

УДК 543.054/.132.4:541.49

Т. К. ДЖУМАДИЛОВ^{1,*}, Б. ТОТХУСҚЫЗЫ²,
Л. К. ЫСҚАҚ², Т. АСКАР², Ю. В. ГРАЖУЛЯВИЧЮС³

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

²Казахский национальный женский педагогический университет,
Алматы, Республика Казахстан;

³Каунас технологический университет, Каунас, Литва.

*E-mail: jumadilov@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ ДИСТАНЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

Аннотация. Изучено дистанционное взаимодействие между слабым полиэлектролитом полиакриловой кислоты (гПАК) и слабым полиоснованием полиэтиленimina (гПЭИ) в зависимости от времени при их различных мольных соотношениях и состояниях в водной среде. Для прогнозирования возможности активации изучаемых гидрогелей проведены исследования электрохимических свойств методом кондуктометрии и рН метрии. При рН измерении установлено, что 24 ч рН имеют самые низкие значения, указывающее на высокое содержание ионов H^+ в водной среде. Изучены зависимости удельной электропроводности, максимальные значения при соотношениях 3:3 (гПАК:гПЭИ) и оно совпадает с результатом рН от соотношения компонентов. Полученные результаты указывают на то, что в данной интерполимерной системе происходят значительные изменения в электрохимических, конформационных значениях исходных макромолекул в интерполимерной системе. Таким образом, исследования показали наличие удаленного взаимодействия между гидрогелями и их взаимной активации. С ростом содержания одного из гидрогелей в растворе наблюдается значительное увеличение набухания гидрогелей пропорционально концентрации второго компонента, что указывает на их взаимную активацию.

Ключевые слова: интергелевые системы, полиакриловая кислота, полиэтиленimin, электропроводность, рН.

Введение. Интерполимерные системы образуются благодаря вторичным взаимодействиям между макромолекулами, таким как водородная связь, силы электростатической природы, силы Ван-дер Ваальса, гидрофобные взаимодействия. Полимерные гели представляют собой набухшие в растворителе длинные полимерные цепи, сшитые друг с другом поперечными ковалентными связями (сшивками) в единую пространственную сетку.

Водорастворимые полимеры благодаря удачному сочетанию физико-химических свойств высокомолекулярных соединений и электролитов

завоевали прочное положение во многих областях науки и техники (медицине, сельском хозяйстве, строительстве, целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности). К числу неоспоримых достоинств относится также то, что их применение не вызывает загрязнения окружающей среды и не связано с использованием токсичных, огне- и взрывоопасных растворителей [1-4]. Наибольшей практической ценностью обладают водорастворимые полимеры с комплексообразующими группами, способные образовывать устойчивые хелатные комплексные соединения с ионами металлов. Структурные формулы важнейших представителей класса водорастворимых комплексообразующих полимеров (полиэтиленимина, полиакриловой кислоты, поливинилового спирта, поли-4-винилпиридин) и комплекса полиэтиленимина с ионами редкоземельных металлов. В связи с этим была поставлена задача по изучению электрохимических, конформационных и объемно-гравиметрических свойств интергелевой системы, состоящей из гидрогелей полиакриловой кислоты (гПАК) и полиэтиленимина (гПЭИ).

Полиакриловая кислота была выбрана в качестве основного материала в этом исследовании из-за ее высокого сходства с водой и коммерческой доступности. Поскольку полиакриловая кислота не обладает достаточной механической прочностью в набухшем состоянии, то была рассмотрена структура взаимопроникающей интреполимерной системы. Полиэтиленимин (ПЭИ) был выбран в качестве второго гидрогеля, поскольку он обладает рядом выгодных свойств, таких как высокая гидрофильность, биосовместимость, термическая стабильность, а также коммерческая доступность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование: Для измерения электропроводности был использован кондуктометр «МАРК 603» (Россия) рН-метр Metrohm 827 рН-Lab (Швейцария). Массу набухших образцов гидрогелей для последующего расчета степени набухания (α) определяли взвешиванием на электронных аналитических весах SHIMADZUAY220(Япония).

Материалы: Исследования проводили в среде дистиллированной воды. Гидрогели полиакриловой кислоты были синтезированы в присутствии сшивающего агента N,N-метилен-бисакриламида и окислительно-восстановительной системы $K_2S_2O_8$ – $Na_2S_2O_3$ при температуре 65-70⁰С [5-6].

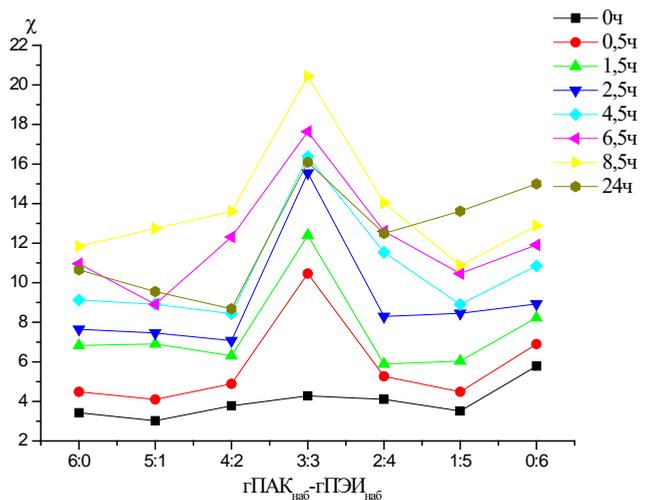
Коэффициенты набухания гидрогелей составляли $K_H(\text{гПАК}) = 39,7$ г/г, $K_H(\text{гПЭИ}) = 9,2$ г/г. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Степень набухания гидрогелей при определении их исходных конформационных свойств была рассчитана по формуле:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1},$$

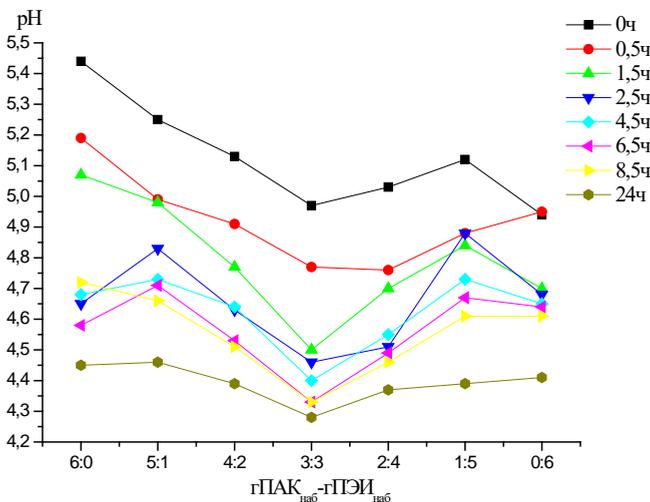
где m_1 – вес сухого гидрогеля; m_2 – вес набухшего гидрогеля [7-12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для интергелевой системы, составленной из сухих и набухших гидрогелей наблюдается дальнейшее увеличение электропроводности растворов по мере роста времени дистанционного взаимодействия. Взаимодействие между гидрогелями в интергелевой системе изучали методами рН-метрии и кондуктометрии (рисунки 1, 2).



a



б

Рисунок 1 – Зависимость удельной электропроводности (а) и рН (б) водных растворов от мольного соотношения во времени гПАК_{наб}-гПЭИ_{наб}

Как видно из рисунка 1, электропроводность набухших гидрогелей возрастает со временем для всех соотношений гидрогелей гПАК_{наб}:гПЭИ_{наб}. Высокие значения электропроводности в точке максимума указывают на высокие концентрации носителей зарядов.

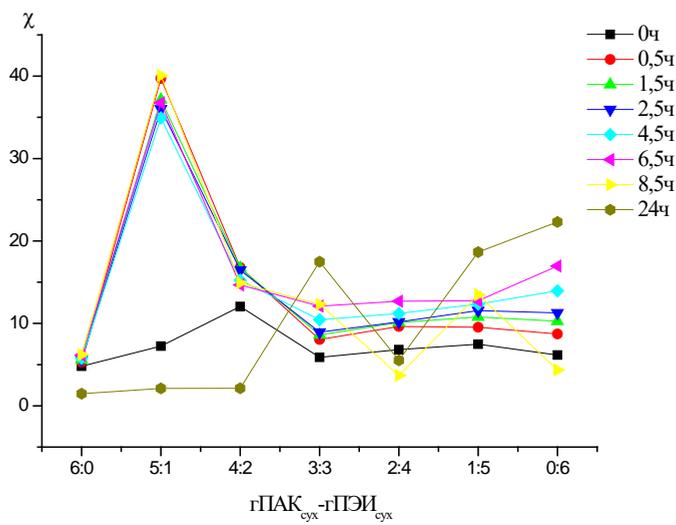
В системе присутствует слабое полиоснование гидрогель полиэтилен-имин, которое может легко присоединить H^+ ионы и перейти в заряженное состояние. Этот процесс должен привести к снижению концентрации ионизованных частиц в растворе. Появление максимума электропроводности при соотношении гидрогелей 3:3 можно объяснить низкой концентрацией гетероатомов азота в растворе, так как концентрация полиоснования намного меньше концентрации поликислоты. Снижение электропроводности с ростом содержания этиленimina может быть объяснено увеличением количества гетероатомов азота, ассоциирующихся с протоном. При эквимольном соотношении гПАК:гПЭИ 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 полиэтиленimina.

Зависимость изменения концентрации ионов водорода и удельной электропроводности от мольного соотношения набухших гидрогелей во времени представлена на рисунке 1 (а,б). Как видно, при соотношениях 3:3 (гПАК:гПЭИ) из набухших гидрогелей интергелевая система в водной среде обладает аномальной удельной электропроводностью и снижением рН. При соотношениях гПАК-гПЭИ 5:1 и 1:5 наблюдается увеличение рН растворов.

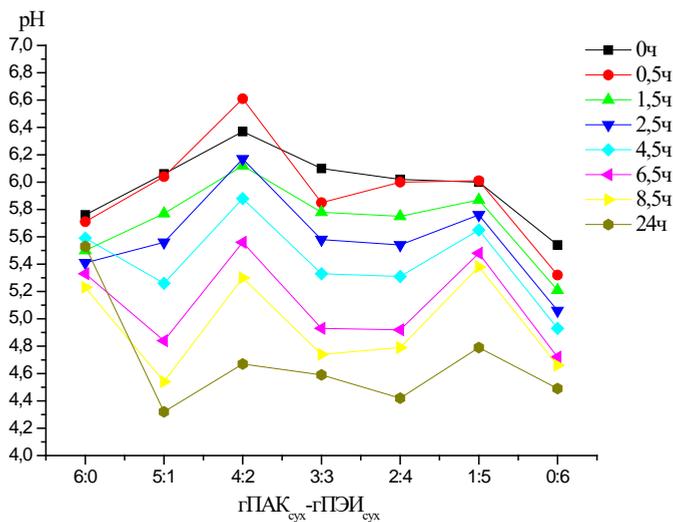
Высокие значения рН при соотношениях гПАК_{наб}-гПЭИ_{наб} 1:5 и 5:1 указывают на то, что в растворе преобладает гидроксил – ионы. Это возможно в случае протекания реакции, при которой в раствор выделяются гидроксильные анионы (взаимодействие атома азота с молекулой воды), параллельно с ней протекает другая реакция, в результате чего свободный протон связывается с азотом и концентрация положительно заряженных ионов в растворе резко снижается.

Из рисунка 2 мы видим, электропроводность сухих гидрогелей сначала возрастает со временем для всех соотношений и уменьшается со временем гПАК_{сух}:гПЭИ_{сух}.

Как и в случае с сухими гидрогелями, происходит выделение ионов водорода в раствор со временем. Причиной является их взаимная активация гидрогелей в интергелевых парах, в результате которой происходит протонизация полиоснования. Минимальные значения концентрации H^+ (рисунок 2) наблюдаются в присутствии только полиоснования (соотношение 0:6), что обусловлено связыванием протонов. Также низкие значения концентрации протонов наблюдаются при соотношении 5:1 при 24 ч дистанционного взаимодействия гидрогелей. Причиной этого является разрушение внутримолекулярных ассоциатов. При других соотношениях ионы водорода выделяются в раствор, что приводит к уменьшению рН со временем.



a



б

Рисунок 2 – Зависимость удельной электропроводности (а) и pH (б) водных растворов от мольного соотношения во времени гПАК_{сух}-гПЭИ_{сух}

Заключение. Было изучено дистанционное взаимодействие между слабым полиэлектролитом полиакриловой кислоты (гПАК) и слабым полиоснованием полиэтиленimina (гПЭИ) в зависимости от времени при их различных мольных соотношениях и состояниях в водной среде.

При рН измерениях установлено, что 24 ч рН имеют самые низкие значения, указывающее на высокое содержание ионов H^+ в водной среде. Изучена зависимость удельной электропроводности, максимальные значения при соотношениях 3:3 (ПАК:ПЭИ) и оно совпадает с результатом рН от соотношении компонентов.

Полученные результаты указывают на то, что в данной интерполимерной системе происходят значительные изменения в электрохимических, конформационных значениях исходных макромолекул в интерполимерной системе. Таким образом, исследования показали наличие удаленного взаимодействия между гидрогелями и их взаимной активацией.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Imangazy A.M., Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Zhora A.D. «Remote interaction» effect of polymer hydrogels on samarium ions sorption // Материалы XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, Россия, 9-13 Сентябрь 2019. – Т. 2b, секция 2. – С. 154.
- [2] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of Polymethacrylic Acid and Poly-2-Methyl-5-Vinylpyridine Hydrogels Remote Interaction in an Aqueous Medium // Ж. Chem.-Chem. Eng. – 2014. – Vol. 8, No. 3. – P. 265-269.
- [3] Jumadilov T.K. Electrochemical and conformational behaviour of intergel systems based on the rare crosslinked polyacid and polyvinylpyridines International // Конференция Литовского химического общества “Chemistry and Chemical Technology” материалы Международной конференции, Каунас, Литва, 2014. – С. 226-229.
- [4] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Self-organization of polymer hydrogels of polyacrylic acid in intergel systems in cerium ions sorption process // Химический Журнал Казахстана. – 2018. – № 2. – С. 254-262.
- [5] Yskak L.K., Dzhumadilov T.K., Myrzahmetova N.O., Suberlyak O.V. Features of distance interaction and mutual activation of hydrogel polymethacrylic acid and anionite AV-17 // Карагандинский Государственный Университет им. Е.А. Букетова. Материалы Международного симпозиума по специальным полимерам. – 2019. – С. 106.
- [6] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Features of selective sorption of lanthanum from solution, which contains ions of lanthanum and cerium by intergel system hydrogel of polymethacrylic acid: hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine // Chemistry and industrial techniques for chemical engineers / A.K. Naghi, L. Pogliani, A.F. Ribeiro. – AAP press, 2020. – С. 149-174.
- [7] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M. Features of sorption of rare-earth metals of cerium group by intergel systems based on polyacrylic acid, polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Вестник Караганда. Серия Химия. – 2020. – Т. 98, № 2. – С. 58-67.
- [8] Saparbekova I.S., Suberlyak O.V., Yskak L.K., Malimbayeva Z.B., Myrzahmetova N.O., Dzhumadilov T.K. Some features of the remote interaction of KU 2-8 cation exchanger with AV-17 anion exchanger // Международная научно-техническая конференция «Современные технологии производства и переработки полимерных материалов» сборник тезисов докладов. – 2019. – С. 87.
- [9] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M., Myrzahmetova N.O., Saparbekova I. «Phenomenon of remote interaction and sorption ability of rare cross-linked hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine in relation to erbium ions» // Chemistry and Chemical Technology. – 2019. – С. 451-458.
- [10] Totkhuskyzy B., Dzhumadilov T.K., Gražulevičius J.V. Some peculiarities of the interaction of scandium and yttrium ions with activated hydrogels // Карагандинский Государственный Университет им. Е.А. Букетова. Материалы Международного симпозиума по специальным полимерам. – 2019. – С. 104.

[11] Jumadilov T.K., Malimbayeva Z.B., Yskak L.K., Myrzahmetova N.O., Imangazy A., Suberlyak O.V. Sorption activity of interpolymer systems and molecularly imprinted polymers Based on vinyl monomers in relation to rare-earth and transition metal ions. // X Международная научно-техническая конференция "Прогресс в нефтегазовой промышленности и нефтехимии" (APGIP-10) Украина, Львов, Май18–23, 2020. – С. 212-216.

[12] Totkhuskyzy B., Yskak L.K., Saparbekova I.S., Myrzahmetova N.O., Jumadilov T.K., Gražulevicius J.V. Features of the extraction of yttrium and lanthanum with an intergel system based on hydrogels of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine // Вестник Караганда. Серия Химия. – 2020. – № 1(97). – С. 60-67. – DOI 10.31489/2020Ch1/60-67

REFERENCES

[1] Imangazy A.M., Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Zhora A.D. «Remote interaction» effect of polymer hydrogels on samarium ions sorption // Proceedings of XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry, Saint-Petersburg, Russia, 9-13 September 2019. Vol. 2b, section 2. P. 154.

[2] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of Polymethacrylic Acid and Poly-2-Methyl-5-Vinylpyridine Hydrogels Remote Interaction in an Aqueous Medium // J. Chem.-Chem. Eng. 2014. Vol. 8, No. 3. P. 265-269.

[3] Jumadilov T.K. Electrochemical and conformational behaviour of intergel systems based on the rare crosslinked polyacid and polyvinylpyridines International // Conference of Lithuanian Chemical Society "Chemistry and Chemical Technology" Proceedings of the International Conference, Kaunas, Lithuania, 2014. P. 226-229.

[4] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Self-organization of polymer hydrogels of polyacrylic acid in intergel systems in cerium ions sorption process // Chemical Journal of Kazakhstan. 2018. No. 2. P. 254-262.

[5] Yskak L.K., Dzhumadilov T.K., Myrzahmetova N.O., Suberlyak O.V. Features of distance interaction and mutual activation of hydrogel polymethacrylic acid and anionite AV-17 // E. A. Buketov Karagandy State University Institute of polymer materials and technology international science and technology center. Proceedings of the international symposium on specialty polymers. 2019. P. 106.

[6] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Features of selective sorption of lanthanum from solution, which contains ions of lanthanum and cerium by intergel system hydrogel of polymethacrylic acid: hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine // Chemistry and industrial techniques for chemical engineers / A.K. Haghi, L. Pogliani, A.F. Ribeiro. AAP press, 2020. P. 149-174.

[7] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M. Features of sorption of rare-earth metals of cerium group by intergel systems based on polyacrylic acid, polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series. 2020. Vol. 98, No. 2. P. 58-67.

[8] Saparbekova I.S., Suberlyak O.V., Yskak L.K., Malimbayeva Z.B., Myrzahmetova N.O., Dzhumadilov T.K. Some features of the remote interaction of KU 2-8 cation exchanger with AB-17 anion exchanger // International Scientific And Technical Conference «Modern Technologies Of Production And Processing Of Polymeric Materials» Collection of Abstracts. 2019. P. 87.

[9] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M., Myrzahmetova N.O., Saparbekova I. «Phenomenon of remote interaction and sorption ability of rare cross-linked hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine in relation to erbium ions» // Chemistry and Chemical Technology. 2019. P. 451-458.

[10] Totkhuskyzy B., Dzhumadilov T.K., Gražulevicius J.V. Some peculiarities of the interaction of scandium and yttri ions with activated hydrogels // E. A. Buketov Karagandy State University Institute of polymer materials and technology international science and technology center. Proceedings of the international symposium on specialty polymers. 2019. P. 104.

[11] Jumadilov T.K., Malimbayeva Z.B., Yskak L.K., Myrzahmetova N.O., Imangazy A., Suberlyak O.V. Sorption activity of interpolymer systems and molecularly imprinted polymers Based on vinyl monomers in relation to rare-earth and transition metal ions // X International Scientific-

Technical Conference "Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry" (APGIP-10) Ukraine, Lviv, May 18–23, 2020. P. 212-216.

[12] Totkhuskyzy B., Yskak L.K., Saparbekova I.S., Myrzakhmetova N.O., Jumadilov T.K., Gražulevicius J.V. Features of the extraction of yttrium and lanthanum with an intergel system based on hydrogels of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine // «Chemistry» series. 2020. No. 1(97). P. 60-67. DOI 10.31489/2020Ch1/60-67

Резюме

Т. К. Джумадилов, Б. Тотхусқызы, Л. К. Ысқақ, Ю. В. Гражулявичюс

ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫ МЕН ПОЛИЭТИЛЕНИМИН ГИДРОГЕЛЬДЕРІНІҢ ҚАШЫҚТЫҚТАН ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Әлсіз полиэлектролит полиакрил қышқылы(гПАҚ) мен әлсіз полинегіз полиэтилениминнің (гПЭИ) уақытқа байланысты әртүрлі моль қатынасы мен сулы ортадағы күйі қашықтықтан өзара әрекеттесуді зерттеді. Зерттелетін гидрогельдердің активтену мүмкіндігін болжау үшін электрохимиялық қасиеттерді кондуктометрия және рН метрия әдісімен зерттеу жүргізілді. рН өлшеу барысында 24 сағат уақытта рН ең төменгі мәндерге ие, бұл дегеніміз сулы ортада H^+ иондарының жоғары мөлшерібар екендігі анықталды. Меншікті электр өткізгіштіктің тәуелділігі зерттелді, 3:3 (ПАҚ:ПЭИ) қатынасындағы жоғары және ол компоненттер қатынасындағы рН нәтижесімен сәйкес келеді. Алынған нәтижелер интерполимерлі жүйеде бастапқы макромолекулалардың электрохимиялық, конформациялық мәндерінде айтарлықтай өзгерістер болатындығын көрсетті. Осылайша, гидрогельдер мен олардың өзара активтенуі арасындағы қашықтықтан өзара әрекеттесудің зерттеулер барысында анықталды. Ерітіндідегі гидрогельдердің біреуінің мөлшерінің жоғарылауымен гидрогельдердің ісінуі екінші компоненттің концентрациясына пропорционалды түрде едәуір артады, бұл олардың өзара активтенуін көрсетеді.

Түйін сөздер: интергелдік жүйелер, полиакрил қышқылы, полиэтиленмин, электрөткізгіштік, рН.

Summary

T. K. Jumadilov, B. Totkhuskyzy, L. K. Yskak, J. V. Gražulevicius

FEATURES OF REMOTE INTERACTION OF POLYACRYLIC ACID AND POLYETHYLENIMINE HYDROGELS

The remote interaction between a weak polyacrylic acid polyelectrolyte (gpac) and a weak polyethyleneimine polybase (gpei) is studied as a function of time at their different molar ratios and states in an aqueous medium. To predict the possibility of activation of the studied hydrogels, electrochemical properties were studied by conductometry and pH metry. During pH measurement, it was found that 24 hours of pH have the lowest values, indicating a high content of H^+ ions in the aqueous medium. The dependence of the specific electrical conductivity, the maximum value at the ratio of 3:3 (PAC:PEI) and it coincides with the result of pH from the ratio of components. The obtained results indicate that significant changes in the electrochemical and conformational values of the initial

macromolecules in the interpolymer system occur in this interpolymer system. Thus, studies have shown on the presence of a remote interaction between hydrogels and their mutual activation. With an increase in the content of one of the hydrogels in the solution, a significant increase in the swelling of hydrogels is observed in proportion to the concentration of the second component, which indicates their mutual activation.

Keywords: intergel systems, polyacrylic acid, polyethylenimine, electrical conductivity, pH.

Information about authors:

<i>Jumadilov Talkybek Kozhatayevich</i>	Doctor of Chemical Sciences, professor, A.B. Bekturov Institute of chemical sciences, Almaty, the Republic of Kazakhstan; jumadilov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-9505-3719
<i>Totkhuskyzy Bakytgul</i>	Ph.D. student, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; bakytgul.sakenova@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-8119-668X
<i>Yskak Laila Kinyazkyzy</i>	Ph.D. student, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; leilakinyazovna@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-5581-6918
<i>Askar Togzhan</i>	Master, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; togzhan.askar.98@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-0051-8005
<i>Grazulevicius Juozas Vidas</i>	Professor of Chemical Engineering, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania; juozas.grazulevicius@ktu.lt; https://orcid.org/0000-0002-4408-9727