

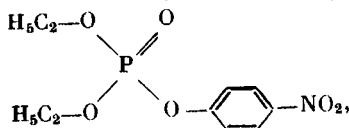
УДК 541(64+183):547.241

© 1992 г. Ю. А. Осинкин, Д. И. Рабенко, А. К. Андрианов,
В. В. Чупов, Н. А. Платэ

**О ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МАТРИЦЫ
НА СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ
СОРБИРОВАТЬ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Синтезирован ряд полимерных гидрогелей на основе сшитого полиакриламида и его сополимеров с N-винилпирролидоном, метилметакрилатом и n-бутилметакрилатом и изучена их сорбционная способность по отношению к модельному органофосфату — параоксону. Показано, что неспецифическая сорбция параоксона определяется как структурой сшитого полиакриламида, так и природой введенных в состав его сополимеров гидрофобных звеньев, причем при единичном распределении сомономеров сорбционная емкость коррелирует с их гидрофобностью.

Одной из перспективных задач химии медико-биологических полимеров является создание полимерных катализаторов нуклеофильных реакций, в частности реагентов, обладающих повышенной гидролитической активностью в отношении некоторых токсичных фосфорорганических соединений (ФОС) [1]. Ранее мы сообщали [2, 3] о синтезе и свойствах полиакриламидных гидрогелей, включающих ненасыщенные производные N-оксимов различного химического строения, гидролитически активных по отношению к O, O'-диэтил-n-нитрофенилфосфату (параоксону)



являющемуся моделью токсичных ФОС. Известно, что механизм гидролиза ФОС нерастворимыми полимерными реагентами с иммобилизованными реакционноспособными группами, как правило, включает диффузию гидролизуемого вещества в гидрогелевую матрицу, концентрирование его в зоне реакции, непосредственно реакцию гидролиза и диффузию продукта реакции из матрицы геля. Поскольку коэффициенты диффузии низкомолекулярных веществ в полимерных неионогенных гидрогелях близки к коэффициентам диффузии этих веществ в воде [4], можно полагать, что изменение химического строения полимерной матрицы должно сказываться на второй стадии приведенной выше схемы реакции гидролиза за счет изменения характера неспецифической сорбции органофосфатов и их концентрации вблизи активных центров, а следовательно, и на скорости гидролиза ФОС.

В этой связи цель настоящей работы — изучение особенностей связывания параоксона гидрогелями на основе полиакриламида в зависимости от их структуры и химического состава.

Сшитые сополимеры акриламида получали радикальной сополимеризацией в воде или водно-диоксановой смеси соответствующих мономеров под действием инициирующей системы персульфат аммония — N, N, N', N'-тетраметилэтанедиамин согласно работе [4]. Набухшие в воде сополимеры измельчали, промывали водой до полного удаления непрореагировавших

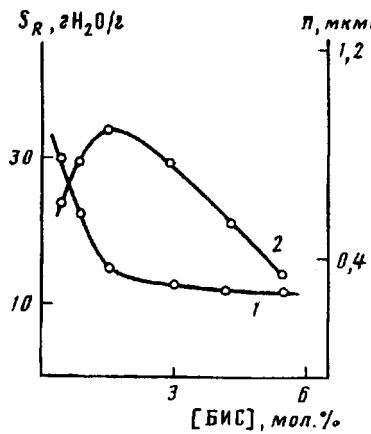


Рис. 1

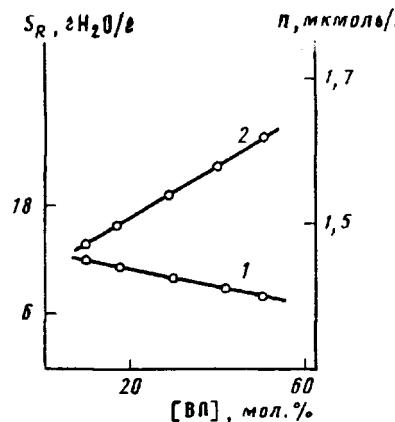


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость равновесной степени набухания S_R (1) и сорбционной емкости n (2) ПАА-гидрогелей от количества сшивющего агента в исходной смеси. Здесь и на рис. 2 начальная концентрация параоксона $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $pH = 7,0$, $T = 20^\circ$. Все величины рассчитаны на 1 мл набухшего сополимера

Рис. 2. Зависимость равновесной степени набухания S_R (1) и сорбционной емкости n (2) сшитых сополимеров ПАА с ВП от количества звеньев ВП в сополимере. Количество сшивющего агента во всех образцах составляет 1,5 мол. %

мономеров, контролируемого спектрофотометрически по поглощению при 245 нм, и лиофильно высушивали. Равновесную степень набухания определяли гравиметрически в соответствии с методикой [4]. Сорбцию параоксона измеряли спектрофотометрически ($\lambda = 280$ нм) по изменению оптической плотности растворов после установления равновесного значения концентрации параоксона [3]. Составы сополимеров и константы сополимеризации определяли аналогично работе [2]. Расчет параметров $\bar{M}_c^{\text{теор}}$ проводили согласно [5], а $\bar{M}_c^{\text{набух}}$ — по уравнению Флори — Ренера [6], используя экспериментально измеренные величины равновесного набухания S_R .

Как было показано ранее [7], гидрогели на основе сшитого полиакриламида (ПАА) являются высоконабухающими и высокопроницаемыми для низкомолекулярных веществ системами, но не обладают высокой сорбционной способностью по отношению к органическим соединениям. Действительно, как видно из рис. 1, степень набухания ПАА-гидрогелей S_R закономерно падает с ростом количества звеньев сшивющего агента, тогда как их сорбционная емкость n имеет экстремальный характер: максимум количества сорбированного параоксона наблюдается для гелей, степень сшивания которых невысока. Из табл. 1, в которой приведены рассчитанные на основе составов мономерных смесей и из степеней равновесного набухания величины средних длин полимерных цепей между сшивками, следует, что при концентрации сшивющего агента выше 1,5 мол. % частота сетки реального ПАА существенно меньше частоты идеальной сетки, что может

Таблица 1

Значения экспериментальных и теоретически рассчитанных параметров сетки ПАА-гидрогелей в зависимости от количества сшивющего агента

БИС, мол. %	$\bar{M}_c^{\text{теор}}$	$\bar{M}_c^{\text{набух}}$
1,4	2500	920 ± 80
1,5	2330	1320 ± 90
1,6	2180	2300 ± 100
1,7	2050	3500 ± 100

Таблица 2

Сорбция параоксона метакрилатсодержащими гидрогелями.
 (Состав сополимеров: 96,5 мол.% акриламида +1,5 мол.% БИС + 2,0 мол.% метакрилатов.
 20° , pH = 7,0)

Состав геля	S_R	$n \cdot 10^6$, моль/мл	\bar{R}
ПАА	17,5	(0,9 ± 0,3)	—
ПАА — ММА	16,0	(1,5 ± 0,4)	1,04
ПАА — БМА	15,1	(2,4 ± 0,4)	1,06

быть связано с частичным расходованием бисакриламида (БИС) на внутримолекулярное сшивание. Уменьшение же количества сорбированного параоксона может быть обусловлено изменением характера структуры гелей при высоких концентрациях сивающего агента (при той же частоте сетки): гели становятся макропористыми, размеры стенок пор гелей существенно возрастают, а величина общей поверхности при этом значительно уменьшается [8]. В силу указанных причин для последующих исследований были выбраны гидрогели, содержащие одинаковое количество звеньев сивающего агента (1,5 мол.%).

Изменение химического строения матрицы ПАА-гидрогелей осуществляли введением в состав сшитого сополимера различного количества звеньев других неионогенных сомономеров: N-винилпирролидона (ВП), метилметакрилата (ММА) и *n*-бутилметакрилата (БМА), вступающих в реакцию радикальной сополимеризации с акриламидом и сивающим агентом в условиях окислительно-восстановительного инициирования.

На рис. 2 приведены зависимости степеней набухания и сорбционной емкости гидрогелей от состава сополимеров. Как видно, с ростом количества звеньев ВП в сополимере (кривая 1) величина S_R уменьшается, а сорбционная емкость (кривая 2) увеличивается. Возрастание числа звеньев ВП в сополимере придает гидрогелю в целом более гидрофобный характер, поскольку вторые вириальные коэффициенты для ПВП и ПАА в воде составляют $3,4 \cdot 10^{-11}$ и $4,6 \cdot 10^{-3}$ (моль·см³)/г² соответственно [9, 10]. Следовательно, повышение сорбционной емкости определяется не только особенностями пористой структуре гелей, но и природой образующего их сополимера и характером взаимодействия параоксона с ними. Можно полагать, что введение звеньев метакрилатов в состав гидрогеля должно приводить к усилению его сорбционных свойств. Сравнительный анализ сорбционных характеристик метакрилатсодержащих сополимеров проведен в условиях единичного распределения гидрофобных звеньев по цепи, характеризуемом параметром блочности \bar{R} , поскольку как было показано ранее, сорбционная емкость гелей максимальна при единичном распределении звеньев, осуществляющих гидрофобное связывание различных веществ (холестерина и липидов в холестеринсодержащих ПАА-гелях [11], сывороточного альбумина в ПАА-цитилметакрилатных сорбентах [12] и т. д. [13]).

В табл. 2 приведены величины равновесных степеней набухания, сорбционная емкость по параоксону и рассчитанные на основе констант сополимеризации [14, 15] параметры блочности. Действительно, как следует из табл. 2, введение звеньев метакрилатов приводит к существенному уменьшению величины S_R этих гелей, пропорциональному количеству введенного более гидрофобного мономера, максимальная сорбционная емкость по параоксону коррелирует с набухаемостью и наиболее высока для сополимеров акриламид — БИС — БМА.

Таким образом, сорбционная способность гидрогелей на основе ПАА определяется как микроструктурой сшитого сополимера, так и природой вводимого в состав сетки геля звеньев сомономера, что представляет собой удобный механизм регулирования их сорбционных свойств по отношению к фосфороганическим соединениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moss R., Bolical D., Durst H. D.//*Tetrahedron Lett.* 1988. V. 29. № 20. P. 2433.
2. Андрианов А. К., Осинкин Ю. А., Чупов В. В., Платэ Н. А.//Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 4. С. 270.
3. Андрианов А. К., Осинкин Ю. А., Игонин В. Е., Платэ Н. А.//Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1093.
4. Синани В. А., Валеев Л. И., Чупов В. В., Платэ Н. А. //Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2088.
5. Baselga I., Hernandes-Fuentes I., Pierola I.//*Macromolecules*. 1987. V. 20. № 12. P. 3060.
6. Hydrogel in Medicine and Pharmacy/Ed. Peppas N. A., Boca Raton, 1987. V. 1. 180 p.
7. Brown W., Johnsen R. M.//*Polymer*. 1981. V. 22. № 2. P. 185.
8. Determan H.//*Gelchromatographic*. Berlin; Heidelbery; New York, 1967. 252 p.
9. Silberberg A., Eliassaf J., Katschalsky A. K.//*J. Polym. Sci.* 1957. V. 23. № 2. P. 259.
10. Hengstenberg S., Schuch G.//*Makromol. Chem.* 1952. B. 7. № 2. S. 236.
11. Азизова Ф. М., Чупов В. В.//Тез. докл. VII Междунар. симпоз. по гемосорбции. Киев, 1986. С. 28.
12. Ужинова Л. Д., Грачева Н. А., Платэ Н. А.//Биоорган. химия. 1979. Т. 6. № 9. С. 1171.
13. Чупов В. В., Николайчик В. В., Гаврилюк С. В., Бычко Г. Н., Платэ Н. А.//Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 20.
14. Bhadram S. N., Prasad Y. K., Kundu S.//*J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1980. V. 19. № 5. P. 1459.
15. Srinivasulu B., Raghunath R., Sundavam E. V., Srinivas M., Sirdeshmukh L.//*Eur. Polym. J.* 1991. V. 27. № 9. P. 979.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
26.04.92

Yu. A. Osinkin, D. I. Rabenko, A. K. Andrianov,
V. V. Chupov, N. A. Platé

ON THE EFFECT OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF A MATRIX ON THE CAPACITY OF SOME POLYMER HYDROGELS TO ADSORB ORGANOPHOSPHORIC COMPOUNDS

Summary

Some polymer hydrogels on the base of crosslinked polyacrylamide and its copolymers with N-vinylpyrrolidone, methyl methacrylate and *n*-butyl methacrylate have been synthesized and their sorptional capacity towards model organophosphate — paraoxone — has been studied. The nonspecific sorption of paraoxone is shown to depend both on the structure of crosslinked polyacrylamide and on the nature of hydrophobic units introduced into its copolymers. For alternating distribution of comonomers units the sorptive capacity correlates with their hydrophobicity.