

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 9

УДК 541.64 : 547.39

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТРЕХМЕРНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ГЕКСАГИДРО-1,3,5-ТРИАКРИЛОИЛТРИАЗИНА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА НАБУХАНИЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Кузнецова Н. Н., Папукова К. П., Муравьева Т. Д.,
Билибина Г. В., Андреева В. И.*

Изучено влияние условий гетерофазной сополимеризации метакриловой кислоты и гексагидро-1,3,5-триакрилоилтриазина: «качества» применяемого растворителя, концентрации мономерной смеси и содержания спивающего агента на набухание сетчатых полиэлектролитов и образование гетерогенной пористости.

Как было показано ранее [1], сополимеризация метакриловой кислоты (МК) и гексагидро-1,3,5-триакрилоилтриазина (ГТА) в воде и в среде водной уксусной кислоты (УК) при больших разбавлениях мономерной смеси протекает в гетерофазных условиях. При некоторой критической величине и концентрации ГТА на небольших глубинах превращения происходит микрорасслоение реакционной смеси и образование дисперсии. Структурирование последней приводит к образованию сетчатых полиэлектролитов (СПЭ) с гетерогенной пористостью в гидратированном состоянии.

В настоящей статье изложены результаты по изучению влияния условий сополимеризации на набухание СПЭ. Особенность сополимеризации МК и ГТА в среде водной УК состоит в том, что выделение образующегося сополимера в новую фазу происходит в высокогидратированном состоянии, причем структурирование дисперсии имеет место при небольших содержаниях ГТА в реакционной смеси. Поэтому в пространственно-спиральном сополимере благодаря высокой подвижности межузловых цепей нетелевая пористость является скрытой, исчезающей при сжатии матрицы в процессе сушки. При высоком содержании ГТА благодаря жесткой структуре матрицы образуется явная пористость [2]. СПЭ с явной пористостью практического интереса не представляют ввиду их малой механической прочности.

Процесс сополимеризации МК и ГТА в указанных условиях сопровождается значительным экзотермическим эффектом, причем наибольший подъем температуры наблюдается при сополимеризации в среде «плохого» растворителя — 5%-ной УК (рис. 1). В более сильватирующем растворителе — 45%-ной УК, в котором микрорасслоение наступает при значительной глубине превращения, эффект автоускорения весьма мал, а в 50%-ном ДМФ — гомогенной среде — он практически отсутствует. Это указывает на то, что высокий экзотермический эффект реакции связан прежде всего с гетерогенным характером процесса трехмерной сополимеризации. Эффект автоускорения в значительной степени зависит также от природы и количества инициатора.

Некоторой характеристикой процесса является время наступления точки гелеобразования (рис. 2). Как видно, оно наименьшее и приблизительно одинаковое при сополимеризации в воде и в среде 5–20%-ной УК, но увеличивается для 30%-ной УК. Для гомогенных условий реакции время наступления точки гелеобразования больше в 2,5–3 раза. При этом, как и следовало ожидать, оно увеличивается с повышением концентрации инициатора, тогда как при сополимеризации в УК несколько уменьшается, что, вероятно, связано с различным механизмом образования СПЭ в гомогенных и гетерогенных условиях.

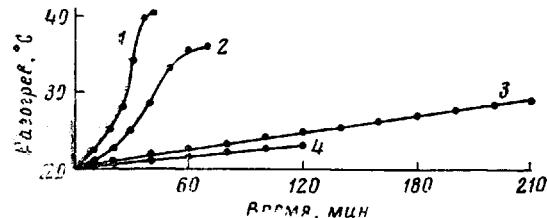


Рис. 1

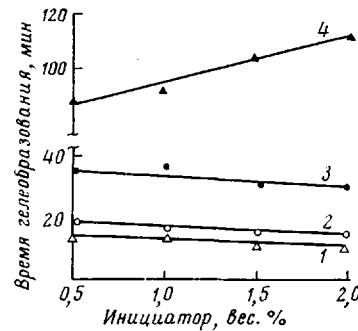


Рис. 2

Рис. 1. Термометрические кривые сополимеризации МК и ГТА в 5% (1), 30% (2), 45%-ной УК (3) и 50%-ном ДМФ (4). Содержание ГТА – 12%, удельная доля мономеров в реакционной смеси $Y_m^0=0,2$, инициатор – персульфат аммония – бисульфит натрия

Рис. 2. Зависимость точки гелеобразования от количества инициатора при сополимеризации МК и ГТА в растворителях: 5% (1), 20% (2), 30%-ной УК (3) и 50%-ном ДМФ (4)

СПЭ, полученные в среде «плохого» растворителя и при большом разбавлении мономерной смеси, характеризуются значительной гетерогенной пористостью в набухшем состоянии, внутренняя поверхность раздела которых достигает 100–120 m^2/ml набухшего сорбента [3]. Набухание таких СПЭ обусловлено, с одной стороны, размерами и количеством негелевых пор в гидратированном состоянии и, с другой – гелевой пористостью, образованной поперечными связями. Вклад в набухание негелевой или гелевой пористости зависит от условий проведения сополимеризации. Размер гелевых пор уменьшается с увеличением содержания ГТА и концентрации мономерной смеси. Влияние негелевой пористости на набухание СПЭ определяется факторами, обуславливающими начало микрорасслоения системы и образование дисперсии. Так, при одном и том же составе мономерной смеси коэффициент набухания $K_{наб}$ значительно изменяется при варьировании «качества» растворителя (рис. 3). Наибольшее набухание имеют сополимеры, полученные в среде «плохого» растворителя (5%-ной УК) и имеющие высокую внутреннюю поверхность раздела. В 30%-ной УК, обладающей большей сольватирующей способностью по отношению к сополимеру МК и ГТА, микрорасслоение и образование дисперсии происходит на больших глубинах превращения, что приводит к уменьшению негелевых пор в геле и соответственно к большему вкладу в набухание гелевой пористости. Увеличение $K_{наб}$ с повышением концентрации инициатора обусловлено формированием трехмерной структуры макроцепями различной молекулярной массы. $K_{наб}$ пористых СПЭ увеличивается также при уменьшении концентрации мономерной смеси (рис. 4), так как структурирование дисперсии происходит в присутствии большего объема растворителя.

Изменение степени набухания СПЭ от содержания ГТА показано на рис. 5. Падение набухания СПЭ с увеличением содержания ГТА, как это

имеет место для обычных ионитов, указывает, что в области малых содержаний ГТА больший вклад в набухание вносит гелевая пористость. Образцы, соответствующие этой части кривой, прозрачны в сухом и опалесцируют в набухшем состоянии. Вклад в набухание негелевой пористости

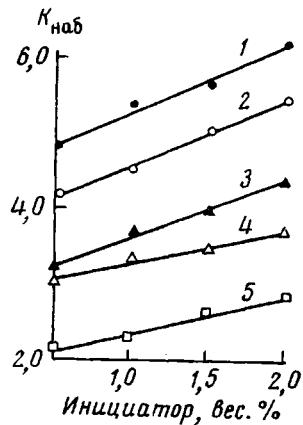


Рис. 3

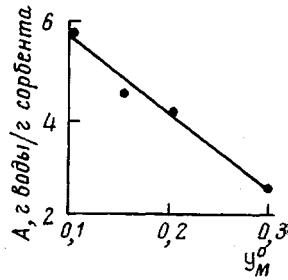


Рис. 4

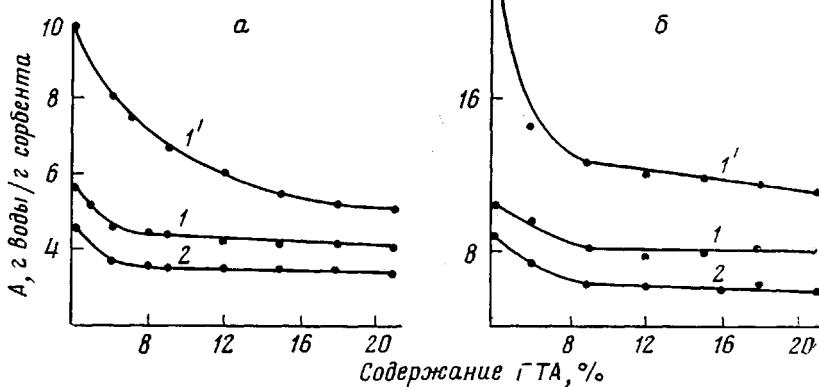


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость $K_{\text{наб}}$ Н-формы СПЭ в воде от количества инициатора при сополимеризации МК и ГТА в воде (1), 5- (2), 20- (3), 30%-ной УК (4) и 50%-ном водном ДМФ (5). Содержание ГТА – 12%, $U_m^0=0,2$

Рис. 4. Зависимость степени набухания A Н-формы СПЭ в воде от U_m^0 . Растворитель – 5%-ная УК, содержание ГТА 12%

Рис. 5. Зависимость степени набухания A (а) и удельного объема $v_{\text{уд}}$ (б) Н-формы СПЭ в воде и Н-На-формы от содержания ГТА при сополимеризации в среде 5- (1, 1') и 30%-ной УК (2) при $U_m^0=0,2$; 1 – набухание Н-формы СПЭ в воде, 1' – набухание Н-На-формы СПЭ в буфере pH 6,8

увеличивается с повышением содержания ГТА, что качественно подтверждается усилением матовости образцов в набухшем состоянии. При этом набухание СПЭ в Н-форме практически не изменяется в широкой области содержаний ГТА (8–21 вес. %). Это можно объяснить тем, что увеличение плотности спшивки микрогелевых частиц, сопровождающееся понижением степени гидратации, должно приводить одновременно к воз-

растанию негелевой пористости вследствие структурирования дисперсии в постоянном объеме растворителя. Для этих образцов СПЭ количество поглощенной воды в Н-форме в процессе набухания (4–4,3 г воды на 1 г сорбента) близко к содержанию растворителя в исходной реакционной смеси (удельная доля мономеров в реакционной смеси $Y_m^0=0,2$). Высокое набухание СПЭ в Н-форме в широкой области содержаний ГТА указывает на важную роль в набухании скрытой гетерогенной пористости, формирование которой происходит в условиях, близких к условиям гидратации СПЭ в процессе набухания в водных средах.

Наибольшей сорбционной емкостью по сывороточному альбумину (СА) обладают образцы, содержащие 9–15% ГТА (таблица). Однако вся

Сорбция сывороточного альбумина карбоксильными СПЭ (КМТ-М) *, полученнымными при различных условиях

| ГТА, % | КМТ-М-1 | | КМТ-М-2 | |
|-----------|------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|
| | емкость, мг/г | степень десорбции, % | емкость, мг/г | степень десорбции, % |
| 6 | Нет сорбции | | Нет сорбции | |
| 9 | 900 | 100 | То же | |
| 12 | 1500 | 80 | » | |
| 15 | 1000 | 85 | 400 | 85 |
| 18 | 700 | — | 500 | 100 |
| 21 | 600 | 85 | 700 | 70 |
| 27 | 350 | 95 | Нет сорбции | |

* КМТ-М-1 — (сорбент) получен в 5%-ной УК; КМТ-М-2 — в 30%-ной УК при $Y_m^0=0,2$.

область содержаний ГТА от 9 до 21% соответствует образцам со скрытой гетерогенной пористостью, пригодной для сорбции белков. Образцы, содержащие ГТА > 21%, характеризуются наряду со скрытой гетерогенной пористостью и явной. Они непрозрачны в сухом и набухшем состоянии, отличаются малой механической прочностью и практического интереса не представляют. Сорбции СА на СПЭ с гетерогенной пористостью, полученных при $Y_m^0=0,3$ (12%-ный ГТА, 5%-ная УК), не наблюдается.

Кривая зависимости набухания от содержания ГТА для СПЭ, полученных при сополимеризации в среде растворителя с лучшей сольватирующей способностью — 30%-ной УК, расположена ниже. Матовые в набухшем состоянии образцы, характеризующиеся наиболее выраженной гетерогенной пористостью, образуются при большем содержании ГТА (18% и выше). Более низкая набухаемость СПЭ в Н-форме и невысокая емкость сорбции по СА указывают на меньшие размеры пор. Кривая зависимости набухания СПЭ в Н-На-форме от содержания ГТА имеет обычный вид.

Сополимеризацию МК и ГТА начинали при 20° в присутствии персульфата аммония и бисульфита натрия в токе аргона при контролировании температуры внутри реакционной колбы. Все опыты проводили в сопоставимых условиях при одинаковом объеме реакционной смеси. После окончания подъема температуры образцы нагревали до 95° 0,5 часа, после чего измельчали, обрабатывали 0,5 н. раствором NaOH, 1 н. раствором HCl и водой.

Набухание СПЭ определяли весовым методом с помощью центрифугирования (2 воды на 1 г сухого ионита). Для тех же образцов был определен коэффициент набухания. Время наступления точки гелеобразования определяли приближенно по прекращению прохождения пузырька аргона. Сорбционную емкость по сывороточному альбумину определяли в статических условиях из 0,1 н. раствора ацетатного буфера при pH 4,7. Десорбцию осуществляли 0,1 M раствором фосфатного буфера (pH 6,8).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Кузнецова, К. М. Рожецкая, Б. В. Москвичев, Л. К. Шагаева, А. А. Селезнева, И. М. Огороднова, Г. В. Самсонов, Высокомолек. соед., A18, 355, 1976.
2. K. Dusek, Polymer Networks, ed by A. Y. Chormpff, S. Newmau, New York — London, 1971, p. 245.
3. Ю. С. Надежкин, Л. К. Шагаева, Н. Н. Кузнецова, А. В. Сидорович, Г. В. Самсонов, Высокомолек. соед., A17, 448, 1975.

SOME SPECIFIC FEATURES OF THREE-DIMENSIONAL COPOLYMERIZATION OF METHACRYLIC ACID AND HEXAHYDRO-1,3,5-TRIACRYLOYLTRIAZINE AND THEIR INFLUENCE ON THE SWELLING OF NETWORK POLYELECTROLYTES

*Kuznetsova N. N., Papukova K. P., Murav'eva T. D., Bilibina G. V.,
Andreeva V. I.*

Summary

The influence of the conditions of heterophase copolymerization of methacrylic acid and hexahydro-1,3,5-triacryloyltriazine (the solvent «quality», the monomer mixture concentration and the cross-linking agent content) on the swelling of network polyelectrolytes and the formation of latent heterogeneous porosity has been studied.