

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXIV

1982

№ 3

УДК 541(64+127):547.39

КИНЕТИЧЕСКИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ГЕКСАГИДРО-1,3,5-ТРИАКРИЛОИЛТРИАЗИНА

Муравьева Т.Д.

Известно [1–3], что вероятность возникновения гетерогенной сетчатой структуры полимера в значительной степени увеличивается при проведении процесса получения полимера в растворе. Изучение закономерности формирования надмолекулярной структуры трехмерного продукта непосредственно в процессе синтеза представляет весьма важную задачу. Особенно большое значение имеет решение данного вопроса в связи с синтезом пористых ионообменников, в основу которого положен принцип осадительной трехмерной полимеризации в присутствии растворителя.

В настоящем сообщении выяснены условия возникновения и процесс развития микрогетерогенной структуры высококпроницаемого биосорбента КМТ, получаемого радикальной сополимеризацией метакриловой кислоты (МАК) и гексагидро-1, 3, 5-триакрилоилтриазина (ГТА) в гетерофазных условиях [4, 5], а также установлена связь структурно-физических превращений с кинетикой сополимеризации.

Сополимеризацию МАК и ГТА проводили в среде 10 и 20%-ной уксусной кислоты при 20°. Инициатором служила окислительно-восстановительная система персульфат аммония – аскорбиновая кислота (0,5% от массы мономеров). Кинетику реакции изучали гидростатическим методом [6, 7] при различных соотношениях мономеров в исходной смеси. Оптическую плотность полимерно-мономерного раствора измеряли на спектрофотометре СФ-16 при $\lambda=540$ нм. Удельную поверхность сетчатых полиэлектролитов (СПЭ) в набухшем состоянии определяли методом малоуглового рентгеновского рассеяния [8].

Можно предположить, что изменяя концентрацию уксусной кислоты в реакционной смеси, возможно изменять средство образующегося сополимера к растворителю, а следовательно, начало фазового разделения в системе и степень набухания выпавших гетерогенных образований.

Из рис. 1 видно, что изучаемые процессы протекают с заметным гель-эффектом и незначительным автоторможением на конечных стадиях. Брутто-скорость процесса w была определена из наклона прямолинейных участков кинетических кривых (рис. 2). Графическая зависимость общей скорости сополимеризации от количества поливинильного соединения в различных растворителях свидетельствует о существенном влиянии качества растворителя на скорость процесса. Ранее было установлено [9], что в этих условиях в реакционной смеси образуются агрегаты коллоидных размеров.

В таком случае общая скорость процесса будет определяться скоростями реакций, протекающих не только в растворе, но также на поверхности и в массе частиц новой фазы. Доступность реакционных центров, по-видимому, будет определяться степенью гидратации полимерной фазы. Понижение набухания дискретных частиц (10%-ная уксусная кис-

лота) способствует «оклюзии» реакционного центра в более плотном полимерном клубке и понижению скорости обрыва, что и увеличивает общую скорость процесса.

При увеличении содержания поливинильного соединения скорость реакции также увеличивается, причем в тем большей степени, чем хуже «качество» растворителя (рис. 2). Это связано с тем, что растворимость ГТА резко понижается при уменьшении концентрации кислоты, что вызывает уменьшение термодинамического сродства сополимера к данному рас-

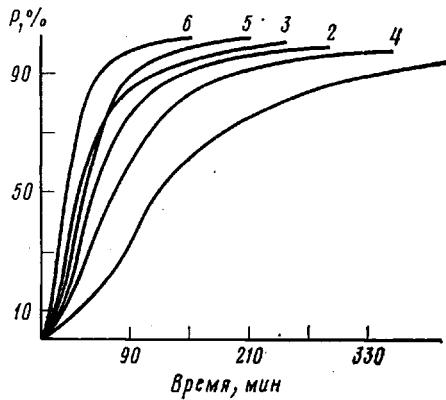


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые процессов сополимеризации МАК и ГТА в 20%-ной (1-3) и 10%-ной уксусной кислоте (4-6). Содержание ГТА, %: 1, 4 - 6, 2, 6 - 12, 5 - 9, 3 - 18. P - выход полимера

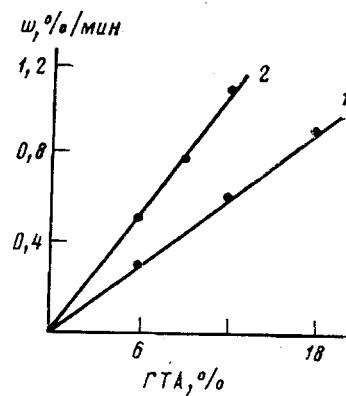


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость общей скорости w процесса сополимеризации от количества ГТА в 20%-ной (1) и 10%-ной уксусной кислоте (2)

творителю. Сополимер, обогащенный ГТА, хуже набухает и выпадает из растворителя при меньшем пересыщении раствора.

О появлении в полимеризующейся системе коллоидных образований судили также по изменению степени помутнения реакционной смеси. На рис. 3 приведена зависимость оптической плотности полимеризационного раствора от условий сополимеризации. Характерно, что ход кривых изменения оптической плотности коррелирует с ходом кинетических кривых. Время наступления гель-эффекта снижается, и скорость процесса увеличивается тем интенсивнее, чем интенсивнее помутнение реакционной смеси.

Поскольку полимеризация в указанной системе сопровождается появлением микрогетерогенных образований, представляется целесообразным обработать результаты кинетических данных на основе уравнения Авраами - Ерофеева [10, 11] предложенного для описания реакций, идущих через образование и рост частиц новой фазы $\Gamma = 1 - \exp(-kt^n)$ [12]. О применимости данного анализа для процессов полимеризации высказывались авторы работ [13, 14]. В данном уравнении показатель n дает качественную информацию о природе процессов зародышебразования, являясь параметром, характеризующим взаимосвязь структурных и кинетических факторов.

Так, из анализа экспериментальных данных, представленных в логарифмических координатах Авраами (рис. 4), следует, что начальный период сополимеризации МАК и ГТА в среде водной уксусной кислоты протекает квазигомогенно, на что указывает значение $n=1$, т. е. уравнение Авраами вырождается в обычное кинетическое уравнение первого порядка. Это, по всей видимости, вызвано влиянием растворителя на набухание

дискретных частиц. Дальнейший ход сополимеризации во всех рассматриваемых случаях описывается уравнением с $n > 1$, причем перегибы на прямых свидетельствуют о сложных структурных превращениях, происходящих в системе во время полимеризации, что находит свое отражение в изменении n по ходу процесса.

Так, полимеризация в среде 10%-ной кислоты с 12% ГТА характеризуется наибольшими значениями n (достигающими 2,4), что отражает значительное влияние процесса образования надмолекулярной структуры на течение полимеризации (рис. 4). При уменьшении количества ГТА уве-

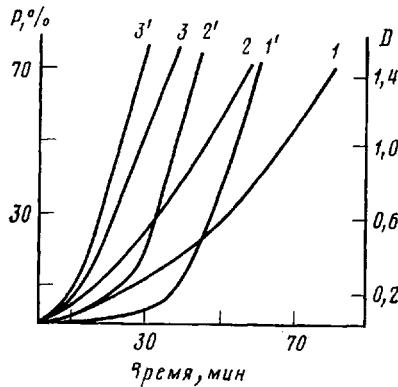


Рис. 3

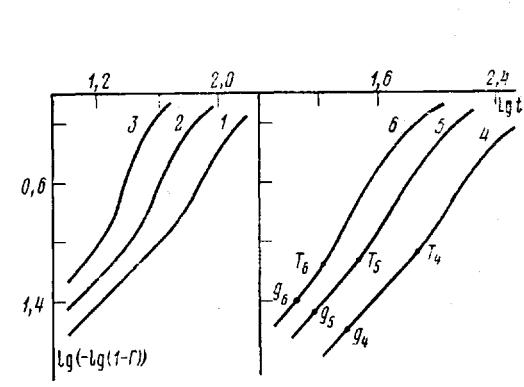


Рис. 4

Рис. 3. Изменение оптической плотности полимерно-мономерного раствора по ходу процесса ($1'-3'$) и выхода полимера ($1-3$) при проведении реакции в 10%-ной уксусной кислоте. Количество ГТА, %: 1, $1' - 6$, 2, $2' - 9$, 3, $3' - 12$

Рис. 4. Зависимость глубины полимеризации от времени в координатах Авраами для сополимеризации в 10%-ной (1-3) и 20%-ной уксусной кислоте (4-6). Количество ГТА, %: 1, 4 - 6, 2 - 9, 3, 5 - 12, 6 - 18

личивается вклад псевдогомогенной области в ход процесса, о чем свидетельствует увеличение длины прямолинейного участка с $n=1$.

В этих условиях образуются весьма проницаемые гетерогенные сетчатые полиэлектролиты, внутренняя поверхность раздела которых достигает 100–200 м²/мл набухшего сорбента. Сополимеры имеют наибольшее набухание и обладают гетерогенными порами с размерами 10–30 нм и более, разреженными пространствами между уплотненной гелевой фазой и обеспечивающими достаточную проницаемость и емкость сорбции макромолекул белков при 100%-ном выходе белка при десорбции [5].

Процесс сополимеризации МАК и ГТА в среде относительно «хорошего» растворителя — 20%-ной уксусной кислоты (рис. 4) протекает квазигомогенно до значительно больших глубин полимеризации, несмотря на образование сетчатого продукта и микрогетерогенность. При сопоставлении точки геля g и времени наступления автоускорения T видно, что в системе, уже потерявшей текучесть, процесс полимеризации продолжает развиваться, подчиняясь уравнению Абраами с $n=1$. Следовательно, можно предположить, что в среде 20%-ной кислоты образуются высоконабухающие надмолекулярные частицы, не оказывающие существенного влияния на кинетику процесса. Автоускорение развивается при появлении в системе частиц новой фазы, значения n при этом не превышают 1,8.

Сополимеры, полученные в среде относительно хорошего растворителя, характеризуются более равномерной псевдогелевой структурой, плохо проницаемой для макромолекул белков. Внутренняя поверхность раздела колеблется в районе 20–40 м²/мл набухшего сорбента. Увеличивается доля гелевых пор, а размеры разрежений значительно понижаются и составляют 5–10 нм [5].

Таким образом, степень взаимодействия среды с полимером определяет гетерофазность процесса, а следовательно, и структуру гетерогенных сеток.

Использование кинетического анализа процесса сополимеризации на основе уравнения Авраами позволило выделить основные стадии течения процесса, а именно: квазигомогенную область, характеризующуюся образованием весьма набухающих микроэтерогенных частиц, и собственно гетерофазную область, которая и определяет формирование неоднородной структуры полимера, обладающего этерогенной пористостью в гидратированном состоянии. Подобный анализ оказался весьма полезным при разработке направленного синтеза сеччатых полиэлектролитов. Изменяя условия сополимеризации, т. е. применяя растворитель с различным термодинамическим сродством к полимеру, можно получить СПЭ с заранее заданной структурой: от прозрачных гелевых, малопроницаемых сеток до структур, обладающих значительной дефектностью и неоднородностью, что обеспечивает достаточную проницаемость для белков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dušek K., Prins W. Advances. Polymer Sci., 1969, № 6, p. 1.
2. Dušek K. In: Polymer Networks. London — New York: 1971, p. 245.
3. Влодавец И. Н., Ребиндер П. А. Вестн. АН СССР, 1962, № 11, с. 80.
4. Кузнецова Н. Н., Папукова К. П., Муравьева Т. Д., Билибина Г. В., Андреева В. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1957.
5. Кузнецова Н. Н., Юрченко В. С., Папукова К. П., Муравьева Т. Д., Дубинина Н. И., Цуканова Л. И., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 4, с. 244.
6. Зотов Л. И., Седов Л. Н. Пласт. массы, 1969, № 9, с. 68.
7. Седов Л. Н., Зотов Л. И. Пласт. массы, 1966, № 7, с. 59.
8. Надежин Ю. С., Шатаева Л. К., Кузнецова Н. Н., Сидорович А. В., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 448.
9. Шатаева Л. К., Кузнецова Н. Н., Елькин Г. Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979, с. 69.
10. Avrami M. J. Chem. Phys., 1939, № 7, p. 1103.
11. Ерофеев В. В. Докл. АН СССР, 1946, т. 52, № 6, с. 515.
12. Шарплез А. Кристаллизация полимеров. М.: Мир, 1968, с. 87.
13. Рошупкин В. П., Озерковский Б. В., Карапетян З. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2239.
14. Липатова Т. Э., Зубков С. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 7, с. 1555.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
28.VII.1989

УДК 541.64:547.241

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИИМИДОВ ТРИФЕНИЛФОСФАТОМ

Лайус Л. А., Дергачева Е. Н., Петрова Е. М.,
Жукова Т. И., Флоринский Ф. С.

Известно [1, 2], что эфиры фосфорной кислоты и некоторые другие фосфорсодержащие соединения, введенные в растворы полiamидокислот (ПАК), повышают термическую стабильность полученных из них полииимидов. Это выражается в снижении скорости выделения летучих продуктов и поглощения кислорода при термоокислительной деструкции, а также в большей устойчивости механических свойств стабилизированных полииимидов при высокой температуре [3]. Однако введение в полимер различных добавок нередко приводит к ухудшению механических свойств исходного продукта. Особый интерес представляет трифенилфосфат (ТФФ), который не снижает исходные реформационно-прочностные характеристики полииимида пленок и хорошо стабилизирует их.