

tions at different values of pH is investigated. It is shown, that influence of concentration of low-molecular electrolyte on formation of complexes between carbon acid and non-ionic polymer may take place in accordance with two concurrent mechanisms. One of such mechanisms dominates in low-acid region and the other in high-acid one. Interpretation of differences between high- and low-force complexes formed by polyacid and non-ionic polymers is given. In accordance with this interpretation, conformation of macromolecular coil, which is changing due to variations of low-molecular ions in solution, influences on formation on complexes under investigation. The fact is due to elongation or collapsing of one of polymer chains taking part in the reaction. The next factor influencing on complex formation is ion exchange between a coil and surrounding solution resulting in local variations of pH.

УДК 541.135.5

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

И.Э. Сулейменов

Алматинский университет энергетики и связи, г. Алматы

Г.А. Мун, Л.В. Пак

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

Э.Е. Копишев

Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова

Введение

Образование комплексов между сшитыми сетками и малыми молекулами, включая молекулы ПАВ, давно привлекает внимание исследователей [1,2]. С одной стороны, исследование таких реакций позволяет сделать наглядными изменения, которые претерпевают полимеры за счет связывания дополнительной компоненты. С другой стороны, указанные реакции рассматриваются как эффективный метод модифицирования свойств гидрогелей. Изучение таких методов имеет несомненный практический интерес, так как ассортимент промышленно выпускаемых гидрогелей остается ограниченным. В то же время области потенциального использования сшитых гидрофильных сеток отличаются большим разнообразием [1,2], что, в свою очередь, требует получения широкого ассортимента гидрогелей.

В [3] сообщалось о существовании эффекта перехода от коллапса геля к его дополнительному набуханию при изменении концентрации ПАВ в окружающем растворе. Однако его интерпретация, основанная на учете неоднородного характера образования комплекса между полимером и ПАВ по объему образца, дается в данной работе впервые.

Экспериментальная часть

2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА), Aldrich, США, с содержанием основного продукта 96% очищали двукратной вакуумной перегонкой ($T_{\text{кип.}} = 910\text{C}/12\text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} = 1,4500$), Метилакрилат (МА), Aldrich, США, с содержанием основного продукта 99% очищали вакуумной перегонкой ($T_{\text{кип.}} = 78-810\text{C}$, $n_D^{20} = 0,955$). Цетилпиридиний бромид и додецилсульфат натрия (Вектон, РК) марки "х.ч." использовали без дополнительной очистки. Полиэтиленгликоль диметакрилат (ПЭГДМА), Aldrich, США, также использовали без дополнительной очистки.

Сшитые сополимеры на основе ГЭА и МА получали методом веществено инициированной радикальной полимеризации. В качестве инициатора использовали динитрил-азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК). При получении сшитых сополимеров в качестве сшивающего агента использовали ПЭГДМА. Синтез проводили в запаянных ампулах из молибденового стекла в спиртовом растворе при 60°C . Содержимое ампул для освобождения реакционной смеси от кислорода продували аргоном в течение 10-15 минут. Образцы гелей после синтеза в течении 7 дней отмывали от золь-фракции в этаноле, а затем в течении 20 дней в дистиллированной воде. После отмывки равновесно набухшие образцы хранились в дистиллированной воде при пониженной температуре.

При проведении реакции образования комплекса образцы равновесно набухших гидрогелей в форме таблеток помещали в растворы ПАВ при постоянной температуре 293 К. Регистрировали изменение объема образца с течением времени. Измерение относительного объема гидрогелей полимеров проводили с помощью катетометра В-630 и оценивали через отношение V/V_0 , где V_0 и V – объемы образца при синтезе и в состоянии равновесного набухания в данных условиях.

Результаты

Зависимости, отражающие кинетику изменения степени набухания геля на основе сополимера ГЭА и МА в водном растворе ДДС показаны на рис.1. На рис.2 показаны аналогичные кинетические кривые для случая взаимодействия рассматриваемого геля и ЦПБ.

Видно, что повышение концентрации ПАВ в рассматриваемом диапазоне условий приводит к увеличению результирующей степени набухания сетки, представляющей собой комплекс между гелем ГЭА-МА и ПАВ.

Видно также, что при сравнительно малых концентрациях ЦПБ гель коллапсирует, но при увеличении этого показателя имеет место переход к дополнительному набуханию сетки.

Обсуждение

Увеличение степени набухания сетки при образовании комплекса между ней и молекулами ПАВ рассматриваемого типа интерпретируется однозначно. Данный комплекс формируется за счет гидрофобных взаимодействий, благодаря чему сетка фактически превращается из незаряженной в ионизованную. Как известно, степень набухания полиэлектролитной сетки намного превосходит этот показатель для неионной, поэтому увеличение относительного объема образца, наблюдаемое в эксперименте при больших концентрациях ПАВ, однозначно свидетельствует о протекании реакции образования комплекса именно такого типа.

Снижение степени увеличения объема за счет образования комплекса при уменьшении концентрации ПАВ также интерпретируется на основе такой реакции. В соответствии с ним, уменьшение концентрации ПАВ приводит к уменьшению заряда, приобретаемого сеткой, что выражается в уменьшении дополнительного набухания.

Объяснение перехода от дополнительного набухания к коллапсу при уменьшении концентрации ПАВ, напротив, нетривиально и требует рассмотрения неоднородностей формирующейся сетки.

Прежде всего, отметим, что распределение ПАВ по объему образца на первых стадиях рассматриваемой реакции является однородным в любом случае. Действительно, в реакцию образования комплекса с ПАВ первоначально вступают наружные слои образца. Поэтому можно утверждать, что в такой реакции первоначально формируется структура, которая включает в себя оболочку с более высокой степенью набухания и сравнительно плотное ядро.

Как известно, достаточно плотно сшитые гели при набухании сохраняют геометрическую форму. Применительно к рассматриваемому случаю это означает, что оболочка, обладающая более высокой степенью набухания, оказывает давление на внутренние слои. Точнее, давление набухания полиэлектролитного геля, из которого состоит наружная оболочка, формирующаяся в реакции образования комплекса, превосходит давление набухания неионного геля.

Этот фактор вполне способен привести к сжатию внутренней части образца, которое может стать значительным из-за проявления гидрофобных взаимодействий. Как известно, коллапс сеток, содержащих как гидрофильные, так и гидрофобные звенья, при уменьшении давления набухания является намного более резким, чем для полностью гидрофильных. Соответственно дополнительное набухание наружной оболочки может привести к уменьшению объема образца в целом.

Характер зависимости степени набухания от времени на следующих стадиях при этих условиях определяется конкуренцией двух факторов. А именно, сжатие внутренних областей гидрогеля под воздействием давления,

оказываемого наружной оболочкой, конкурирует с набуханием этих областей, обусловленных диффузией ПАВ через наружные слои.

Такая картина набухания образца соответствует виду кинетических кривых, представленных на рис.1 и рис.2. А именно, если бы данный процесс контролировался только диффузией химически связываемого компонента (в данном случае – ПАВ), то полученные кривые должны были бы описываться зависимостями вида:

$$Q \propto \sqrt{t} \quad (1)$$

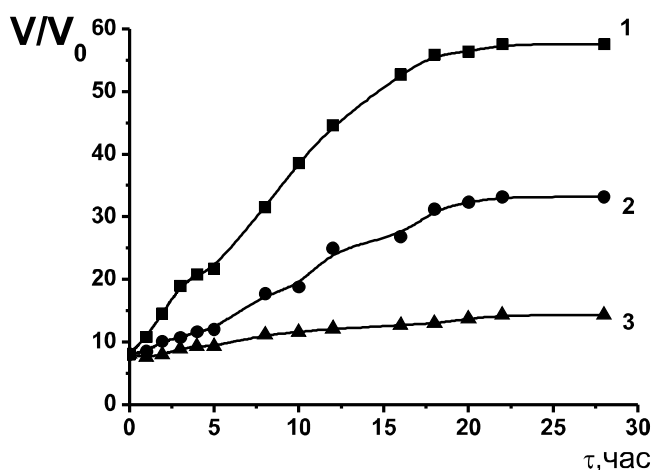


Рисунок 1 - Кинетика взаимодействия гидрогелей сополимеров ГЭА-МА с ДДС в водном растворе; [ГЭА]:[МА]= 92:8 мол.%, [ДДС]= $8 \cdot 10^{-3}$ (1); $4 \cdot 10^{-3}$ (2); $2 \cdot 10^{-3}$ (3) моль/л

Следовательно, в координатах $Q \leftrightarrow \sqrt{t}$, полученные экспериментальные зависимости должны переходить в прямые линии. Соответствующие построения показаны на рис.3 и рис.4. Видно, что на начальных участках имеют место отклонения от корневых зависимостей, точнее, прямые линии тренда согласуются с экспериментальными данными, начиная примерно с 1-3 часа после начала взаимодействия геля и ПАВ. Это говорит о том, что на разных стадиях набухания кинетика геля определяется различными процессами (образование наружной оболочки на первой стадии и диффузия ПАВ через нее на второй).

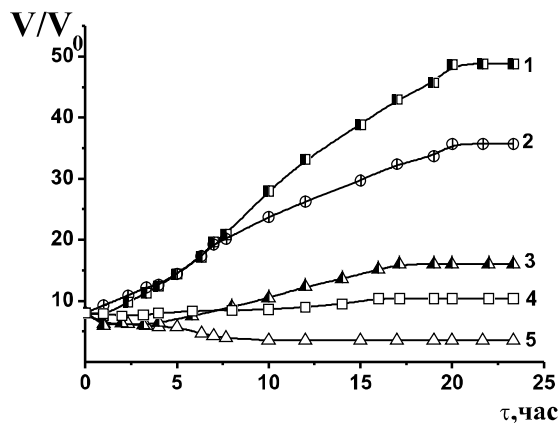


Рисунок 2 - Кинетика взаимодействия гидрогелей сополимеров ГЭА-МА с ЦПБ в водном растворе; [ГЭА]:[МА]= 92:8 мол.%, [ЦПБ]= $4,8 \cdot 10^{-4}$ (1); $3 \cdot 10^{-4}$ (2); $2,4 \cdot 10^{-4}$ (3); $1,8 \cdot 10^{-4}$ (4); $1,5 \cdot 10^{-4}$ (5) моль/л

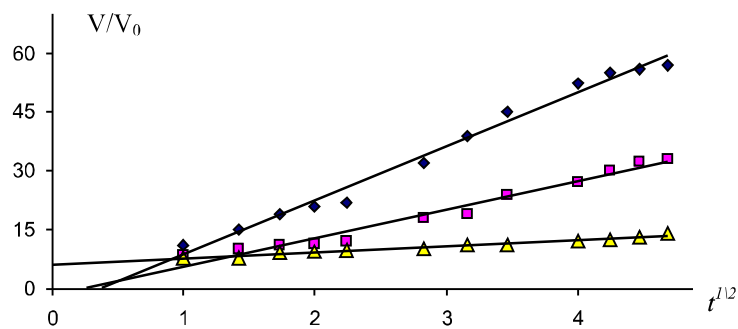


Рисунок 3 - Зависимости, представленные на рис.1, перестроенные в приведенных координатах

Подчеркнем еще раз, что в соответствии с фронтальной моделью набухания гидрогелей, описанной, в частности, в [4], набухание геля на относительно больших временах может рассматриваться как химическая реакция, скорость которой лимитируется диффузией через наружную оболочку, в которой реакция уже произошла.

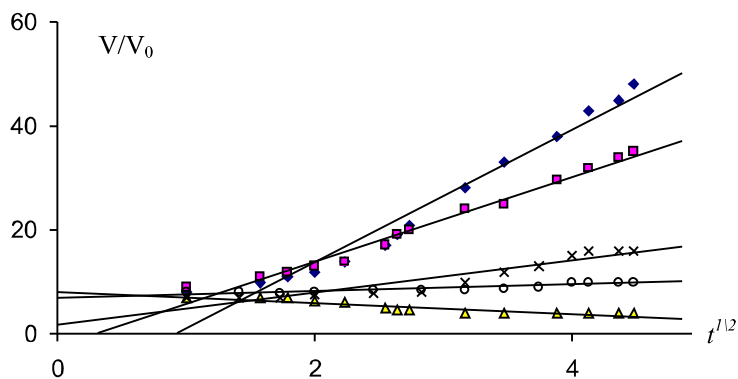


Рисунок 4 - Зависимости, представленные на рис.2, перестроенные в приведенных координатах

Такой вывод согласуется с графиками, представленными на рис.5, на которых отложены зависимости тангенсов угла наклона прямых, показанных на рис.4 и рис.3 от концентрации ПАВ в системе. Видно, что данные зависимости с удовлетворительной точностью представляют собой прямые линии.

Предложенная интерпретация позволяет, очевидно, объяснить различие в характере образования комплекса гель – ПАВ в зависимости от концентрации последнего. При малых концентрациях ПАВ реакция не затрагивает внутреннее сжатое ядро и степень набухания образца в целом уменьшается по сравнению с исходной. Напротив, при больших концентрациях ПАВ ионогенные группы оказываются распределены по всему объему образца, что выражается в существенном увеличении степени набухания.

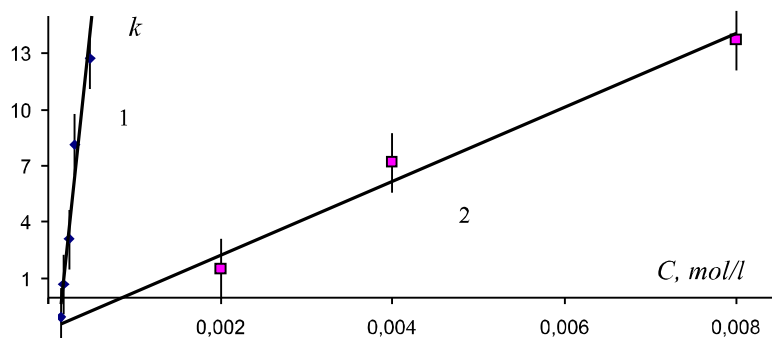


Рисунок 5 - Зависимости тангенсов угла наклона прямых, представленных на рис.3 (1) и рис.4 (2), от концентрации ПАВ

Заключение

Таким образом, эффект перехода от коллапса к дополнительному набуханию, имеющий место при взаимодействии сетки, содержащей как гидрофильные, так и гидрофобные звенья, можно объяснить, если принять во внимание неоднородность распределения реагента по объему образца.

Неоднородное распределение продукта реакции по объему сетки ранее наблюдалось для случая, когда полиакрилатная сетка вступала во взаимодействие с ионами меди. Для такого случая характерно образование метастабильных состояний, поэтому можно предположить, что они играют роль также и для реакций рассматриваемого в данной работе типа. Не исключено, что формирование неоднородных структур является общей закономерностью для всех реакций между сшитыми сетками и малыми молекулами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. – Алматы: Ғылым, 2002. - 220 с.
2. Ергожин Е.Е., Зезин А.Б., Сулейменов И.Э., Мун Г.А. Гидрофильные полимеры в нанотехнологии и нанозлектронике. - Алматы – М, 2008. - 268 с.
3. Mun G., Park L., Urkimbayeva P., Suleimenov I. Formation and destruction of polyelectrolyte networks during interactions between non-ionic hydrogels and surfactants. Abst. European Polymer Congress, Graz, Austria, 12-17.7.2009. PC2-190, P. 173.
4. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В, Искаков Р.М. Полимерные гидрогели в фармацевтике. - Алматы – СПб. 2005. - 236 с.

Түйіндеме

Құрамында буындары бар, гидрофобтар тәрізді гидрофильді функционалды топтардың гидрогельдер жазықтық-активті қосылысы (ЖАҚ) кезінде өсіп-кебу және коллапсирлеуіне алып келіп соқтырады. ЖАҚ қосылысы барысында гел көлемінің өзгерісі концентрациясының төмендеуіне ЖАҚ қоршаған қосылыстың жақты және жақсыз болып өзгеріледі. Зерттелген үрдістер кинетикасы уақытқа қатысты дәлдігімен жазылады. Тангенс бұрышы берілген ЖАҚ концентрация координаттарында өздері сызықты мінездемемен қолданады. Берілген нәтиже реакциядағы фронталды мінезінің шешімі дәлелдейді, тігілген тор және аз молекула арасында, диффузионалды теория гидрогельдің ісіп-кебуі негізінде жасалынған.

Resume

It is shown, that hydrogels containing both hydrophobic and hydrophilic functional groups may additionally swell or collapse during interactions with surfactants. It is shown, that sign of change of volume

of gel specimen taking place in such reaction is changed from positive to negative one due to decreasing o concentration of surfactant in surrounding solution. Proposed interpretation of observed phenomena is based on consideration of formation of a network with inhomogeneous distribution of surfactant inside a specimen. It is shown, that kinetics of investigated process is described by square root dependences on time with enough accuracy. Dependences of tangent of angle of slope of correspondent straight lines in reduced coordinates on surfactant concentration are linear themselves too. The fact confirm frontal model of chemical reactions between polymer networks and small molecules based on diffusion theory of hydrogel swelling.

УДК 541.135.5

НЕЙРОСЕТЕВЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СОЦИОСФЕРЕ И ИХ МОДЕЛИРОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

И.Э. Сулейменов¹, П.Е. Григорьев², С. В. Панченко¹, М.К. Мукушева¹, Г.А. Мун³, К.И. Сулейменова⁴, Э.Е. Копишев⁵

¹Алматинский университет энергетики и связи, Алматы

²Таврический гуманитарно-экологический университет,
г. Симферополь, Украина

³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы

⁴Государственный Университет Ниццы, София-Антиполис,
Франция

⁵Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова

Нейросетевая модель ноосферы, предложенная в [1], представляет не только академический интерес. В частности, она позволяет дать интерпретацию многим процессам, сопутствующим текущему глобальному кризису [2], а также воздействию гео- и гелиофизических факторов на явления в социосфере. Более того, есть основания полагать, что указанный кризис является предвестником очередной реструктуризации ноосферы, следующим эволюционным этапам ее развития. Данный вывод согласуется с концепцией «третьей волны» Э. Тоффлера [3] и прозрачен с философской точки зрения.

В соответствии с [1] фундаментальные свойства ноосферы определяются тем, что она представляет собой аналог нейронной сети. (В дальнейшем будем