

УДК 541(64+183)

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ИНИЦИATORA НА СОРБЦИЮ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОВЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ

© 1995 г. Н. А. Лисовцева*, В. В. Чупов**

* Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. В.А. Каргина
606006 Дзержинск Нижегородской обл.

** Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 20.04.94 г.

Проведено сравнительное изучение особенностей синтеза и сорбционных свойств поли-N-винилпирролидоновых гидрогелей, полученных радикальной сополимеризацией мономера и сшивающего агента в водных растворах под действием водо- и органорастворимых инициаторов. Показано, что использование в качестве органорастворимых инициаторов несимметричных пероксидикарбонатов повышает емкость гидрогелей по салициловой кислоте за счет усиления гидрофобных взаимодействий между молекулами сорбата и матрицей гидрогеля, в которую включены ароматические группы молекул инициаторов.

Гидрофильные гели на основе сшитого ПВП находят широкое применение в различных областях химии и технологий в качестве адсорбентов и хроматографических материалов для разделения и выделения различных соединений, в том числе фенольных, олигофенольных и полифенольных [1 - 3]. Высокая сорбционная активность ПВП-гелей определяется как способностью этого полимера образовывать различного рода комплексы со многими соединениями, так и структурой формирующего их сшитого сополимера.

Многочисленные исследования в области синтеза гидрогелей радикальной сополимеризацией гидрофильного мономера с бифункциональным сшивающим агентом, изучение механизма формирования их надмолекулярной структуры и поиск способов ее регулирования сводятся, как правило к варьированию концентрации мономера и (или) сшивающего агента в исходной реакционной смеси, температуры полимеризации, к использованию различных структурных модификаторов и т.п. [4 - 6]. В то же время поиск иных возможностей регулирования структурных параметров гидрогелей может быть осуществлен использованием не только водорастворимых инициирующих систем различного химического строения, но и проведением сополимеризации в органических растворителях под действием органорастворимых инициаторов. В этой связи представляют интерес изучение влияния химической природы инициирующих систем на физико-химические

свойства ПВП-гидрогелей с точки зрения возможностей их регулирования.

Цель настоящей работы – синтез ПВП-гидрогелей радикальной сополимеризацией N-винилпирролидона с диметакрилатом тридекаэтиленгликоля под действием водо- и маслорастворимых инициаторов и нахождение корреляций между их составом и структурой и сорбционными свойствами ПВП-гидрогелей по отношению к модельному низкомолекулярному фенолу – салициловой кислоте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали трижды перегнанный в вакууме N-винилпирролидон (ВП) с $T_{кпп} = 65 - 66^{\circ}\text{C}/200$ Па, свежеперегнанный 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) с $T_{кпп} = 77 - 78^{\circ}\text{C}/330$ Па и очищенный на колонке с окисью алюминия диметакрилат тридекаэтиленгликоля (ТГМ-13) с $n_D^{20} = 1.4594$.

Инициаторами служили водорастворимая окислительно-восстановительная система персульфат аммония N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ПСА-ТМЭДА) и органорастворимые несимметричные пероксидикарбонаты (НПК), полученные взаимодействием циклогексилпероксидикарбоновой кислоты с соответствующими хлорформиатами по методике [7]. Некоторые характеристики использованных НПК приведены в табл. 1.

Гидрогели получали сополимеризацией ВП или ГЭМА с ТГМ-13 в воде или бензole при 25 и 60°C

соответственно; полученные сополимеры промывали, высушивали, гравиметрически определяли равновесную степень их набухания в воде S_r , выражали ее в г H₂O на г сухого сополимера.

Сорбцию салициловой кислоты (СЛК) измеряли по убыли до постоянного значения концентрации ее водного раствора при контакте с равновесно набухшими гелями при pH 7.0 и $T = 20^\circ\text{C}$, а емкость гелей по СЛК рассчитывали по уравнению

$$E = (c_t - c_0)V/m$$

(c_t и c_0 – исходная и конечная концентрации СЛК в растворе г/мл; V – объем раствора СЛК, мл; m – навеска сухого сополимера, г) и выражали в г СЛК/г сорбента.

Средние молекулярные массы между узлами сеток M_c находили из экспериментально определенных на приборе "Instron" модулей упругости равновесно набухших гелей в соответствии с работой [8].

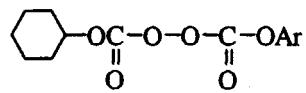
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано ранее [9], гидрогели на основе ВП и ТГМ-13, полученные сополимеризацией в водном растворе под действием окислительно-восстановительной системы инициирования ПСА-ТМЭДА, имеют четко выраженную пористую структуру частиц, что позволяет осуществлять на них процессы сорбции различных соединений как в статическом ("бач"-метод), так и в динамическом (колоночная хроматография) режимах. Степени набухания этих гидрогелей в воде и их емкости по СЛК уменьшаются с ростом количества сшивющего агента в исходной сомономерной смеси (рис. 1). Причиной уменьшения величины S_r является закономерное увеличение частоты сетки сшитого сополимера с ростом количества ТГМ-13: параметр M_c уменьшается от 28000 до 20000 при повышении концентрации ТГМ-13 в исходной мономерной смеси от 5 до 30 мас.%. Что касается понижения емкости гелей по СЛК, то оно может быть вызвано уменьшением как проницаемости гелей для СЛК с ростом частоты сетки, так и доли сорбционно-активных фрагментов гидрогеля за счет обогащения его неактивными по отношению к СЛК звеньями ТГМ-13.

Обладающие удовлетворительными емкостными характеристиками ПВП-гели образуются при невысоком содержании сшивющего агента, однако прочностные свойства таких гелей крайне низки и не позволяют с высокой эффективностью осуществлять колоночную хроматографию СЛК из водных растворов.

Как известно [10], набухаемость неионогенных гидрогелей, получаемых сополимеризацией мономера и сшивющего агента в водных растворах (в частности, сшитых N,N-метилен-бис-

Таблица 1. Некоторые характеристики несимметричных пероксидикарбонатов формулы



Обозначение инициатора	Ar в формуле НПК	Содержание активного кислорода, %	Коэффициент экспансии, л/моль см (хлороформ, $\lambda = 280$ нм)
I		4.97	914.7
II		4.76	618.7
III		4.65	810.0

акриламидом полиакриламидных гидрогелей), в сильной степени зависит от типа водорастворимой окислительно-восстановительной инициирующей системы и ее количества в исходной мономерной смеси.

Проведение сополимеризации ВП с ТГМ-13 в бензоле под действием указанных в табл. 1 инициаторов I - III приводит к тому, что при сохранении общего характера зависимостей вели-

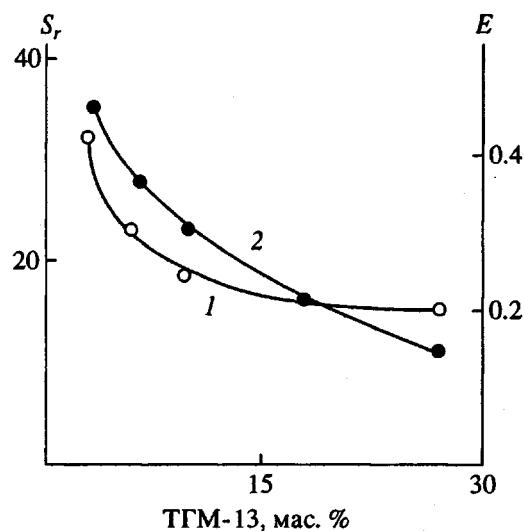


Рис. 1. Зависимости степени набухания S_r (1) и емкости по СЛК E (2) ПВП-гидрогелей, полученных сополимеризацией ВП с ТГМ-13 в присутствии инициирующей системы ПСА-ТМЭДА от количества ТГМ-13 в исходной мономерной смеси. S_r и E выражены в г/г сухого сополимера.

Таблица 2. Степени набухания и сорбционные емкости гидрогелей, полученных сополимеризацией раствора 60 мас. % ВП или 2-гидроксиэтилметакрилата с 10 мас. % ТГМ-13 (количество инициатора во всех случаях составляет 0.0012 моль/л)

Инициатор	S_r , г H_2O/g сорбента (± 0.01 г)	E , г СЛК/ g сорбента (± 0.01 г)
ПВП-гидрогели		
I	16.25	0.56
II	16.32	0.53
III	15.92	0.54
ПС-ТМЭДА	30.26	0.40
Гидрогели на основе поли-2-гидроксиэтилметакрилата		
I	16.25	0.11
II	15.31	0.11
III	16.00	0.10
ПС-ТМЭДА	15.77	0.02

чин S_r и E от количества сшивющего агента в исходной реакционной смеси водопоглощение сшитых сополимеров понижается, тогда как сорбционные свойства гидрогелей по отношению к СЛК существенно возрастают (табл. 2). Как и в случае ПВП-гелей, полученных в воде в присутствии системы ПСА-ТМЭДА, с ростом количества ТГМ-13 в исходной смеси от 6 до 30 мас.% средняя длина цепей между сшивками уменьшается с 24000 до 20000, т.е. частота сшивки остается приблизительно одинаковой. Причиной же сильного понижения степени набухания в данном случае может быть изменение не структурных параметров геля, а их химического строения, например дополнительной гидрофобизации ПВП цепей за счет вхождения в них гидрофобных "осколков" молекул инициаторов.

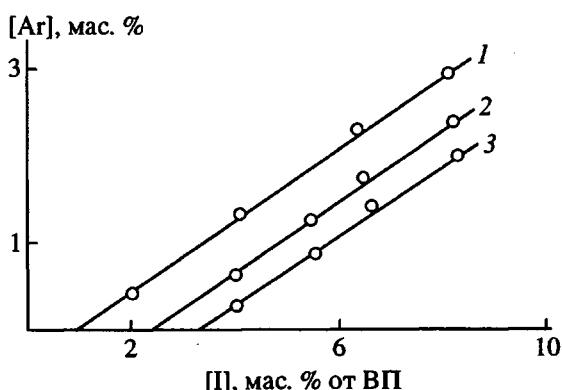


Рис. 2. Зависимость количества ароматических групп $[Ar]$ в гомополимере ВП от количества инициаторов ($[I]$) I (1), II (2) и III (3) в исходной мономерной смеси. Температура полимеризации 60°C .

На рис. 2 приведены зависимости количества входящих в состав линейного ПВП ароматических групп от количества инициатора в исходном растворе мономера. Видно, что "ароматичность" полимера линейно возрастает с увеличением количества НПК, использованного для полимеризации. При сополимеризации ВП с ТГМ-13 в присутствии этих же НПК также наблюдается вхождение осколков инициаторов в сшитые сополимеры, о чем свидетельствует сильное поглощение растворов сополимеров в области 280 нм после разрушения сшивок. Следовательно, изменение состава сшитых сополимеров за счет вхождения в их цепочки ароматических остатков молекул НПК и приводит к уменьшению степени набухания в воде, аналогично тому, как это имеет место при сополимеризации ВП с высокогидрофобными ненасыщенными производными холестерина [11].

Сорбция фенолов и полифенолов ПВП и гидрогелями на его основе осуществляется за счет комбинации электростатических сил, водородных связей и гидрофобных взаимодействий лактамными циклами звеньев ВП и фенильными радикалами [12].

Повышение сорбционной емкости по СЛК гидрогелями ПВП, полученными в присутствии НПК, является следствием увеличения гидрофобности гелей за счет включения остатков инициаторов и усиления их комплексообразования с СЛК при прочих равных условиях: температуре, концентрации раствора, pH, ионной силе и т.д. В пользу этого свидетельствует следующий факт.

Полученные сополимеризацией в воде под действием системы ПСА-ТМЭДА на основе сшитых сополимеров ГЭМА-ТГМ-13 сорбционно неактивны по отношению к СЛК, хотя сам мономер более гидрофобен по сравнению с ВП. Применение НПК для получения гидрогелей ГЭМА-ТГМ-13 сополимеризацией в бензоле приводит к тому, что указанные гидрогели приобретают способность сорбировать СЛК, хотя абсолютные величины емкости гелей по этому сорбату существенно ниже, чем у гидрогелей ПВП (табл. 2). Появление сорбционной активности в данном случае однозначно связано с наличием в составе сшитых сополимеров остатков НПК, использованных при их синтезе.

Таким образом, регулирование емкостных характеристик ПВП-гидрогелей по отношению к СЛК возможно не только за счет изменения количества сшивющего агента в сополимере, но и за счет изменения природы используемого для их синтеза инициатора, что открывает дополнительные возможности структурно-химической модификации полимерных гидрогелевых сорбентов и расширения технологических приемов их получения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валуев Л.И., Вакула А.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 1700.
2. Сидельковская А.Ф. Химия N-винилпирролидона и его сополимеров. М.: Химия, 1963.
3. Kuga S. // J. Chromatogr. 1981. V. 204. № 2. P. 449.
4. Soucek J., Krivakova M., Pokorny S. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1973. V. 42. № 1. P. 95.
5. Harland R.S., Peppas N.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 45. № 13. P. 2121.
6. Галицкая Н.В., Люсгармен Е.И., Ткачук С.М., Тодрес И.М. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 10. С. 2054.
7. Соколов И.А., Пергучев П.Я., Шушунов А.А. // Тр. по химии и хим. технологии. Горький, 1970. Вып. 2. С. 45.
8. Лисовцева Н.А., Зверева Г.Ф., Дубинкина Г.В., Чупов В.В., Валуев Л.И., Платэ Н.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1987. Т. 28. № 4. С. 396.
9. Fasina A.B., Stepto R.F.T. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 9. S. 2479.
10. Weiss N., Van Vliet T., Silberberg A.K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 10. P. 1505.
11. Азизова Ф.М., Чупов В.В., Валуев Л.И., Рашидова С.Ш., Платэ Н.А. // Узб. хим. журн. 1986. № 2. С. 31.
12. Biddlington N.L., Tomas T.H. // J. Chromatogr. 1976. V. 121. № 1. P. 107.

The Effect of Initiator on the Adsorption of Salicylic Acid by Poly(N-vinylpyrrolidone) Hydrogels

N. A. Lisovtseva* and V. V. Chupov**

* Kargin Institute of Polymer Chemistry and Technology, Dzerzhinsk, Nizhegorodskaya Oblast', 606006 Russia

** Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii Pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract – We report the results of comparison of the synthesis and adsorption properties of poly(N-vinylpyrrolidone) hydrogels prepared in aqueous solutions by radical copolymerization of monomer and cross-linking agent initiated with water-soluble or organosoluble initiators. Using organosoluble nonsymmetric peroxydicarbonate initiators was found to increase the adsorption capacity of hydrogels with respect to salicylic acid because of the enhanced hydrophobic interactions between the molecules of adsorbate and the hydrogel matrix, which incorporates aromatic fragments of the molecules of initiators.