**Исследование кислотно-основного равновесия в гидрогелях сополимеров диаллилдиметиламмоний хлорида с акриловой кислотой с помощью потенциометрического титрования**

***Миндияров Р.М., Сафронов А.П.***

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
институт естественных наук и математики, Екатеринбург, Россия*

В различных областях промышленности (нефтедобывающей, целлюлозно-бумажной, сельскохозяйственной и др.), а также биологии, медицины и косметологии особый интерес вызывают полиэлектролитные гидрогели, представляющие собой сшитые полимерные молекулы, образующие пространственную сетку, способную к удерживанию большого количества растворителя. Гидрогели бывают анионными – с отрицательно заряженной цепью, полученные полимеризацией мономерных органических кислот (акриловой (АК), метакриловой (МАК) и др.), а также катионными – с положительно заряженными цепями (полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ)).

Если сетка гидрогеля содержит в своем составе как анионные, так и катионные звенья, то она является полиамфолитом. Интерес к таким полимерам связан с тем, что знак и величину заряда их сетки можно регулировать с помощью рН среды, в которой они находятся. В живой природе типичными полиамфолитами являются белки, а синтетическими аналогами являются сополимеры ДАДМАХ с АК и МАК.

В полиэлектролитных и полиамфолитных гидрогелях на степень ионизации функциональных групп решающее влияние оказывает рН раствора. При этом константа диссоциации поликислоты в отличие от низкомолекулярной кислоты зависит от степени ионизации макромолекулы. Прямым методом определения показателя константы кислотности pKa полиамфолитных гидрогелей является кислотно-основное титрование. Цель работы заключалась в синтезе гидрогелей сополимеров ДАДМАХ с АК, анализе кривых потенциометрического титрования и расчёта значений pKa в зависимости от соотношения мономерных звеньев разной природы.

Радикальной полимеризацией 2.7 М водного раствора мономеров при температуре 90 °С были получены сетчатые гидрогели ПДАДМАХ, ПАК и их сополимеров. Персульфат аммония (ПСА) служил в качестве инициатора реакции, а метилендиакриламид (МДАА) в мольном соотношении к мономеру 1:100 использовали в качестве сшивающего агента. После синтеза гидрогели промывали дистиллированной водой в течение двух недель, при смене воды каждые два дня, после чего определяли их равновесную степень набухания. Полученные гидрогели высушивали при температуре 80 °С и измельчали до порошкообразного состояния. Потенциометрическое титрование водных дисперсий измельченных гидрогелей проводили на лабораторном комбинированном устройстве AMT-10 (Amtast, USA). В качестве титранта применяли 0.1 М раствор NaOH.

Показано, что кислотно-основное титрование гидрогелей сополимеров ДАДМАХ/АК отвечает слабым полиэлектролитам. Взаимное влияние функциональных групп в молекулах полиамфолитов приводит к «размыванию» кривой титрования по оси рН и к слабо выраженному скачку рН в точке эквивалентности. Для характеристики кислотно-основных свойств полиамфолитов проводился расчёт значений pKa в зависимости от степени ионизации α двумя методами: численным моделированием ионных равновесий с использованием ПО MathCad, и традиционным способом с помощью уравнения Гендерсона-Хассельбаха. Сравнительный анализ показал, что оба метода дают идентичную зависимость в диапазоне средних и высоких степеней ионизации. Однако при низких значениях α от 0 до 0.2 наблюдаются существенные расхождения, так как уравнение Гендерсона-Хассельбаха в этом диапазоне даёт завышенные значения. В целом наблюдается увеличение pKa с ростом степени ионизации. Начальное значение pKa, рассчитанное методом численного моделирования хорошо соответствует значению pKa для мономерной кислоты.