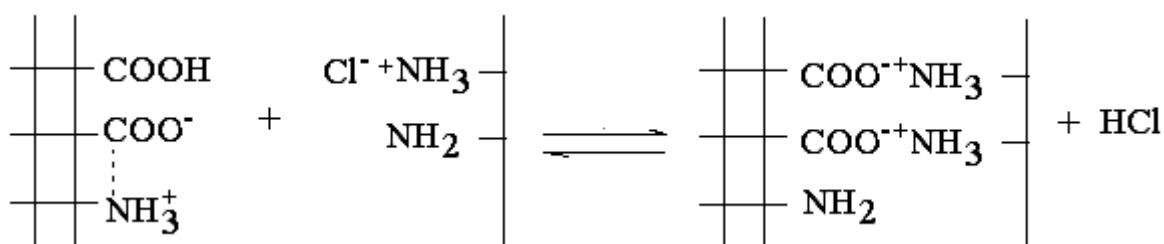
Рисунок 1 - Зависимость степени набухания α гидрогелей ВЭМЭА-МА от рН среды при различных ионных силах

В работе было исследовано равновесное набухание гидрогелей сополимеров ВЭМЭА-МА при различных ионных силах в зависимости от рН окружающего раствора (КСl). Из полученных результатов, представленных на рисунке 1 видно, что зависимость равновесной степени набухания от рН имеет экстремальный характер с минимумом в изоэлектрической точке ($pH=4,5$), в которой, как известно, макромолекулы полиамфолитов имеют наиболее компактную конформацию. При переходе в область кислых и щелочных рН по отношению к ИЭТ макромолекулы приобретают избыточный положительный или отрицательный заряд, в связи, с чем наблюдается рост степени набухания (α). Последующее некоторое снижение величин α обусловлено эффектом подавления полиэлектролитного набухания из-за повышения ионной силы. Вид кривых зависимости $\alpha = f(pH)$ меняется в присутствии низкомолекулярной соли: с ростом ионной силы α уменьшается, но в области рН близких к ИЭТ значения α остаются выше по сравнению с условиями, когда $\mu \rightarrow 0$. Последнее обусловлено ослаблением взаимодействия противоположно заряженных звеньев макромолекул в присутствии соли, что укладывается в рамки представлений, развитых А.Р. Хохловым [2].

Для полученных полиамфолитных гидрогелей ВЭМЭА-МА исследованы интерполимерные реакции с линейными полиэлектролитами – с анионной ПАК и с катионным ПВЭМЭА при различных значениях рН. Равновесно набухшие образцы гидрогелей из буферных растворов с $pH=2,2, 8,0$ и $4,5$ переносили в растворы ПАК или ПВЭМЭА с концентрациями 0.01 моль/л и с помощью катетометра наблюдали за изменением их объема. Полученные данные представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка, объем образцов полиамфолитного геля в растворах линейных полиэлектролитов заметно уменьшается в изоэлектрической точке, кислых и щелочных средах, что свидетельствует о протекании интерполимерных реакций с образованием соответствующих

сеткой, преодолевая электростатическое отталкивание одноименно заряженных $(-\text{NH}_3^+)$ -групп сетки, то есть слабая поликислота сетки вытесняет более сильную из ее соли $(-\text{NH}_3^+\text{Cl})$ с линейными ПВЭМЭА.

Выше на рисунке 1 было показано, что в ИЭТ равновесное набухание полиамфолитных сеток ВЭМЭА-МА имеет минимальное значение. Как следует из рисунка 2, в изоэлектрической точке комплексообразование с линейным полимером также сопровождается дополнительным сжатием сетки, но изменение объема меньше, чем в кислых и щелочных средах. Следует отметить, что в изоэлектрической точке определенная часть карбоксильных групп полиамфолита находится в неионизированном состоянии. Известно [3;4], что линейный полиэлектролит при формировании ПЭК обладает большей "комплексообразующей" способностью по сравнению с сетчатым аналогом. В соответствии с этим в ИЭТ аминокислоты ПВЭМЭА, очевидно, доминируют в конкуренции при образовании полиэлектролитного комплекса с аналогичными группами в полимерной сетке. Кроме того, возможно взаимодействие ПВЭМЭА с неионизированными карбоксильными группами сетки, что в конечном итоге приводит к ее контракции, согласно следующей схеме:



При взаимодействии полианиона, т.е. полиакриловой кислоты с сеткой полиамфолитного сополимера ВЭМЭА-МА в кислой среде ($\text{pH}=2,2$) слабая поликислота вытесняет сильную низкомолекулярную кислоту из ее соли с аминами (рисунок 2,б). В щелочной среде при образовании комплекса аминокислоты сетки вытесняют более сильное низкомолекулярное основание из соли с полиакриловой кислотой. В изоэлектрической точке полианион - ПАК конкурирует с карбоксильными группами сшитого полиамфолита при формировании полиэлектролитного комплекса с участием аминокислот, что приводит к ее сжатию.

В работе была исследована температурная зависимость набухающего поведения сеток ВЭМЭА-МА и их интерполимерных комплексов с ПАК и ПВЭМЭА при различных значениях pH .

Как видно из рисунка 3, при $\text{pH} = 8$ и $\text{pH} = 2,2$ вдали от изоэлектрической точки, при которых полиамфолит находится в катионной или анионной форме, с повышением температуры наблюдается набухание геля, что обусловлено увеличением вклада ионной составляющей в общее давление набухания. При $\text{pH}=4,5$ эта зависимость имеет нетривиальный характер с минимумом при температуре 338 К. Учитывая, что в изоэлектрической точке общий заряд макромолекулы близок нулю, причиной наблюдаемого сжатия гидрогеля с температурой, по-видимому, является увеличение гидрофобных взаимодействий. Некоторое повышение степени набухания при температуре выше 338К возможно связано с дополнительной диссоциацией карбоксильных групп сетки.

На рисунке 4 представлены данные по изучению температурной зависимости набухающего отношения полиэлектролитных комплексов ВЭМЭА-МА / ПАК и ВЭМЭА-МА / ПВЭМЭА при различных значениях pH .

Как видно из рисунка 4, полиэлектролитные комплексы на основе сшитых сополимеров ВЭМЭА-МА, ПВЭМЭА и ПАК не проявляют чувствительность к изменению температуры.

Таким образом, новый сетчатый полиамфолит обладает термочувствительностью и способностью к комплексообразованию с анионными и катионными полимерами. С повышением температуры наблюдается набухание полиамфолитного геля в среде с $\text{pH} = 8$ и $2,2$ из-за увеличения вклада ионной составляющей в общее давление набухания. В изоэлектрической точке ($\text{pH}=4,5$) при температуре 338 К кривая зависимости набухающего

объема от температуры имеет минимум. Причиной наблюдаемого сжатия гидрогеля является увеличение гидрофобных взаимодействий. Однако полиэлектролитные комплексы на основе сшитых сополимеров ВЭМЭА-МА, ПВЭМЭА и ПАК не проявляют чувствительность к изменению температуры.

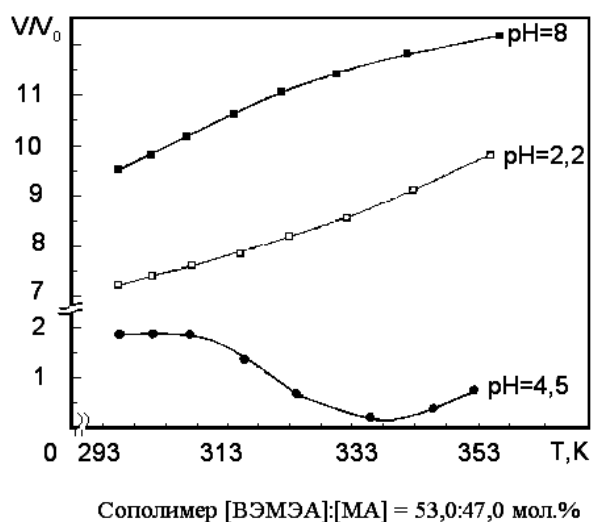


Рисунок 3 - Влияние температуры на набухающее поведение гидрогеля сополимера ВЭМЭА-МА при различных значениях pH

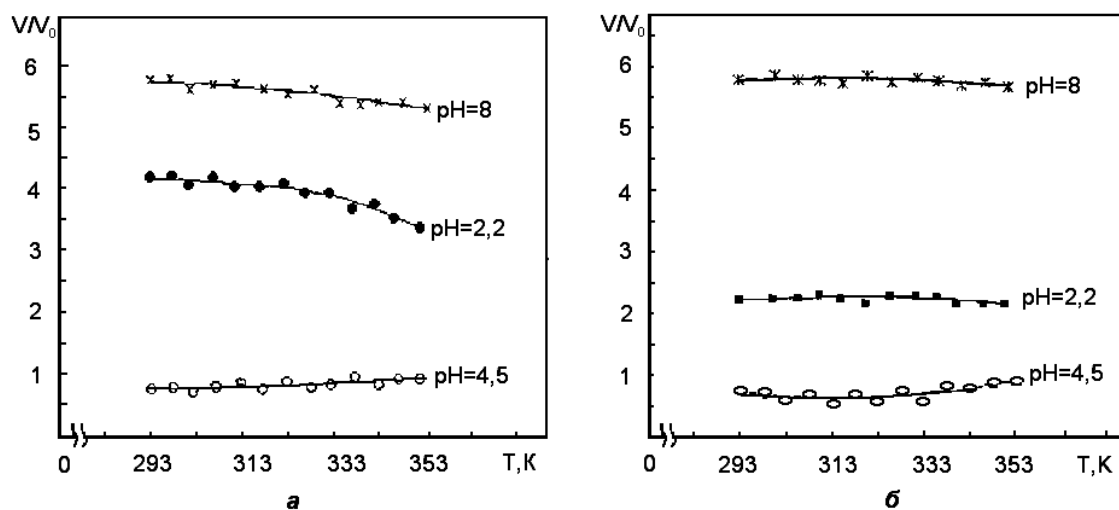


Рисунок 4 - Температурная зависимость набухающего отношения полиэлектролитных комплексов ВЭМЭА-МА / ПАК (а) и ВЭМЭА-МА / ПВЭМЭА (б) при различных значениях pH

Литература

1. Шайхутдинов Е.М., Жатканбаев Е.Е., Нуркеева З.С., Ушанов В.Ж. Новые полимерные гидрогели винилового эфира моноэтаноламина и малеинового ангидрида. – Proceedings of the 5th International Symposium of Scientists of Turkic Languages Countries on Polymers and Polymer Composites, -Almaty, 1999. - С.201-205
2. Василевская В.В., Хохлов А.Р. О влиянии низкомолекулярной соли на коллапс заряженных полимерных сеток // Высокомолек. соед.-1986.- Т.А 28.- № 2.- С. 316-320.
3. Новоскольцева О.А., Крупенина Т.В., Сульянов С.Н., Бельченко Н.Н., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Реакции замещения, протекающие в трехкомпонентных системах сетчатый полианион -линейный поликатион - анионное ПАВ // Высокомолек. соед.- 1997.- Т.39. А, №7.-С.1146-1151.

4. Коробко Т.А., Изумрудов В.А., Зезин А.Б. Конкурентные взаимодействия в растворах разноименно заряженных полиэлектролитов и анионных ПАВ //Высокомолек, соед.- 1993.- Т.35, №1.- С. 87-92.

5. Кабанов В.А. Физико-химические основы и перспективы применения растворимых интерполиэлектролитных комплексов (обзор) // Высокомолек. соед. - 1994.- Т. 36, № 2.- С. 183-197.

6. Чупятов А.М., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Кинетика реакции между противоположно заряженными линейными и сетчатыми полиэлектролитами // Высокомолек. соед.- 1994.-Т. 36, № 2.- С. 212-217.

ИНТЕРПОЛИМЕРЛІК РЕАКЦИЯЛАРДАҒЫ МОНОЭТАНОЛАМИННЫҢ ВИНИЛ ЭФИРЫ МЕН МАЛЕИН АНГИДРИДІНІҢ НЕГІЗІНДЕГІ ПОЛИАМФОЛИТТІ ГИДРОГЕЛЬДЕРІ

Жатқанбаев Е.Е., Жатқанбаева Ж.Қ.

Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті

Мақалада алғаш рет моноэтаноламинның винил эфирі мен малеин ангидридінiң негiзiнде γ -саулелендiрумен тiгiлген полиамфолиттi сополимерлер қарастырылған. Полиамфолиттi гидрогельдiң сызықты анионды және катионды полимерлермен комплекстүзу реакциялары зерттелген. рН, иондық күш және қоршаған ерiтiндiнiң температурасына тәуелдi синтезделген гидрогельдердiң және олардың комплекстерiнiң iсiну қабiлетi зерттелген.

POLYAMPHOLITIC HYDROGELS ON THE BASIS OF A VINYL ETHER MONOETHANOLAMINE AND MALEIC ANHYDRIDE IN INTERPOLYMER REACTIONS

Zhatkanbaev E.E., Zhatkanbaeva Z.K.

Al-Farabi Kazakh national university

In article are considered synthesized under the influence of γ -radiation sewed polyampholytic copolymers on the basis of a vinyl ether monoethanolamine and maleic anhydride. Complex formation reactions polyampholytic hydrogel with linear polymers anionic and cationic type are investigated. The bulking up behavior of the synthesized hydrogel

УДК 541.128

MnCeLaBaSr/(γ + θ)Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРЫНА АДСОРБЦИЯЛАНҒАН ОТТЕГІНІҢ ТЕРМОДЕСОРБЦИЯСЫ

З.Т. Жексенбаева, К. Досымов, Е. Шайзадаұлы

Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты

Мақалада температуралы-бағдарламаланған десорбция (ТБД) әдісімен MnCeLaBaSr/(γ + θ)Al₂O₃ катализаторының оттегі бойынша адсорбциялық қасиеттері зерттелді. Катализаторда, әлсіз байланысқан оттегі (O₂⁻, O⁻) түрінде аралас оксидтердің