

УДК 541.(64+515):532.77:542.952

© 1989 К. М. Рожецкая, Н. А. Калинина, К. П. Папукова,  
О. В. Каллистов, Г. В. Самеонов

**ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВОЙ  
КИСЛОТЫ И N, N'-ЭТИЛЕНДИМЕТАКРИЛАМИДА  
В РАСТВОРЕ НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ  
ФОРМИРОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР**

Исследована кинетика химических и динамика структурных превращений в начальной стадии сополимеризации метакриловой кислоты с N,N'-этилендиметакриламидом путем анализа растворимых сополимеров до точки гелеобразования и золь-фракции. Методом рассеяния поляризованного света получена количественная информация о структурных изменениях в ходе процесса. Особенности структурообразования развивающихся полимерных сеток в различных условиях синтеза определяются прежде всего энергетическим взаимодействием между микрогелевыми заготовками и средой. Характер специфических взаимодействий, возникающих при этом в сополимере, влияет на соотношение процессов меж- и внутримолекулярного спшивания, определяет топологию и свойства сетчатых структур.

Работа посвящена исследованию особенностей процессов структурообразования высокопроницаемых биосорбентов на основе акриловых кислот с ди- и тривинильными соединениями амидного типа [1]. Изучена начальная стадия сополимеризации метакриловой кислоты (МАК) с N,N'-этилендиметакриламидом (ЭДМА), поскольку химические и физические процессы на этом этапе оказывают непосредственное влияние на структуру образующегося сополимера [2].

Сополимеризацию проводили при содержании ЭДМА 4 мол.% и концентрации раствора мономерной смеси 20%. В качестве растворителей применяли водные растворы 5-, 45- и 60%-ной уксусной кислоты. Особенности процесса структурообразования изучаемых сополимеров в среде указанных растворителей связаны с тем, что структура неионизированной полиметакриловой кислоты (ПМАК) в воде стабилизирована преимущественно за счет гидрофобных взаимодействий метильных групп [3, 4], а в среде органических растворителей — внутрицепными водородными связями [5, 6].

Для экспериментального исследования применяли метод постадийного выделения, очистки и анализа фракций растворимого сополимера до точки геля и золь-фракции после точки геля.

Установлено, что постоянство состава сополимеров независимо от качества растворителя сохраняется. Определены константы сополимеризации на начальном этапе реакции до точки геля при конверсии не выше 3% и показано, что ЭДМА в сополимере распределяется неравномерно  $r_1(\text{МАК})=0,79\pm 0,12$ ,  $r_2(\text{ЭДМА})=0,8\pm 0,05$ ,  $r_1r_2=0,63$ .

Термодинамическое качество растворителя на начальной стадии реакции сополимеризации определено по величине параметра Хаггинса  $\chi$  при температуре ( $26\pm 0,02^\circ$ ) как тангенс угла наклона приведенной вязкости сополимера и концентрации [7]. Значения  $\chi$ , приведенные в табл. 1, показывают, что плохим растворителем является 5%-ная кислота, хорошим 45%-ная, а 60%-ная кислота занимает промежуточное положение. Соответственно указанным растворителям формирующиеся системы условно назовем I, II и III. Для модельной системы ПМАК в среде этих растворителей получены сопоставимые величины (табл. 1).

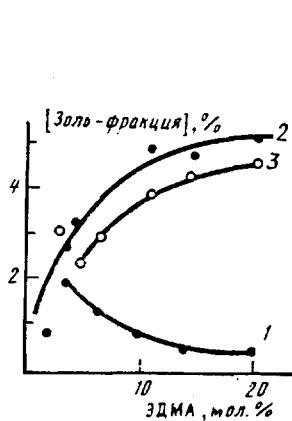


Рис. 1

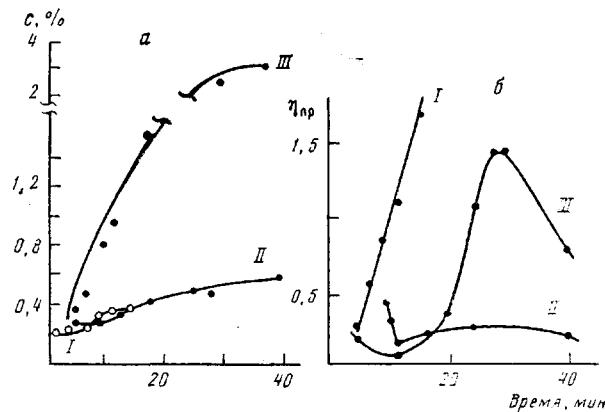


Рис. 2

Рис. 1. Выход золь-фракции после точки гелеобразования в зависимости от содержания ЭДМА в сополимере в уксусной кислоте концентрации 5 (1), 45 (2) и 60% (3)

Рис. 2. Зависимости концентрации раствора сополимера (а) и приведенной вязкости (б) от продолжительности гелеобразования систем I–III

Модельная система была использована для оценки специфических взаимодействий в сополимере на начальной стадии реакции. С этой целью были определены температурные зависимости  $\chi$  для ПМАК. Приведенные данные показывают, что в среде плохого растворителя (5%-ная кислота) это преимущественно гидрофобные взаимодействия, усиливающиеся при повышении температуры [3]. В менее полярном растворителе (60%-ной кислоте) взаимодействие за счет водородных связей в сополимере ослабляется при повышении температуры.

Для оценки направленности конкурирующих реакций меж- и внутримолекулярного сшивания в среде исследуемых растворителей изучен выход золь-фракции после точки гелеобразования при различном содержании ЭДМА в сополимере (рис. 1). Очевидно, в 45- и 60%-ной уксусной кислоте с увеличением содержания ЭДМА преобладают процессы внутримолекулярного сшивания — циклизации, а в 5%-ной кислоте — процессы межмолекулярного сшивания [7]. Кривые стремятся к предельным значениям при содержании ЭДМА ~20 мол. %.

В области, соответствующей 4 мол. % ЭДМА, выход золь-фракции для всех трех систем примерно одинаков, а физико-химические и сорбционные свойства трехмерного полимера различны. В связи с этим было важно выяснить, каковы различия процессов структурообразования в области указанных мольных соотношений компонентов системы. Кинетические закономерности начальной стадии формирования сетчатой структуры в различных условиях приведены в табл. 2 и на рис. 2. Для получения количественной информации о структурных особенностях формирующегося сополимера было проведено изучение трех систем методом рассеяния поларизованного света (РПС) в широком диапазоне углов рассеяния (40–

Таблица 1

Параметры Хаггинаса для растворимого сополимера МАК – ЭДМА и ПМАК в растворах уксусной кислоты

Концентрация кислоты, %	$\chi$ при 26° растворимого сополимера до точки геля	$\chi$ для ПМАК при $T^{\circ}$		
		26	40	60
5	1,6	1,15	1,05	1,40
45	0,5	0,35	0,35	0,35
60	0,8	0,68	0,54	0,52

Таблица 2

## Параметры реакции области гелеобразования в различных условиях синтеза

Растворитель	Глубина превращения в точке геля, %	Скорость структурообразования, %/мин	Значения параметров											
			$\frac{1}{[C]} \cdot \frac{\%}{\text{мин}}$			$\frac{1}{[C]} \cdot \frac{\%}{\text{мин}}$			$\frac{1}{[C]} \cdot \frac{\%}{\text{мин}}$			$\frac{1}{[C]} \cdot \frac{\%}{\text{мин}}$		
			$\eta_{\text{пр}}$	$\chi$	$\eta_{\text{пр}}$	$\chi$	$\eta_{\text{пр}}$	$\chi$	$\eta_{\text{пр}}$	$\chi$	$\eta_{\text{пр}}$	$\chi$	$\eta_{\text{пр}}$	$\chi$
5%-ная кислота (система I)	2,0	0,12	100	0,26	0,90	95–100	4,7	1,4	8–10	0,29	1,7	8–10		
45%-ная кислота (система II)	4,5	0,05	100	0,43	0,55	65	0,18	0,9	45	0,50	1,1	45		
60%-ная кислота (система III)	15,0	0,41	100	0,21	0,75	65	0,75	1,1	55	0,55	1,4	55		

Примечание. Глубину превращения определяли графически [9]; реакция в системах I и II протекала при 20°, в системе III — при 60°; двойные связи определяли бром-бромидным методом [10]; вязкость измеряли в вискозиметре Уббеледе при pH=1,0; золь-фракцию выделяли сразу после потери системой текучести.

Таблица 3

Параметры \* растворимых сополимеров в области гелеобразования и золь-фракций после точки геля по данным метода РПС  
(Концентрация растворов 0,2–0,7%)

Система	Время, мин	Концентрация раствора, %	Статистические параметры рассеяния среды				
			$a_V \cdot 10^{-8}$	$\langle \eta^2 \rangle$	$a_H^1 \cdot 10^{-8}$	$a_H^2 \cdot 10^{-8}$	$\langle \delta^2 \rangle \cdot 10^{-8}$
I	4	0,22	255	$6,4 \cdot 10^{-8}$	350	190	1,5
	10	0,32	290	$2,8 \cdot 10^{-8}$	370	140	2,1
	12	0,34	300	$2,4 \cdot 10^{-8}$	450	175	1,4
	Золь-фракция	261	$2,6 \cdot 10^{-8}$	340	200	0,7	
II	18,5	0,40	400	$1,9 \cdot 10^{-8}$	317	95	3,4
	29,0	0,48	380	$5,1 \cdot 10^{-9}$	300	105	1,9
	36,0	0,52	360	$5,6 \cdot 10^{-9}$	320	93	2,3
	Золь-фракция	297	$1,3 \cdot 10^{-8}$	330	85	5,9	
III	20	1,56	215	$2,2 \cdot 10^{-7}$	480	—	1,5
	30	2,30	245	$3,0 \cdot 10^{-7}$	315	—	4,8
	40	3,30	325	$2,4 \cdot 10^{-7}$	400	—	4,5
	Золь-фракция	380	$6,3 \cdot 10^{-8}$	565	—	5,9	

\*  $\langle \eta^2 \rangle$  — средний квадрат флуктуации средней поляризуемости (плотности) среды;  $a_V$  — радиус корреляции флуктуации плотности, связанный с размерами оптически наиболее плотных областей в рассеивающей среде;  $\langle \delta^2 \rangle$  — среднеквадратичная оптическая анизотропия рассеивающего объема;  $a_H^1$  — радиус корреляции ориентации оптических осей рассеивающих элементарных объемов, который характеризует размер наиболее упорядоченных областей в рассеивающей среде.

140°) на фотоэлектрическом диффузометре ФИС-3М. Данные РПС обработаны по методике [8], которая позволила рассчитать для каждой системы четыре статистических параметра (табл. 3).

Обработка данных анизотропной компоненты рассеяния в рамках теории Дебая — Бики — Штейна дает возможность получить значения радиусов корреляции ориентации, которые условно названы микроанизотропными элементами рассеяния первого и второго типов.

Из табл. 2 видно, что в системе I глубина превращения в точке геля наименьшая из всех изучаемых систем, а скорость образования сетчатой структуры наибольшая. «Подвешенные» двойные связи в сополимере до

точки геля остаются свободными (100%) и используются в основном эффективно. Небольшая остаточная ненасыщенность золь-фракции после точки геля и конечного сополимера (8–10%) свидетельствует о незначительной доле реакции циклизации в точке геля.

Учитывая, что в 5%-ной уксусной кислоте в сополимере преобладают гидрофобные взаимодействия (табл. 1), а также на основании данных о структуре ПМАК в воде [4] можно предположить, что в исследуемой системе I элементы структуры находятся в кинетически выгодном положении [11]. В этих условиях, как показано на рис. 2, по-видимому, наблюдается рост первоначально компактных микрогелевых заготовок: кинетическая зависимость приведенной вязкости  $\eta_{sp}$  линейно растет с большой скоростью в течение процесса до точки геля в узком интервале концентраций. При этом наблюдается наибольшее из всех изученных систем возрастание  $\chi$  (табл. 2). Развивающаяся структура, по-видимому, стабилизируется в основном гидрофобными взаимодействиями. Сопоставляя эти данные с исследованиями процесса сополимеризации в системе I методом РПС (табл. 3), можно предположить, что именно увеличение размеров упорядоченных микрэлементов структуры  $a_h$  и  $a_{h_2}$ , т. е. рост упорядоченных микрогелевых заготовок (рис. 2), приводит к образованию структур, содержащих микроанизотропные более плотные домены с различной корреляцией ориентации. При этом резкое снижение параметров  $\langle r^2 \rangle$  и  $\langle \delta^2 \rangle$  в системе I можно объяснить быстрым уменьшением числа рассеивающих центров за счет их слияния при возрастании числа межмолекулярных контактов в процессе сополимеризации.

В системах II и III степень использования «подвешенных» двойных связей до точки геля велика. В обеих системах скорости реакции заметно снижаются по сравнению с системой I. Самая низкая скорость наблюдается в системе III. Сдвиг точки геля в сторону больших глубин превращения усиливается при переходе от системы II к системе III. Подобные закономерности свидетельствуют о значительном вкладе реакции внутримолекулярного спшивания [7]. Об этом же свидетельствует значительное содержание «подвешенных» двойных связей в золь-фракции и в готовом сополимере.

Сравнительное исследование  $\eta_{sp}$  и концентрации сополимера как функции продолжительности сополимеризации для систем II и III (рис. 2) показывает, что процесс структурообразования протекает в три этапа.

Первый этап (падение  $\eta_{sp}$ ) можно связать с процессом внутримолекулярного спшивания в условиях разбавленного раствора до концентрации 0,3% для системы II и 1,1% для системы III. На втором этапе увеличение концентрации сополимера в растворе (рис. 2, a) (в большей степени в системе III) приводит, по-видимому, к изменению специфических взаимодействий в сополимере, которое сопровождается ростом и накапливанием структурных элементов ( $\eta_{sp}$  при этом возрастает). На третьем этапе при концентрации укрупненных микрогелевых заготовок в растворе (для системы II – 0,44% и для системы III – 2,2%) вновь создаются благоприятные условия для заметного вклада реакции циклизации. При этом  $\eta_{sp}$  падает.

Для системы II характерно падение  $\eta_{sp}$  при небольшом изменении концентрации раствора сополимера. Значения  $\eta_{sp}$  в целом самые низкие из трех исследуемых систем. На втором этапе происходит наиболее значительное увеличение концентрации раствора при слабом возрастании  $\eta_{sp}$ . Эти явления могут быть связаны с преобладанием процессов циклизации в среде хорошего растворителя, в котором структурные элементы являются гибкоцепными. Значения параметра  $\chi$  при этом закономерно возрастают и остаются наименьшими из исследуемых систем (табл. 2). Структурные особенности системы II состоят в том, что значения параметра  $a_V$ , характеризующего размеры наиболее плотных областей, в среднем более чем на 100 Å превышают значения  $a_V$  для ранее рассмотренной системы I. Этот факт является следствием увеличения корреляционного радиуса при соответствующем изменении молекулярных размеров в хорошем растворителе по сравнению с плохим [8]. Параметры  $a_{h_1}$  и  $a_{h_2}$  уменьшаются

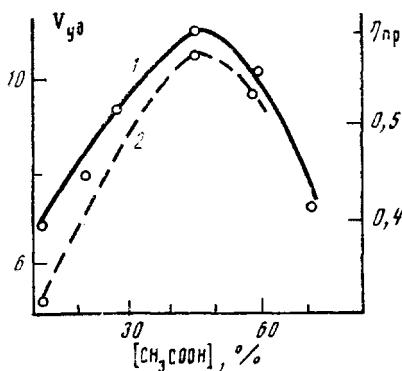


Рис. 3

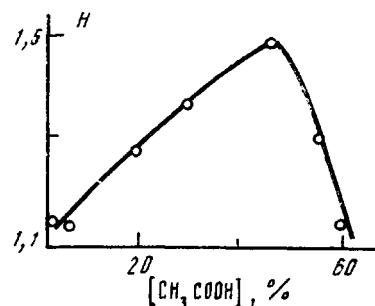


Рис. 4

Рис. 3. Набухание сетчатых сополимеров  $V_{уд}$  (1) и приведенная вязкость  $\eta_{пр}$  (2) золь-фракции после точки гелеобразования сополимеров, синтезированных в водных растворах уксусной кислоты различной концентрации ( $V_{уд}$  при  $pH=1.5$ ;  $\eta_{пр}$  при  $pH=1.0$ )

Рис. 4. Зависимость относительной гидратации  $H$  сетчатых сополимеров от концентрации уксусной кислоты ( $H$  – отношение удельной доли воды в набухшем сополимере в точке полунейтрализации к удельной доле воды в набухшем сополимере в неионизированной форме)

симбатно  $a_v$ , причем их абсолютные значения меньше, чем  $a_v$ . Можно предположить, что микроанизотропные области находятся внутри более плотных элементов структуры, и это обстоятельство мешает активному процессу межмолекулярного сшивания.

Особенности системы III видны наиболее четко на втором этапе, когда при увеличении концентрации сополимера в растворе наблюдается резкое возрастание  $\eta_{пр}$ , симбатное зависимости  $\eta_{пр}$ , наблюдавшейся в системе I. Известно, что характеристическая вязкость ПМАК в среде органического растворителя меньшей полярности, чем вода, значительно возрастает [12]. Для ПМАК в среде исследуемых растворителей соотношение  $\eta_{пр}$  в 60- и 5%-ной кислоте равно 3, а для золь-фракции сополимеров, формирующихся в среде данных растворителей, это соотношение  $\sim 2$  (рис. 3). Значения  $\chi$  (табл. 2) возрастают в течение всего процесса, отражая влияние специфических взаимодействий в сополимере на соотношение процессов меж- и внутримолекулярного сшивания.

Описывая указанные особенности структуры системы III с помощью данных РПС (табл. 3), можно связать первый этап реакции (уменьшение  $a_v$  и  $a_h$  при значениях  $a_h$ , всегда больших  $a_v$ ) с актами циклизации. В системе III накапливаются микрогелевые заготовки микроанизотропной природы. Увеличение  $\langle \eta^2 \rangle$  на втором этапе реакции до максимума, видимо, происходит вследствие изменения качества среды при увеличении количества рассеивающих центров, что приводит к микрофазовому разделению в процессе сополимеризации, причем на более ранних стадиях, чем в системе I.

На втором этапе осуществляется перестройка микроструктуры рассеивающей среды, сопровождающаяся созданием надмолекулярных микродоменов со все увеличивающейся в ходе реакции оптической анизотропией структурных единиц. Система III как бы стремится к мезоморфному состоянию, однако ближе к точке геля эта тенденция встречает препятствие вследствие возрастания доли реакции циклизации. Закономерно поэтому уменьшение параметров  $\langle \eta^2 \rangle$  и  $\langle \delta^2 \rangle$  на третьем этапе. Можно предположить, что в системе III уже на ранних стадиях возникает структура, содержащая достаточно крупные ( $a_h > 500 \text{ \AA}$ ) микроупорядоченные элементы, образование которых характерно только для этой системы.

Очевидно, микрогелевые заготовки в системе II и III находятся в кинетически невыгодном состоянии [11]. Низкие скорости процессов в этих системах связаны с количеством неиспользованных «подвешенных» двойных связей, «окклюдированных» в циклических микрогелевых заготовках.

При этом «окклюзия» увеличивается в менее гибких, крупных, микроупорядоченных структурных элементах системы III, как показано в табл. 2.

Полученные данные показывают, что свойства готовых структур за-кладываются на начальном этапе структурообразования до точки геля. Из табл. 2 видно, что золь-фракция обладает составом и ненасыщенностью сетчатого сополимера. Она обнаруживает склонность к микрофазовому разделению в системах I и III. Изменение  $\chi$  золь-фракции для всех исследуемых систем аналогично изменению  $\chi$  растворимого сополимера до точки геля (табл. 2), при этом сохраняется корреляция с набуханием соответствующих готовых структур (рис. 3).

Исследованные различными методами на ранних стадиях реакции структурные особенности систем I–III позволяют прогнозировать макро-структуру сетчатых сополимеров [13]. Трехмерные структуры, соответствующие системам II и III, характеризуются нарушениями однородности структуры, содержат циклы с большой ненасыщенностью. При этом сетчатые сополимеры системы II мало гидратируются, структурно подвижны, наиболее однородны по плотности и не дают обратимости сорбции. Сетчатые полимеры, соответствующие системам I и III, гетерогенны по плотности, обладают устойчивостью формы, как показано на рис. 4, при этом хорошо гидратируются и дают полную обратимость сорбции белков и ферментов [13].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шатаева Л. К., Кузнецова Н. Н., Елькин Г. Э. // Карбоксильные катиониты в биологии. Л., 1979. С. 57.
2. Тверогов Н. Н., Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1274.
3. Некрасова Т. Н., Габриелян А. Г., Птицын О. Б. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 11. № 2. С. 297.
4. Кабанов В. А., Топчев Д. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 1324.
5. Кузнецов Н. А., Роганова З. А., Смолянский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 791.
6. Некрасова Т. Н., Чурыло Э. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 5. С. 1103.
7. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Сетчатые полимеры. М., 1979.
8. Калистов О. В., Кривобоков В. В., Калинина Н. А., Силинская И. Г., Кутузов Ю. И., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 968.
9. Wesslau H. // Angew. Makromolek. Chemie. 1967. В. 1. № 8. S. 56.
10. Критч菲尔д Ф. Е. // Анализ основных функциональных групп в органических соединениях. М., 1965. С. 134.
11. Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 10. С. 2313.
12. Фрисман Э. В., Сибилева М. А., Неуен Тхи Ким Нгак, Некрасова Т. Н. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 6. С. 1834.
13. Юрченко В. С., Пасечник В. А., Кузнецова Н. Н., Рожецкая К. М., Соловьева Л. Я., Самсонов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 179.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
28.06.88

K. M. Rozhetskaya, N. A. Kalinina, K. P. Papukova, O. V. Kallistov,  
G. V. Samsonov

#### CHEMICAL AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN RADICAL COPOLYMERIZATION OF METHACRYLIC ACID AND N, N'-ETHYLENEDIMETHACRYLAMIDE IN SOLUTION ON THE INITIAL STAGE OF FORMATION OF NETWORK STRUCTURES

#### Summary

Kinetics of chemical and dynamics of structural transformations on the initial stage of copolymerization of methacrylic acid with N,N'-ethylenedimethacrylamide has been studied by analysis of soluble copolymers up to the gel-point and sol fraction. The quantitative information about the structural changes during the process has been obtained by polarized light scattering method. Features of structurization of developing polymer networks in various conditions of synthesis depend firstly on the energetic interaction between microgel centres and a medium. The character of special interactions arising in copolymer affects the ratio of inter- and intra-molecular crosslinking processes affecting the topology and properties of network structures.