

- 2 Кузнецов Е.В., Дивгун С.М., Бударина А.А., Авакумова Н.И., Куренков В.Ф. // Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1977. – 256 с.
- 3 Бейсебеков М.Қ., Әбілов Ж.Ә. Дәрілік заттардың полимерлік туындылары. - Алматы, 2004. – 22-25 бб.
- 4 Лозинский В.И., Дамшкalin Л.Г., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. Изучение криоструктурирования полимерных систем // Коллоид. журнал. – 2008. – Т 70, № 2. – С. 212-222.
- 5 Лозинский В.И., Дамшкalin Л.Г., Шаскольский Б.Л., Бабушкина Т.А., Курочкин И.Н., Курочкин И.И.// Коллоидный журнал. – 2007. – Т 69, № 6 – С. 798-816.
- 6 Құдайбергенова Б.М. Өздігінен құрылым түзгіш органикалық және бейорганикалық полимерлер негізінде биолгиялық белсенді қосылыстарды тасымалдаушы жаңа композициялық материалдар алу және зерттеу: дис... док (PhD). хим. наук. –Алматы: КазНУ, 2008 – 150 б.
- 7 Цагарейшвили, Г.Б., Башура, Г.С. Консистентные свойства мягких лекарственных средств и методы их измерения. – Тбилиси: Мецниереба, 1969. – 963 с.

Б.М. Құдайбергенова, Ш.Н. Жумағалиева, М.К. Бейсебеков, Ж.А. Абилов
Исследование свойств криогелей на основе поливинилового спирта

Получены криогели на основе поливинилового спирта и исследованы их свойства. Показано, что с увеличением содержания ПВС наблюдается повышение степени набухания и пористости полученных образцов.

Ключевые слова: криогели, поливиниловый спирт, кинетика набухания, степень набухания, пористость.

B.M. Kudaibergenova, Sh.N. Zhumagaliyeva, M.K. Beisebekov, Zh.A. Abilov
Investigation of properties of cryogels on basis of polyvinyl alcohol

The cryogels on the basis of polyvinyl alcohol were obtained and their properties have been investigated. It was shown that PVA contents result to increase of swelling degree and porosity of obtained cryogels.

Keywords: cryogels, polyvinyl alcohol, swelling degree, swelling kinetics, porosity.

УДК 541.64:546.56

¹ Г.У.Тулегенова, К.Б.Мусабеков, А.О.Адилбекова

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

¹Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата, Казахстан, г. Кызылорда

Исследование взаимодействия метацида с карбоксилсодержащими соединениями

Исследование взаимодействия метацида (МЦ) с карбоксилсодержащими соединениями методами вискозиметрического, спектрофотометрического титрований и электрофореза показало образование интерполимерного комплекса (ИПК) нестехиометричного состава. Установлено, что этот процесс сопровождается существенными изменениями конформации и электростатической свободной энергии реагирующих полиэлектролитов.

Ключевые слова: метацид, карбоксилсодержащие соединения, интерполимерный комплекс, приведенная вязкость, электрокинетический потенциал.

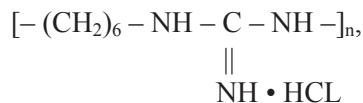
Особую актуальность приобретают исследования процессов формирования, структуры, стабильности и функциональных возможностей интерполимерных комплексов, обусловленных структурной организацией макромолекул [1]. При этом важное значение имеет знание конформационных, электрохимических и поверхностно-активных свойств ИПК.

В данной работе изучено взаимодействие катионного полимера – полигексаметиленгуанидингидрохлорида (метацида-МЦ) с карбоксилсодержащими полиэлектролитами – унифлоком (УФ) и натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ).

Знание особенностей взаимодействия МЦ с указанными выше полиэлектролитами важно для создания модифицированных форм МЦ, обладающих физиологическим действием, а также для понимания взаимосвязи конформационного состояния и физиологических свойств ИПК.

Экспериментальная часть

В работе в качестве объектов исследования использовали следующие полимеры: полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (метацид)



имеющий молекулярную массу $1,7 \cdot 10^3$, производства Покровского завода биопрепаратов (РФ) без дополнительной очистки. В качестве водорастворимых полимеров использовались: унифлок (с молекулярной массой $3,3 \cdot 10^5$) - продукт, омыления полиакрилонитрила при температуре 313-338 К (завод "Навои-азот" Республика Узбекистан), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OCH}_2\text{COONa})_x]_n$, с молекулярной массой $2,4 \cdot 10^5$ производственного объединения "Карбокам" г. Краснокамск (РФ).

Известно, что полиэлектролитные комплексы можно получить при смешении водных растворов противоположно заряженных полиэлектролитов [2,3]. Свойства и стехиометрия ИПК зависят от условий взаимодействия, концентрации, природы функциональных ионных групп в полимерах. В работе использованы водные растворы полиэлектролитов с концентрацией 0,01-0,05 М. Взаимодействие указанных полиэлектролитов в водной среде изучали методами вискозиметрического, спектрофотометрического титрований и электрофореза. Вязкость растворов определяли с использованием вискозиметра Убеллоде с висязим уровнем (время истечения растворителя – воды ≈ 98 сек). Оптическую плотность растворов определяли на спектрофотометре СФ-46. Электрофоретическую подвижность комплекса в растворах измеряли методом подвижных границ с помощью видоизмененного прибора Фодиман. Все опыты проводились при термостатировании (25°) с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждения

О характере взаимодействия МЦ с УФ судили на основании изменения конформационных, оптических и электрохимических свойств их ИПК.

На рисунке 1 представлены изменения приведенной вязкости водных растворов МЦ при титровании растворами УФ. Из рисунка видно, что титрование низкомолекулярного компонента высокомолекулярным приводит к заметному росту вязкости раствора. Пятикратное увеличение концентрации МЦ не приводит к изменению характера этой кривой (рисунок 1, кривая 2).

Практически постоянные значения $\eta_{\text{пр}}$ вплоть до значения $n \sim 0,07-0,08$ может быть объяснено образованием (до полного расходования МЦ) ИПК МЦ с УФ. Дальнейший рост $\eta_{\text{пр}}$ в области $n > 0,08$, вероятно, связан появлением в растворе свободных макромолекул УФ.

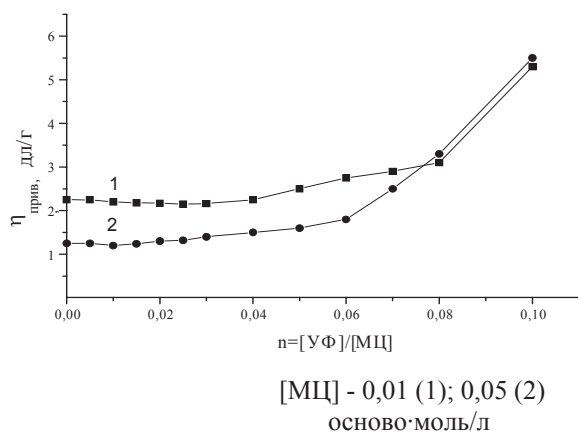


Рисунок 1 - Зависимость приведенной вязкости растворов от относительной концентрации УФ

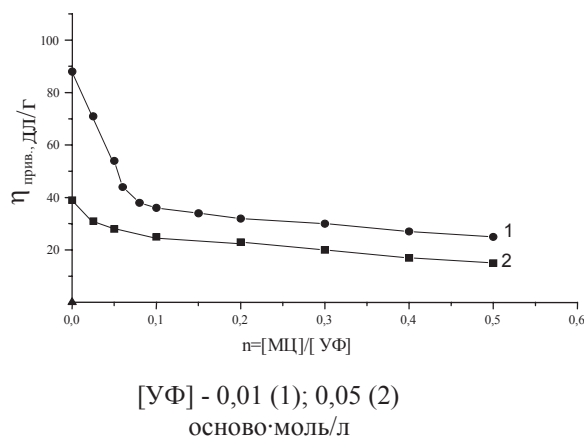
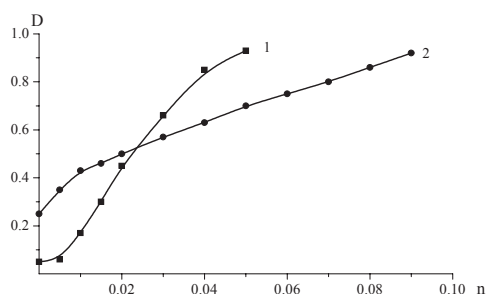


Рисунок 2 - Зависимость приведенной вязкости растворов от относительной концентрации МЦ

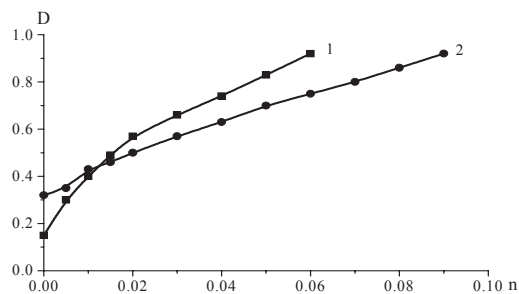
Иначе обстоит дело при обратном титровании – при титровании УФ раствором МЦ. В этом случае с ростом относительной концентрации (n) титранта МЦ, наблюдается существенное снижение $\eta_{\text{пр}}$. С разбавлением исходной концентрации УФ этот эффект усиливается (рисунок 2, кривая 1). Следует отметить, что и в этом случае изменения $\eta_{\text{пр}}$ происходит вплоть до $n \sim 0,08$.

Таким образом, при прямом и обратном титрованиях в системе МЦ-УФ образуются комплекс состава $[\text{МЦ}] : [\text{УФ}] \approx 1 : 10$. Это позволяет заключить, что комплекс МЦ с УФ представляет собой нестехиометричное образование, в котором МЦ (блокирующий полимер) распределен статистически вдоль полимерных цепей более длинных макромолекул УФ – так называемого лиофилизующего полимера. Наблюдаемое явление может быть объяснено различным механизмом изменения конформации макромолекул в зависимости от того, титруется ли низкомолекулярный полимер высокомолекулярным компонентом или наоборот. В первом случае создается условие, когда каждая макромолекула высокомолекулярного компонента взаимодействует сразу с большим избытком низкомолекулярного, так называемого, блокирующего полимера и, вероятно, сразу компактизируется. Поэтому существенного изменения $\eta_{\text{пр}}$ не наблюдается. По мере роста относительной концентрации высокомолекулярного компонента, возможно, образуются ИПК с более развернутой конформацией. Это возникновение избытка УФ, вероятно, приводит к росту $\eta_{\text{пр}}$ раствора при относительно больших ($n > 0,1$) концентрациях титранта. Иная ситуация создается при обратном титровании УФ раствором МЦ. В этом случае относительно малые концентрации блокирующего полимера (МЦ), взаимодействуя с большим избытком высокомолекулярного компонента, приводят к существенной компактизации макромолекул последнего. Это наиболее часто встречающееся при образовании ИПК явление [4]. Выдвинутая гипотеза подтверждается изменением оптической плотности растворов рассматриваемых полиэлектролитов (рисунок 3,4).



Титрование водных растворов МЦ
с УФ (1) и УФ с МЦ (2)

Рисунок 3 - Зависимость оптической плотности растворов МЦ и УФ (0,01 осново·моль/л) от относительной концентрации титранта



Титрование водных растворов МЦ
с УФ (1) и УФ с МЦ (2)

Рисунок 4 - Зависимость оптической плотности растворов МЦ и УФ (0,05 осново·моль/л) от относительной концентрации титранта

Как видно из рисунков 3 и 4 изменения оптической плотности водных растворов МЦ при титровании с УФ более ярко выражены, чем при обратном титровании. Так, при титровании 0,01 М раствора МЦ с УФ (рисунок 3) оптическая плотность раствора растет от 0,05 до 0,9 (18 раз) в узком интервале изменения относительной концентрации (n) УФ (от 0 до 0,05), демонстрируя высокую кооперативность этого процесса. При обратном титровании рост n МЦ от 0 до 0,05 сопровождается увеличением оптической плотности раствора от 0,25 до 0,65, т.е. всего лишь в 2,6 раз. Такое же явление наблюдается при титровании полимеров, имеющих более высокую исходную концентрацию (рисунок 4). В этом случае в интервале $n = 0-0,05$ изменения D составляют 5,3 раза при титровании МЦ с раствором УФ и 2,2 раза – при обратном титровании.

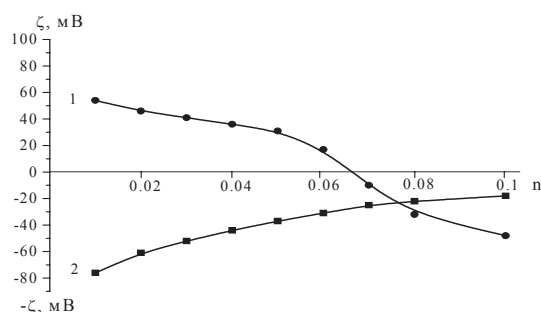
Дополнительную информацию о взаимодействии МЦ с УФ получили, изучая изменение электрокинетического потенциала ИПК, образующегося при различных режимах протекания реакции. На рисунке 5 представлены зависимости ζ - потенциала ИПК МЦ с УФ от относительной концентрации (n) титранта. Видно, что при титровании МЦ с раствором УФ ζ - потенциал снижается от +55 мВ при $n \approx 0,01$ до – 50 мВ при $n = 0,1$. Инверсия знака ζ -потенциала происходит при $n \approx$

0,065. Наоборот, при титровании водного раствора УФ с МЦ значения ζ - потенциала в указанном интервале изменения относительной концентрации УФ (n) варьирует в пределах от -80 мВ до -20 мВ, не претерпевая инверсию знака.

С целью расширения ассортимента бактерицидных комплексов МЦ с промышленно доступными полимерами изучено его взаимодействие с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ).

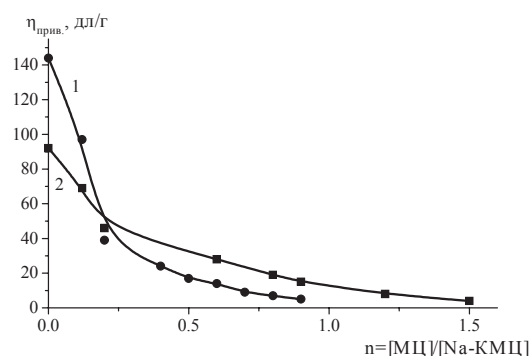
Поскольку взаимодействие в рассматриваемой системе не сопровождается изменением pH среды, то информацию о взаимодействии МЦ с NaКМЦ получали, также изучая изменение приведенной вязкости, оптической плотности их смешанных растворов при вариации относительной концентрации (n) второго компонента (титранта).

Установлено, что введение МЦ к 0,01М водному раствору NaКМЦ приводит к существенному снижению приведенной вязкости - от 142 дл/г при $n = 0,002$ до 5 дл/г в области $n = 0.9$ (28,4 раз); титрование же 0,05 М раствора NaКМЦ с 0,05 М раствором МЦ приводит к меньшему (18 раз) снижению приведенной вязкости (рисунок 6).



Титрование водных растворов МЦ с УФ (1) и УФ МЦ (2)

Рисунок 5 - Зависимость электрокинетического (ζ) потенциала ИПК от относительной концентрации титранта



[NaКМЦ] - 0,01 (1); 0,05 (2) осново·моль/л

Рисунок 6 - Зависимость приведенной вязкости NaКМЦ от относительной концентрации МЦ

Таким образом, результаты исследования взаимодействия МЦ с УФ и NaКМЦ указывают на образование ИПК, приводящего к заметному изменению конформации и электрических свойств полиэлектролитов.

Литература

- 1 Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Краковяк М.Г., Лущик В.Б., Ананьева Т.Д., Шевелева Т.В. Структурная организация и функциональные свойства поли-N-винилкапролактама в интерполимерных комплексах // Высокомолек. соед. – 2003. – Т. 45, № 10. – С. 1774-1778.
- 2 Касаикин В.А. Интерполимерные комплексы. - М.: МГУ, 1984. - 160 с.
- 3 Мусабеков К.Б., Айдарова С.Б., Абдиев К.Ж. Успехи коллоидной химии. Л.:Химия, 1991. – С.209.
- 4 Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 64 с.

Г.Ө.Төлегенова, Қ.Б.Мұсабеков, А.О.Әділбекова

Метацидтің карбоксилтопты қосылыстармен әрекеттесуін зерттеу

Метацидтің (МЦ) карбоксилтопты қосылыстармен әрекеттесуін вискозиметрлік, спектрофотометрлік титрлеу және электрофорез әдістерімен зерттегенде құрамы стехиометрлік емес интерполимерлі комплекс (ИПК) түзілетіні көрсетілді. Бұл процесте әрекеттесуші полиэлектролиттердің конформациясы мен электростатикалық бос энергияның өзгеруі едәуір болатыны көрсетілген.

Ключевые слова: метацид, карбоксилсодержащие соединения, интерполимерный комплекс, приведенная вязкость, электрокинетический потенциал.

G.U.Tulegenova, K.B.Musabekov, A.O.Adilbekova

Study of the interaction between metacide (mc) and carboxyl containing compounds

Study of the interaction between metacide (MC) and carboxyl containing compounds by viscosimetric, spectrophotometric titration and electrophoresis techniques has shown the formation of interpolymer complex (IPC) of non-stoichiometric composition. It was established that considerable changes of the conformation and of a free electrostatic energy of reacting polyelectrolytes follow the process.

Keywords: metacide, carboxyl containing compounds, interpolymer complex, viscosity, electrokinetical potential

УДК 541 (122)

У.К. Ахмедов, О.Э. Курбанбаева

Институт Общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан, Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: goldenboy810@mail.ru

Свойства гидрогелей, формируемых в присутствии ненасыщенных углеводоэфиров

Исследованы структура и состав редкосшитых полиэлектrolитов. Установлены факторы повышения структурирующих свойств. Исследованы реологические характеристики редкосшитых полиэлектrolитов в водных растворах и зависимость этих характеристик от температуры и pH среды.

Ключевые слова: гидрогель, углеводоэфир, полиэлектrolиты, редкосшитые сополимеры, функциональные группы, карбоксильные группы.

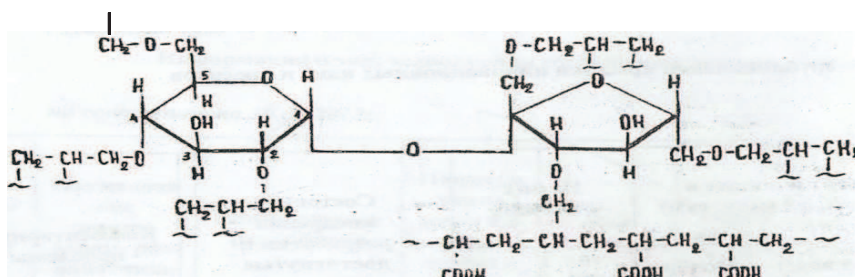
Введение

Необходимость исследований в области редкосшитых полиэлектrolитов вызвана возросшими потребностями лакокрасочной промышленности в загустителях, эмульгаторах, смачивателях, стабилизаторах, позволяющих совершенствовать и интенсифицировать технологические процессы, повышать качество выпускаемой продукции. Среди полиэлектrolитов особый интерес представляют водорастворимые редкосшитые сополимеры акриловой кислоты, поскольку наличие ряда ценных свойств, таких как высокая концентрация ионогенных функциональных групп и дифильность элементарного звена макромолекулы, устойчивость к агрессивной среде, термостойкость придают этому классу веществ способность сочетать в себе одновременно свойства полимерных электrolитов и низкомолекулярных ПАВ. В этом плане представляют интерес сополимеры углеводоэфиров и акриловой кислоты.

Экспериментальная часть

Состав исследованных образцов сополимеров акриловой кислоты с гексааллилсахарозой (САКАС) с содержанием 1,96% гексааллилсахарозы ГАС оказался следующим: найдено: С - 49,13%; Н - 6,64%; О - 44,23%; вычислено: С - 50,24%; Н - 5,60%; О - 44,16%. Инфракрасный спектр поглощения сополимера характеризовался широкой полосой в области $3100-3600\text{ см}^{-1}$, которая соответствовала колебаниям незамещенных гидроксильных групп ГАС, связанных водородными связями. Учитывая высокую интенсивность полосы -ОН ассоциированных групп и малое процентное содержание ГАС в сополимере, можно предположить, что в образовании этих ассоциатов участвовали гидроксильные группы карбоксилатов. В основном же карбоксильные группы образовывали димеры с помощью водородных связей.

Качественный анализ спектра ПМР для САКАС и его сравнение со спектрами ГАС и растворителя



(диметилсульфоксида) показал наличие в спектре сополимера группы линий малой интенсивности,