

УДК 541(64+515):542.952

ЭФФЕКТ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ МОНОМЕРОВ В РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА И N,N-ДИЭТИЛАКРИЛАМИДА

© 2006 г. Б. А. Королев, В. А. Синани, О. В. Ноа, Н. А. Платэ

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 25.05.2006 г.

Принята в печать 28.06.2006 г.

Исследованы особенности радикальной сополимеризации N,N-диэтилакриламида с акриламидом и процессов диффузии N,N-диэтилакриламида в матрицу сополимеров поли-N,N-диэтилакриламид–полиакриламид различного состава. Определены параметры термодинамического взаимодействия Хаггинса в изученном ряду систем сополимер–N,N-диэтилакриламид. Получена зависимость этого параметра от состава сополимера. Показано, что вид такой зависимости связан с эффектом специфической сорбции N,N-диэтилакриламида. Предложен подход, позволяющий учесть эффект специфического связывания компонентов смеси и оценить их “истинные” локальные концентрации в объеме полимерного клубка.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается повышенный интерес к созданию полимерных гидрогелевых систем, свойства которых (такие как проницаемость, коэффициент набухания и ряд других) сильно зависят от воздействия внешних факторов. Особое внимание привлекают термочувствительные полимерные водонаабухаемые системы. Одной из таких систем являются гидрогели, сформированные сшитым поли-N,N-диэтилакриламидом (ПДЭА). Эта система обладает НКТС. Однако НКТС гелей ПДЭА имеет достаточно низкое с точки зрения практического применения значение (28–30°C).

При создании полимерных гидрогелей, НКТС которых можно варьировать в широком интервале температур, как правило, используют введение в систему второго водорастворимого компонента, близкого к ПДЭА по химическому строению, но не обладающего НКТС, например акриламид [1–5].

Известно, что гидрогели на основе сшитого ПДЭА обладают определенными транспортными свойствами по отношению к различным субстратам, например белкам. Повышение селек-

тивности такого транспорта можно рассматривать как задачу по созданию моделей мембранных систем. Введение акриламида в гидрогели ПДЭА позволяет регулировать изменение не только НКТС, но и структурных параметров сшитого полимера, в частности частоты сшивки сеток и их проницаемости.

Однако до сих пор в основном изучали физико-химические и медико-биологические свойства таких систем. Цель настоящей работы – изучение особенностей формирования гидрогелей на стадии их синтеза, в ходе которого и закладываются свойства конечного продукта.

Исследовали кинетические особенности радикальной сополимеризации бинарных систем ДЭА–акриламид, а также закономерности процессов диффузии ДЭА в матрицу, сформированную сополимерами различного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику радикальной сополимеризации N,N-диэтилакриламида с акриламидом изучали калориметрическим методом на изотермическом микрокалориметре ДАК-1.1 при 60°C (масса образца ~0.1 г).

E-mail: olganoah@inbox.ru (Ноа Ольга Викторовна).

Сополимеры ДЭА–акриламид получали радикальной сополимеризацией соответствующих мономеров (10 мас.%) в ТГФ, используя в качестве инициатора ДАК, концентрация которого составляла 3×10^{-3} моль/л.

При сополимеризации системы ДЭА–акриламид в растворе образуются линейные сополимеры, средняя ММ которых лежала в интервале $(2-4) \times 10^4$. Состав сополимеров определяли методом ЯМР-спектроскопии.

Диффузионные измерения проводили интерференционным микрометодом при комнатной температуре (20°C) по стандартной методике [6]. Источником монохроматического света служил Не–Не-лазер с длиной волны $\lambda = 633$ нм. Оптический клин составлял угол $\sim 2^\circ$. Использовали пленки сополимеров размера 5×10 мм при толщине 100–120 мкм, что обеспечивало реализацию условий диффузии в полубесконечное пространство [7].

Для проведения диффузионного эксперимента образцы сополимеров очищали после диализа в бидистиллированной воде с трехкратной сменой растворителя и затем лиофильно высушивали.

Мономеры очищали по общепринятой методике и перед проведением эксперимента дважды перегоняли под вакуумом.

Расчет концентрационных зависимостей коэффициентов взаимо- (D_v) и самодиффузии ($D_{1\phi_2}$) мономеров из профилей распределения концентраций компонентов бинарных систем сомономер–сополимер по направлению диффузионного потока выполняли с помощью метода Матано–Больцмана [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Звенья акриламида, влияющие на процесс образования водородных связей или характер гидрофильно–гидрофобных взаимодействий, могут существенно влиять и на специфику радикальной сополимеризации. В таблице приведены данные по составу полученных сополимеров. Видно, что в процессе сополимеризации наблюдается обогащение сополимеров звеньями акриламида, что свидетельствует о более высокой реакционной способности последнего. Определенные методом Езриелева [8] (при конверсии 5–7%) величины от-

Состав исходных мономерных смесей ДЭА–акриламид и состав сополимеров, полученных при конверсии 5–7 мас. %

Состав исходной мономерной смеси, мол. %		Состав сополимера, мол. %	
ДЭА	акриламид	ДЭА	акриламид
10.0	90.0	7.9	92.1
20.0	80.0	9.9	90.1
50.0	50.0	30.0	70.0
60.0	40.0	30.4	69.6
75.0	25.0	34.7	65.3
90.0	10.0	36.1	63.9

носительных активностей r_1 и r_2 составили 0.047 ± 0.015 и 1.35 ± 0.27 для ДЭА и акриламида, соответственно. Полученные резко отличающиеся значения относительных активностей сомономеров можно объяснить с точки зрения эффекта специфической сорбции.

Действительно, из схемы $Q-e$ Алфрея–Прайса следовало бы ожидать значений $r_1 \approx r_2 \approx 1$, так как трудно предположить, что реакционная способность алкильных концевых радикалов, образованных ДЭА и акриламидом, значительно различаются. Можно предположить, что наблюдаемое различие в значениях r_1 и r_2 связано скорее всего не с кинетическими, а с диффузионными затруднениями реакции роста цепи. Известно, что процессы диффузии компонентов бинарных систем сополимер–сомономеры оказывают значительное влияние на протекание реакций гомо-, а тем более сополимеризации, на глубоких степенях превращения [9]. Диффузия каждого из сомономеров в матрицу сополимера может осложняться специфической сорбцией сомономеров макромолекулой переменного состава. Последнее приводит к тому, что локальная концентрация мономеров вблизи активного центра растущего макрорадикала способна существенно отличаться от среднего (в пересчете на весь объем) состава реакционной смеси. Причиной этого может служить различие в химическом сродстве сомономеров к полимерной матрице. Последнее обстоятельство, по всей видимости, объясняет наблюдаемое отклонение в кинетике сополимеризации некоторых систем от модели Майо–Льюиса. В ряде работ были предприняты попытки объяснить особенности сополимеризации, свя-

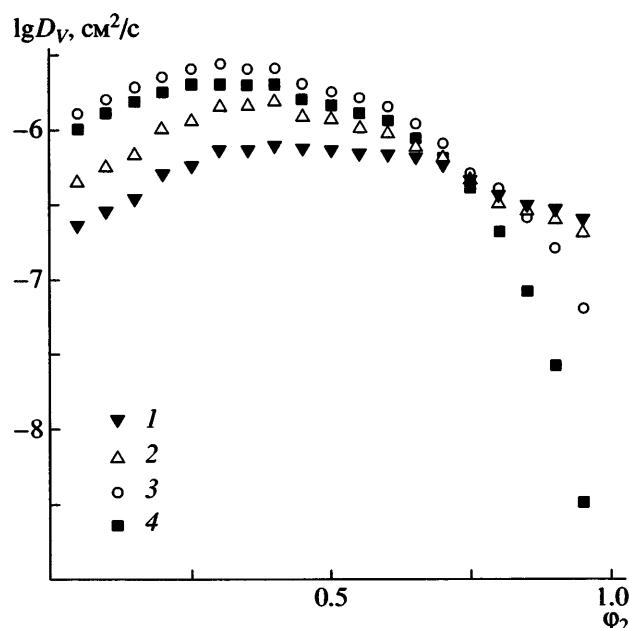


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии ДЭА в матрицу, сформированную сополимерами различного состава. Содержание звеньев акриламида в сополимерах 0 (1), 20 (2), 40 (3) и 60 мол. % (4).

занные с термодинамическими характеристиками систем сополимер–мономер, исходя из физических свойств мономерных смесей [10, 11].

Чтобы учесть влияние специфической сорбции, необходима информация о химическом сродстве компонентов мономерной смеси к сополимеру переменного состава. Одним из количественных критериев, позволяющих оценить термодинамическое качество растворителя, является параметр взаимодействия Хаггинса χ , который можно рассчитать из данных по концентрационным зависимостям коэффициентов взаимной диффузии мономеров. В настоящей работе для определения этих зависимостей был использован интерференционный микрометод [7]. Типичные экспериментальные концентрационные зависимости коэффициентов взаимной диффузии D_V для изученного ряда систем представлены на рис. 1.

Приведенные данные в предположении справедливости теории Флори–Хаггинса, теории свободного объема и с применением подхода, принятого для описания бинарных систем, позволяют рассчитать значения параметра χ для рассматриваемых систем ДЭА–сополимер. На рис. 2 пока-

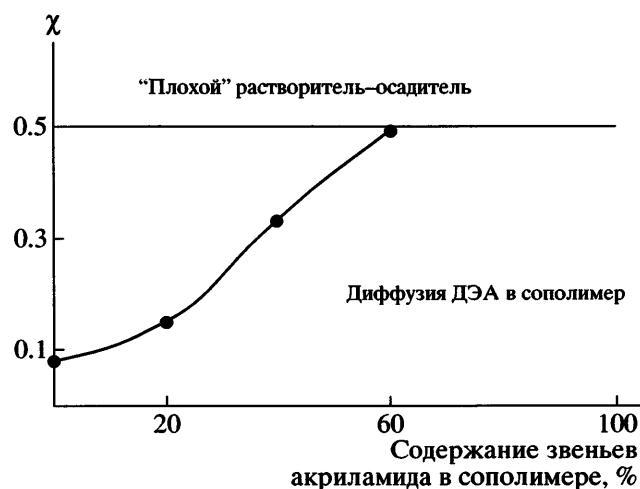


Рис. 2. Зависимость параметра термодинамического взаимодействия Хаггинса χ для систем ДЭА–сополимер от состава сополимера.

зана зависимость параметра χ от состава сополимера. Как видно, по мере увеличения мольной доли звеньев акриламида в сополимере, термодинамическое качество ДЭА как растворителя ухудшается. Отсутствие экспериментальных точек для сополимеров, содержащих более 60 мол. % звеньев акриламида, связано с тем, что для указанных систем даже при длительных временах наблюдения (3–4 месяца) не происходит не только заметного взаимного растворения компонентов, но даже набухания сополимера в ДЭА. Это свидетельствует о том, что для данной системы сополимер–ДЭА последний является осадителем. На наш взгляд, такой экспериментальный факт может быть объяснен большей по сравнению с АА дифильностью звеньев ДЭА, входящих в сополимер. Похожее явление наблюдалось ранее [1] при изучении равновесных свойств гидрогелей АА, сшитых бифункциональными сшивателями на основе N,N'-бис-акриламида, различающимися числом метиленовых групп в связке. Для этих систем при росте числа метиленовых групп в молекуле сшивателя (при одинаковой степени сшивки) происходит не повышение, а уменьшение степени набухания гидрогеля, что также обусловлено увеличением гидрофобности сивающего агента.

В нашем случае гидрофобность ДЭА может вызывать уменьшение его локальной концентрации в объеме клубка растущего макрорадикала, обогащенного более гидрофильными звеньями АА. Последнее, на наш взгляд, объясняет наблю-

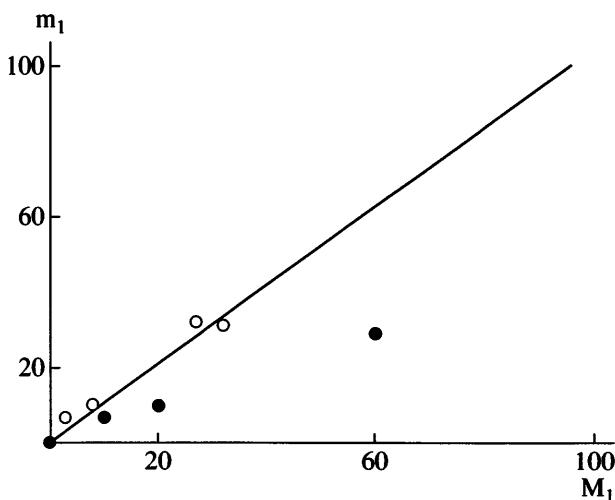


Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси. Темные точки – экспериментальные данные, светлые – данные, рассчитанные с учетом эффекта специфической сорбции. m_1 и M_1 – содержание ДЭА в сополимере и в исходной смеси.

даемые для системы ДЭА–акриламид кинетические аномалии.

Однако это не должно приводить к отклонению от модели Майо–Льюиса. Действительно, наличие специфической сорбции компонентов смеси, как уже отмечено выше, сводится лишь к тому, что значения концентраций сомономеров вблизи растущего макрорадикала становятся эффективными. Но такое перераспределение концентраций не дает основания считать, что сама модель перестает работать. Рассмотрим предложенный нами подход, позволяющий в “нулевом” приближении рассчитывать истинные значения концентраций сомономеров.

Логично предположить, что коэффициент перераспределения компонентов следует искать в экспоненциальной форме, т.е.

$$[A] \sim [A]^* \exp(-\chi_{AM}),$$

где $[A]$, $[A]^*$ – истинная и эффективная концентрации мономера А, χ_{AM} – параметр термодинамического взаимодействия мономера А с сополимерной матрицей.

На рис. 3 приведены экспериментальные и рассчитанные с помощью предложенного соотношения зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси. Видно, что учет измене-

ния локальной концентрации, связанный со специфической сорбцией одного из сомономеров, приводит к смещению экспериментальных точек ближе к следующей из теории Майо–Льюиса линейной зависимости, характерной для соотношения относительных активностей $r_1 \approx r_2 \approx 1$.

Таким образом, полученные результаты показывают, что при рассмотрении радикальной сополимеризации мономеров, сильно различающихся по гидрофильно–гидрофобному балансу, необходимо учитывать эффекты специфической сорбции. Такой подход позволяет объяснить кажущееся различие в относительной активности сомономеров и наблюдаемые аномалии в рамках традиционных представлений теории радикальной сополимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валуев Л.И., Чупов В.В., Сытов Г.А., Шахназарова И.М., Кислая Л.Н., Синани В.А., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 787.
2. Chupov V.V., Zefirova O.N., Lebedeva T.L., Valuev L.I., Platé N.A. // Pure Appl. Chem. 1995. V. 67. P. 963.
3. Platé N.A., Valuev L.I., Lebedeva T.L. // Polym. J. 1999. V. 31. P. 21.
4. Валуев И.Л., Валуев Л.И., Шахназарова И.М., Пан А.В., Розенфельд М.А., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. С. 1586.
5. Valuev I.L., Valuev L.I., Platé N.A. // J. Biomat. Sci. 2004. V. 15. P. 415.
6. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
7. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
8. Езриев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
9. Смирнова Л.А., Егорочкин Г.А., Семчиков Ю.Д., Карякин Н.В. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. С. 381.
10. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Стадийная диффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань. Изд-во Казанского гос. ун-та, 1987.
11. Смирнова Л.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1991.

Effect of Specific Sorption of Monomers in Radical Copolymerization of Acrylamide with N,N-Diethylacrylamide

B. A. Korolev, V. A. Sinani, O. V. Noah, and N. A. Platé

Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: olgan Noah@inbox.ru

Abstract—The specific features of radical copolymerization of N,N-diethylacrylamide with acrylamide and the processes of diffusion of N,N-diethylacrylamide into the matrix of N,N-diethylacrylamide–acrylamide copolymers of various compositions were studied. The Huggins thermodynamic interaction parameters in the test copolymer–N,N-diethylacrylamide systems were determined and their dependence on the copolymer composition was obtained. It was shown that the type of this relation is determined by the effect of specific sorption of N,N-diethylacrylamide. An approach that makes it possible to take into account the effect of the specific binding of the blend components and to estimate their “true” local concentrations within the polymer coil was proposed.