

расчета состава сополимеров из данных программ по уравнениям (2) – (6) позволила создать алгоритм и программу расчета на языке Фортран-4 и включить ее в общий алгоритм и программу идентификации полимерной матрицы с применением ЭВМ [7, 8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akatsuka J., Noshiro M., Litsugiri Y. // Reports. Res. Lab. Asahi Glass Co Ltd., 1976. V. 26. № 2. Р. 111.
2. Шадрина Н. Е., Клещева М. С., Логинова Н. Н., Подлесская Н. К., Санников С. Г. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 34. № 6. С. 1125.
3. Шадрина Н. Е., Клещева М. С., Смирнова Г. М. // Пласт. массы, 1984. № 2. С. 44.
4. Blackwell Y. T. // Analyt. Chem. 1976. V. 48. № 13. Р. 1883.
5. Рябикова В. М., Зигель А. Н., Иванова Т. Л., Попова Г. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 212.
6. Morisaki S. // Thermochim. Acta. 1978. V. 25. Р. 171.
7. Ryabikova V. M., Tumina S. D., Ziegel A. N. // J. Chromatogr. 1990. V. 520. Р. 121.
8. Рябикова В. М., Тумина С. Д., Зигель А. Н. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по аналитической химии органических веществ. М., 1991. С. 32.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
13.06.91

УДК 541.64 : 547.39

© 1992 г. Г. В. Самсонов, Т. Д. Муравьева, О. А. Писарев

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ И НАБУХАНИЕ ГЕТЕРОСЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ, МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ И ДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Изучены химическая стойкость и набухание двухкомпонентных и трехкомпонентных сетчатых полизелектролитов на основе карбоновых кислот и диметакрилата этиленгликоля. Вариация концентрации сшивющего агента и термодинамического качества растворителя в полимеризационной смеси позволяет получить сетчатые полизелектролиты с различной степенью проницаемости и сегрегации фаз. Показано, что зависимость коэффициента набухания от содержания сшивющего агента в случае проявления наиболее резко выраженной сегрегации фаз описывается кривой с минимумом. Для трехкомпонентных гетеросетчатых полизелектролитов сегрегированная структура сохраняется до 80% содержания акриловой кислоты, в то время как гелевым полизелектролитам присуще традиционное увеличение коэффициента набухания при росте процентного содержания более гидрофильного компонента в полимеризационной смеси.

Гетеросетчатые полизелектролиты, полученные осадительной сополимеризацией карбоновых кислот и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ), представляют собой при высоком содержании бивинильного компонента сегрегированные микрофазные системы, включающие сильноспиритные структурированные участки и заключенные между ними слабоспиритные пространства [1]. Образованию этих сетчатых структур с практически 100%-ной конверсией (выходы колеблются в интервале 97,9–99,8%) способствует высокая активность сомономеров и диметакриловых эфиров в процессах сополимеризации [2]. Особый интерес рассматриваемые сетчатые системы представляют для применения в биохимии и технологиях, так как на

Щелочной гидролиз сополимеров на основе МАК, АК и ДМЭГ

Образец	ПОЕ, мг-экв г	$K_{\text{наб}}^*$		ПОЕ, мг-экв г	$K_{\text{наб}}^*$		Выход сорбента после гидроли- за, %
		$\alpha=0$	$\alpha=0,5$		$\alpha=0$	$\alpha=0,5$	
		сорбент до гидролиза			сорбент после гидролиза		
МАК – 18% ДМЭГ	9,55	3,2	7,2	9,50	3,3	7,4	99,8
МАК – 24% ДМЭГ	8,85	4,2	5,8	8,70	4,0	5,8	99,4
АК – 10% ДМЭГ	12,20	8,0	18,4	12,20	8,1	18,2	99,7

Примечание. ПОЕ — полная обменная емкость сорбентов по иону Na^+ ; α — степень диссоциации карбоксильных групп сорбентов.

основе ДМЭГ созданы биологические биосовместные модели [3], а также полимеры для иммобилизации биологически активных веществ [4]. В связи с целесообразностью использования высокопроницаемых структурно сегрегированных полиэлектролитов в качестве биосорбентов возникла необходимость сопоставить их некоторые физико-химические свойства.

Следует отметить, что использование в качестве спивающего агента ДМЭГ, содержащего в своей структуре сложноэфирные группы, приводит к необходимости выяснения вопроса о химической стабильности синтезированных сорбентов. В работе [5] показано, что полиметакрилаты сетчатой структуры трудно гидролизуются из-за стерического экранирования карбонильных групп заместителями при α -углеродном атоме. При этом значительно легче подвергаются гидролизу сополимеры гелевой структуры, гидролиз гетерогенных сополимеров затруднен.

Метакриловую и акриловую кислоту очищали перегонкой в вакууме ($T_{\text{пп}}=60^\circ/12$ мм, $n_D^{20}=1,4310$ и $T_{\text{пп}}=40^\circ/8$ мм, $n_D^{20}=1,4244$ соответственно). Радикальную сополимеризацию осуществляли по методике [1]. Гидролиз сополимеров проводили 1,5 н. раствором NaOH . Навески сорбентов по 2 г заливали избытком щелочи и кипятили в течение 2 ч. Щелочной раствор сливали, сорбенты переводили в водородную форму и высушивали. Содержание карбоксильных групп рассчитывали по результатам обратного титрования [6]. Коэффициенты набухания $K_{\text{наб}}$ определяли, измеряя увеличение объема воздушно-сухого полимера при соответствующем значении pH раствора.

Естественно было предположить, что гидролиз по сложноэфирной группе способствует, с одной стороны, увеличению содержания карбоксильных групп в сополимере, с другой — росту коэффициента набухания, что является следствием разрыва химических узлов полимерной сетки. Однако анализ приведенных в таблице результатов свидетельствует о практическом отсутствии гидролиза синтезированных сорбентов, так как содержание карбоксильных групп и коэффициенты набухания после щелочной обработки сорбентов остаются неизменными.

На рис. 1 представлены зависимости коэффициентов набухания от содержания в сополимере ДМЭГ для систем метакриловая кислота (МАК) — ДМЭГ и акриловая кислота (АК) — ДМЭГ в водородной ($\text{pH}=2,8$) и натриевой формах ($\text{pH}=12,5$). Прежде всего четко демонстрируется минимум для водородной формы сополимера МАК — ДМЭГ, что указывает на резко выраженную макросегрегацию фаз при высоком содержании кроссагента. Вторая особенность данных систем состоит в наблюдающемся резком повышении коэффициентов набухания при переходе к системам,ключающим АК. Естественно, что повышение степени набухания способствует увеличению проницаемости биосорбентов, однако при этом снижается механическая прочность и возможность эксплуатации сорбентов в хроматографических колонках в связи с затруднениями при протекании

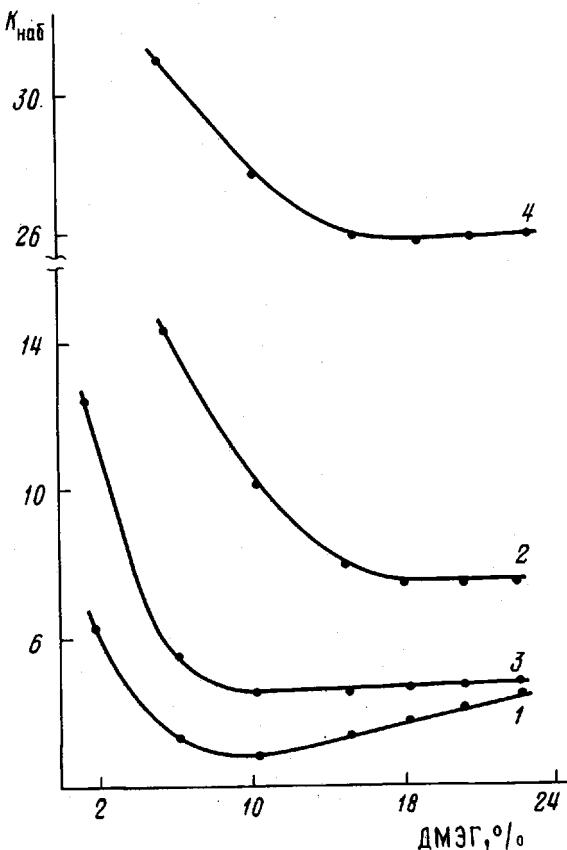


Рис. 1. Зависимость коэффициентов набухания карбоксильных сорбентов от содержания сшивющего агента при различных рН. 1 – рН=2,8; МАК – ДМЭГ; 2 – рН=12,5; МАК – ДМЭГ; 3 – рН=2,8; АК – ДМЭГ; 4 – рН=12,5; АК – ДМЭГ

растворов. Вместе с тем повышение набухания при возрастании содержания кроссагента в структурно сегрегированных гетеросетчатых системах позволяет создавать высоконапорные механически устойчивые биосорбенты, обладающие многими полезными свойствами, в том числе биосовместимостью и обратимостью сорбции органических ионов.

Трехкомпонентные сетчатые иониты с большой обменной емкостью до последнего времени не привлекали специального внимания. Полученные нами и представленные в настоящей работе гетеросетчатые терполимеры МАК – АК – ДМЭГ обладают определенной совокупностью свойств, позволяющих высоко оценить возможность их использования. В частности, на них обнаружено резкое увеличение K_d по отношению к органическим противоионам по сравнению с системами, где отсутствует АК (коэффициент квазидиффузии ионов в матрицу таких сорбентов возрастает в 10 раз) при сохранении других позитивных свойств сетчатых систем с ДМЭГ, отмеченных нами ранее [7].

Получение таких терполимеров в условиях осадительной сополимеризации приводит к нетривиальной зависимости степени набухания сорбентов от соотношения МАК и АК (рис. 2). Если для систем, содержащих 10% ДМЭГ, наблюдается постепенный рост коэффициента набухания по мере увеличения АК, то для сильно сшитых систем с 24% ДМЭГ, находящихся в водородной форме (рН=2,8), коэффициент набухания практи-

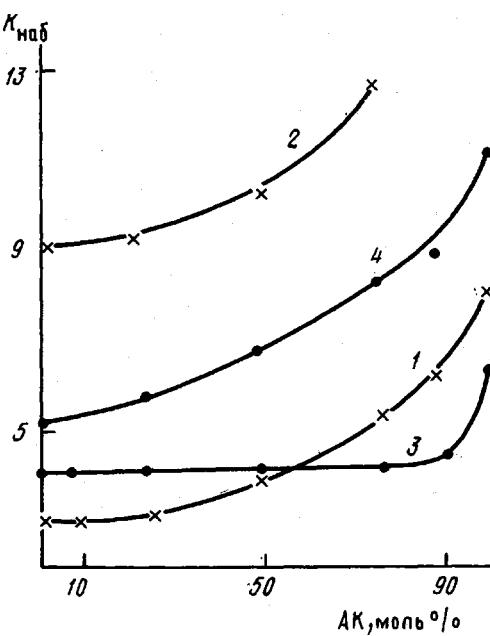


Рис. 2. Зависимость коэффициентов набухания терполимеров от содержания акриловой кислоты в сорбенте. 1 – pH=2,8; 10% ДМЭГ, 2 – pH=12,5; 10% ДМЭГ, 3 – pH=2,8; 24% ДМЭГ, 4 – pH=12,5; 24% ДМЭГ

чески не изменяется для сорбентов, содержащих 0–80% АК. Только за пределами этой области увеличение содержания АК вызывает повышение коэффициента набухания, причем для солевой формы сорбента подобного эффекта не наблюдается — имеет место монотонное возрастание влагопоглощения.

Таким образом, имеются все основания полагать, что терполимер МАК – АК – ДМЭГ вплоть до 80% содержания акриловой кислоты сохраняет гетеросетчатую структуру, дополнительно стабилизированную гидрофобными взаимодействиями, которая наиболее четко выявляется для водородной формы ионита. Варьирование количества акрилового и метакрилового компонентов дает возможность создавать иониты с переменным содержанием метильных групп, что позволяет изменять (усиливать или ослаблять) дополнительные, в частности гидрофобные, взаимодействия с органическими ионами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Писарев О. А., Добродумов А. В., Муравьев Т. Д., Денисов В. М., Самсонов Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 14.
- Vacík J., Pelzbaumer Z., Kuznetsova N., Papykova K., Shataeva L., Samsonov J., Kalal J., Kopeček J. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1979. V. 44. P. 155.
- Арбузова И. А., Андреева Г. А., Азанова В. В., Гладких А. Ф., Захаров С. К., Васильева Л. Н. // Пласт. массы. 1982. № 6. С. 46.
- Rembaum A., Vem S. P. S., Molday B. S. // J. Macromol. Sci. A. 1979. V. 13. № 5. P. 603.
- Stamberg J., Sevcik S. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1966. V. 31. P. 1009.
- Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская И. Л. Методы исследования ионитов. М., 1976. 242 с.
- Самсонов Г. В., Писарев О. А., Муравьев Т. Д. // Журн. прикл. химии. 1991. № 3. С. 692.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
22.06.91