

УДК 541.64:539.2:547.458.81

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТРУКТУРУ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ РЕГЕНЕРИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Бромберг Л. Е., Рудман А. Р., Эльцефон Б. С.

Исследовано влияние температуры на структуру гидрогелей регенерированной целлюлозы и транспорт нейтральных солей. При повышении температуры раствора набухания от 273 до 318–328 К объемное содержание воды в гидрогеле H несколько уменьшается. При 328–373 К происходит резкое падение H . Эффективный коэффициент распределения мочевины в системе мембрана – вода в области 293–323 К варьирует в интервале 0,5–0,9 и соответствует величине H . Начиная с 328 К взаимодействие между мочевиной и целлюлозной матрицей геля усиливается.

Повышенный интерес к изучению свойств гидрогелей целлюлозы (ГЦ) связан, в частности, с их использованием в качестве мембран, применяющихся в гемодиализе, для биохимических препаративных работ и т. п. При этом их транспортные свойства, с одной стороны, являются наиболее чувствительной характеристикой структуры гидрогеля, а с другой – определяющим технологическим параметром мембран. Значительную роль в переносе веществ в гидрогелях целлюлозы играет вода набухания, ее удельное содержание и состояние [1]. В работе [2] показано, что существенное влияние на степень набухания влажных образцов целлюлозы оказывает температура. Однако механизм такого влияния изучали в узком интервале температур и он не получил удовлетворительного объяснения. Кроме того, данные о термоиндуцированных перестройках в гидратцеллюлозных мембрanaх вообще отсутствуют.

В настоящей работе исследовано влияние температуры на транспортные характеристики ГЦ-мембран в связи с изменением структуры целлюлозной матрицы и содержания в них воды.

Исследовали ГЦ, получаемые при набухании в воде ГЦ-мембран диацелл и ультрацелл, изготавливаемых по вискозному способу [3]. Содержание воды в ГЦ определяли весовым методом [4], предварительно отмыв глицерин из мембран. Равновесную гидратацию H находили по выражению

$$H = \frac{\rho_m}{\rho_w} \left(1 - \frac{w_c}{w_n} \right),$$

где ρ_m и ρ_w – плотность ($\text{г}/\text{см}^3$) геля и воды, w_n и w_c – масса (г) набухшего и сухого образца соответственно. Плотность мембран ρ_m определяли пикнометрически. Кинетические эксперименты, осуществлявшиеся без перепада гидростатического давления на мемbrane, проводили в циркуляционной термостатируемой ячейке [5] при скорости циркуляции, обеспечивающей эффективное разрушение неперемешиваемых примембранных слоев жидкости. Диффузионную проницаемость P мембран рассчитывали по известным уравнениям [6]. Гидравлическую проницаемость гелей L определяли, как это описано в работе [5]. Концентрации мочевины и витамина B_{12} квалификации х. ч. в растворах измеряли спектрофотометрически по известным методикам [3, 5], предварительно выдерживая отобранные пробы в течение 1–2 ч при 298 К.

Эффективный коэффициент распределения веществ γ определяли как отношение равновесной концентрации вещества в геле к его концентрации в растворе аналогично работе [7]. ИК-спектры и дифрактограммы гелей записывали на приборе UR-20 (ГДР) и ДРОН-3М. Индекс кристалличности K рассчитывали по методам Нельсона – О'Коннора [8] и Германса [9]. Модуль упругости набухших мембран E определяли на динамометре Адамель Ломаржи (Франция) [4]. Фазовое состояние ГЦ изучали с помощью ртутного дилатометра [10]. Изменение удельного объема геля

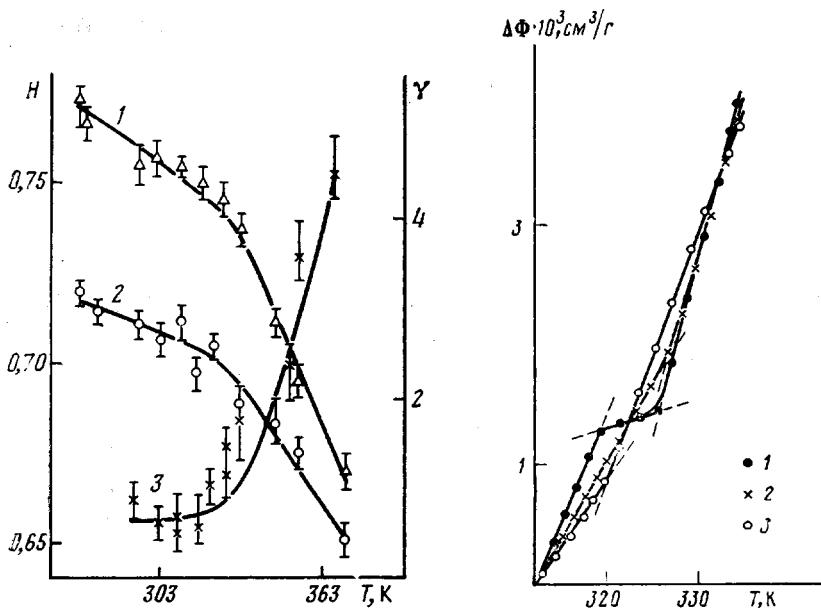


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимости гидратации H мембран ультрацелл (1) и диацелл (2) и коэффициента распределения мочевины (3) в системе диацелл – вода от температуры соответствующего раствора

Рис. 2. Температурные зависимости изменения удельного объема $\Delta\Phi$ мембранны диацелл. 1–3 – циклы нагревание – охлаждение. Пояснения в тексте

$\Delta\Phi$ определяли по уравнению [11]

$$\Delta\Phi = \frac{1}{M} [(V - V_0) - QV_p(T - 313)],$$

где M – вес образца геля, Q , град^{-1} – коэффициент объемного расширения ртути [11], V – показание дилатометра, V_0 – то же при 313 К, V_p – объем ртути при 313 К.

Все опыты проводили, контролируя температуру с точностью $\pm 0,1$ К, и повторяли 3–10 раз. Результаты обрабатывали по методу наименьших квадратов с помощью ЭВМ ЕС-1055.

Диффузионный транспорт через полимерные мембранны описывается в терминах «порового» механизма и (или) диффузии при растворении пениетранта в веществе мембранны. Скорость, с которой пениетранты проходят через мембранны, в первом случае определяется в основном размером микроканалов (стационарных или флюктуирующих) и размером молекул диффундирующего вещества. Транспорт через ГЦ-мембранны купрофан, получаемые медноаммиачным способом, по-видимому, описывается поровым механизмом до 320–330 К [6, 12, 13]. При растворении диффундирующего вещества в мемbrane его молекулярный объем играет второстепенную роль, и на первый план выдвигаются физико-химические свойства мембранны и пениетранта. Подобный тип проницания характерен, например, для транспорта неэлектролитов через полизифируретановые пленки [13]. Однако приведенные механизмы редко встречаются в чистом виде. Наиболее распространен смешанный тип проницания. В случае транспорта через гелевые системы и, в частности, ГЦ существенное значение имеет содержащаяся в них вода [2].

На рис. 1 представлены зависимости H для ГЦ ультрацелл и диацелл от температуры раствора, в котором происходило набухание. При повышении температуры от точки замерзания воды до 318–328 К величины H несколько уменьшались, достигая некоторых критических значений. При нагревании > 318 –328 К происходило резкое падение гидратации. Аналогичный характер температурной зависимости набухаемости ГЦ с невысокой степенью полимеризации, а также гидроксиэтилцеллюлозных мембр

наблюдали в работе [2]. Можно было бы предположить [1], что при варьировании температуры набухания в ГЦ происходят перестройки, связанные с изменением содержания и структуры кристаллической фазы. Величина K для мембран диацелл и ультрацелл, набухших при комнатной температуре, составляла 0,8–0,9. При повышении температуры набухания величина K с точностью $\pm 10\%$ оставалась постоянной, и лишь при кипячении гелей незначительно возрасала. Эти результаты согласуются с литературными данными. Так, в работе [14] обработка целлюлозы водой при комнатной температуре и при кипении вызывала различия в K всего на 5%. Таким образом, при взаимодействии ГЦ-мембран с водой в интервале 273–373 К, по-видимому, не происходит существенных изменений в соотношении кристаллической и аморфной фаз. При этом, судя по данным рентгенографии, при нагревании набухших мембран в наших опытах не происходило и перехода от мезоформы целлюлозы II к мезоформе IV.

Еще одним фактором, существенно влияющим на набухание гидратцеллюлозы в воде, могут быть внутренние напряжения, сохраняющиеся после формования мембран из растворов. Релаксация внутренних напряжений уменьшает количество поглощаемой воды, заполняющей пустоты в мембране [15]. В наших опытах по растяжению мембран степень анизотропии их структуры, на которую должны сильно влиять внутренние напряжения, существенно зависела от температуры. Так, начальный модуль упругости E в направлении вдоль оси вытяжки мембран, набухших при 293 и 373 К, равнялся 150 и 81 МПа соответственно. Величины E в направлении, перпендикулярном оси вытяжки мембран, набухших при 293 и 373 К, составляли 17 и 37 МПа.

Изложенное выше позволяет предположить, что резкое уменьшение набухаемости гидрогелей при 318–328 К обусловлено не увеличением кристалличности гидратцеллюлозной матрицы, а релаксацией внутренних напряжений, т. е. термоиндуцированным уплотнением ее структуры. На рис. 2 показано изменение с температурой удельного объема набухшей при 313 К мембранны диацелл в зависимости от количества циклов нагревания – медленное охлаждение. Наличие пологого плато между 319 и 325 К в первом цикле нагревания свидетельствует об уплотнении структуры гидрогеля при этих температурах. Во втором цикле нагревания того же образца наблюдался переход лишь при 326 К, а в третьем цикле – при 320 К. Таким образом, уплотнение структуры ГЦ в первом цикле носило необратимый характер. На рис. 2 видно, что коэффициенты теплового расширения образцов, равные наклону кривых в точке, в соответствующих интервалах температур уменьшались с возрастанием количества циклов обработки. Вероятно, что происходило из-за исчезновения микродефектов в структуре ГЦ вследствие ее отжига. Такие микродефекты, содержащие воду и, возможно, растворенный в ней воздух [10], значительно повышают тепловое расширение геля.

Существенно, что, как показали наши эксперименты по изучению $\Delta\Phi$ гелей при 293–310 К, гидратцеллюлозная матрица геля при ≥ 313 К уже находилась в высокоэластическом состоянии. Такой вывод подтверждается сходными данными, полученными для природной целлюлозы и гемицеллюлозы [10]. В работе [16] наблюдали аналогичные найденным нами переходы при 329 и 335 К в экспериментах с влажными образцами сульфитной целлюлозы. Подобные переходы в гидрогелях полимеров можно, по-видимому, объяснить аномалиями физических свойств воды, характерными, в частности, для 303, 318 и 333 К [16, 17]. При этих температурах в растворе, где находится ГЦ, изменяется соотношение концентраций неассоциированной и кластерной форм воды, находящейся вблизи поверхности геля [10]. Поскольку тепловое расширение этих форм воды различается почти в 9 раз [10, 17], такие переходы в ней могут вызывать изменения коэффициента теплового расширения ГЦ.

В непосредственной связи с гидратацией мембранны H находится коэффициент распределения вещества раствор/гель γ . Величина γ для витамина B_{12} , определенная при 293–323 К, в наших опытах, как и в опытах с гелем купрофан [12], несколько превышала H , что свидетельствовало

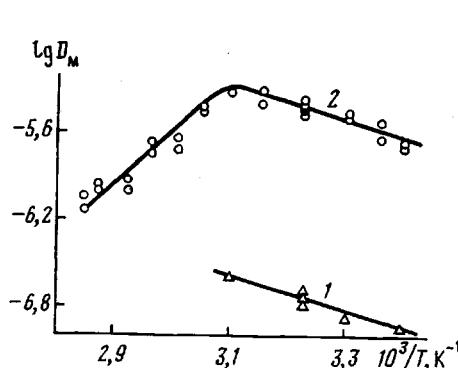


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента диффузии $\lg D_m$ витамина B_{12} (1) и мочевины (2) в мембране диацелл

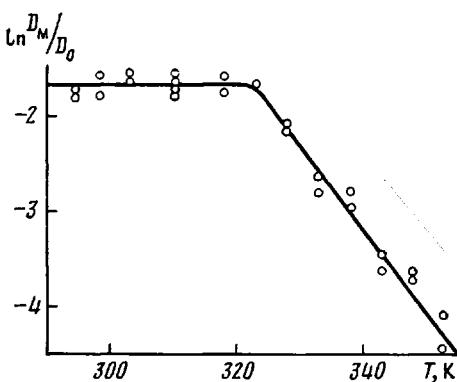
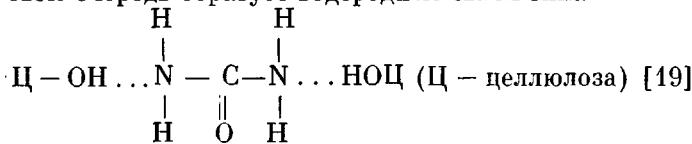


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость $\ln \frac{D_m}{D_0}$

о взаимодействии витамина с гидратцеллюлозной матрицей мембранны. Однако энергия активации U , вычисленная по температурной зависимости коэффициента диффузии B_{12} в мембране (рис. 3, прямая 1), соответствовала величине U для диффузии этого вещества в воде и составляла 21 кДж/моль. Этот факт указывает на диффузию витамина B_{12} преимущественно по водным областям мембран.

Значение γ для мочевины (рис. 1, кривая 3) в области 293–323 К с учетом разброса данных были практически постоянными и характер их температурной зависимости сходен с изменением величин H . Подобное соответствие между γ и H свидетельствует о распределении мочевины в воде набухания [20] и хорошо согласуется с данными по мембранам купрофан [13, 14] и полигидроксиэтилметакрилатным [18] гидрогелям. Однако при повышении температуры (начиная с 328 К) взаимодействие между мочевиной и целлюлозной матрицей мембранны существенно возрас-тало, так что коэффициент распределения при 371 К достигал 3–5. Возможность образования стабильных соединений типа карбаматов целлюлозы в этих условиях можно, по-видимому, исключить [19]. В наших опытах при кипячении гелей в водных растворах мочевины с последующим их промыванием в дистиллированной воде в ИК-спектрах мембран не проявлялось полос поглощения в области 1655 см^{-1} , характеризующей ассоциированную амидную связь. Более вероятно, что с повышением температуры мочевина, разрушая водородные связи во вторичной структуре целлюлозы, в свою очередь образует водородные связи типа



Как и следовало ожидать, усиление взаимодействия между мочевиной и целлюлозой приводило к падению величин коэффициентов диффузии мочевины в мембране D_m . На рис. 3 (кривая 2) показана зависимость $\lg D_m$ от $1/T$ для мочевины. В области 293–328 К эта зависимость представляется прямой линией, по наклону которой было получено значение $U = -19 \text{ кДж/моль}$, согласующееся с данными по диффузии мочевины в водном растворе. Однако в области 328–333 К происходило резкое изменение зависимости $\lg D_m$ от $1/T$. Величина D_m уменьшалась, и при 353 К достигала $(4-6) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{s}$. Эти данные свидетельствуют об изменении механизма диффузии через гидрогель при 328–333 К. В пользу такого предположения свидетельствует характер зависимости $\lg D_m/D_0$ от температуры (рис. 4). Здесь D_0 – коэффициент диффузии мочевины в воде, рассчитываемый по уравнению Вилке – Чанга [20].

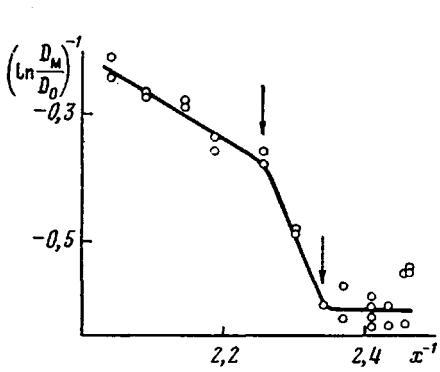


Рис. 5

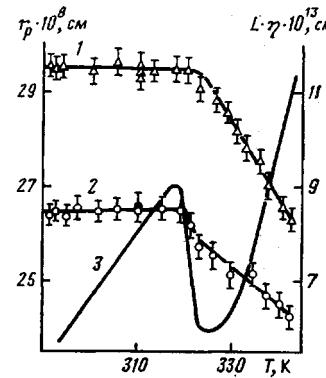


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $\left[\ln\left(\frac{D_m}{D_0}\right) \right]^{-1}$ от x^{-1}

Рис. 6. Температурные зависимости гидравлической проницаемости, выраженной величиной $L\eta$ для мембран ультрацелл (1) и диацелл (2) и эквивалентного радиуса пор r_p в мембране диацелл (3). Для расчета величины r_p использовали усредненные значения параметров, входящих в уравнение (2)

В интервале 293–323 К отношение D_m к D_0 было практически постоянным и равнялось ~ 0.2 . По-видимому, транспорт мочевины, происходящий при этих температурах преимущественно по регионам псевдообъемной воды в геле, несколько затруднен по сравнению с аналогичным процессом в водном растворе из-за извилистости пути диффузии [1]. В области 328–353 К величина D_m/D_0 резко падает. Можно предположить, что диффузия мочевины при этих температурах происходит не по водным регионам геля, а по механизму растворения в целлюлозной матрице. Вероятно, это связано как с усилением взаимодействия между мочевиной и целлюлозой, так и с уменьшением гидратации геля. В работах [21, 22] связь между коэффициентом диффузии в мемbrane D_m , свободном растворе D_0 и гидратацией мембранны H описывается уравнением

$$\left(\ln \frac{D_m}{D_0} \right)^{-1} = \frac{-1}{\beta(1-\alpha)} x^{-1} - \frac{\alpha}{\beta(1-\alpha)}, \quad (1)$$

где $x = \frac{1}{H} - 1$, $\alpha = V_r^n/V_r^p$, $\beta = V^*/V_r^p$. Здесь V_r^n и V_r^p – свободный объем в полимерной матрице и водной фазе мембранны; V^* – характеристический объемный параметр, описывающий диффузию молекулы пептранта в геле. В работах [18, 21, 22] линейность зависимости между $\left(\ln \frac{D_m}{D_0} \right)$ и x^{-1} , наблюдающаяся для гелей с различной гидратацией, объясняется схожестью их структурных свойств и тем, что проницаемость через них происходит по «поровому» механизму.

На рис. 5 представлена зависимость параметра D_m/D_0 от гидратации H , выраженная в терминах уравнения (1). Между величинами $\left(\ln \frac{D_m}{D_0} \right)$ и x^{-1} в наших опытах имеет место сложная зависимость с перегибами при H , соответствующих 323 и 333 К (показано стрелками). Характер этой зависимости подтверждает вывод об изменении механизма диффузии мочевины на исследованном интервале температур.

Существенно, что термоиндуцированное изменение структуры гидрогеля влияло на его гидравлическую проницаемость для разбавленного раствора мочевины. На рис. 6 показано изменение с температурой величины $L\eta$ для гелей ультрацелл (1) и диацелл (2). Здесь η – динамическая вязкость раствора. В обоих случаях величина $L\eta$ в интервале 290–318 К оста-

валась постоянной, что свидетельствовало о вязком течении при неизменной структуре гидрогеля. С повышением температуры, начиная с 323 К, гидравлическая проницаемость гелей уменьшалась. По-видимому, это обусловлено уплотнением структуры ГЦ и падением гидратации. В работе [23] нагревание прошиленгликольмоноакрилатных гидрогелей также приводило к их существенной дегидратации и снижению гидравлической проницаемости.

Отношение гидравлической L и диффузионной проницаемости P мембран сильно изменяется и в случае транспорта через гели с гомогенной структурой характеризует размеры возникающих в них флюктуирующих пор. Эквивалентный радиус таких пор r_p описывает микроструктуру геля и определяется по выражению [24]

$$r_p^2 = \frac{LD_0\eta(1-q)^2}{P\kappa}, \quad (2)$$

где $q=r_s/r_p$ ($r_s=1,65$ Å — здесь стоксовский радиус молекулы мочевины); κ — коэффициент, определяемый из гидродинамических предпосылок [25]. На рис. 6 приведена температурная зависимость r_p для геля диацеля, обладающего гомогенной структурой [5]. Величина r_p колебалась в интервале 24–30 Å, что хорошо коррелирует с данными по гелям купрофан [24].

В области 296–318 К значения r_p монотонно возрастали, а при 319–325 К резко уменьшались, что, вероятно, было обусловлено уплотнением гидрогеля. При температурах >325 К величины P уменьшались гораздо быстрее, чем L , что, как видно из уравнения (2), взаимосвязано с возрастанием r_p . В целом зависимость r_p от T хорошо отражает ход дилатометрической кривой (рис. 2, кривая 1). Отметим, что в интервале 325–370 К величины r_p возрастили вместе с падением D_m . Это кажущееся противоречие устраняется, исходя из предположения о диффузии мочевины не по «поровому» механизму, а по механизму растворения в гидратцеллюлозе.

Авторы выражают глубокую благодарность Н. М. Кочергинскому за плодотворное обсуждение результатов и Н. Н. Кузьмину за помощь в рентгенографических опытах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Н. И., Диффузия в мембранах. М., 1980. С. 232.
2. Chitumbo K. M. Doctoral Thesis. Uppsala University, 1975. 79 р.
3. Рябченко А. С., Высотина Т. А., Ткаченко Л. И., Венгерова Н. А., Эльцефон Б. С., Осинник С. Г., Ирклей В. М., Бегичев Н. Н., Козлов Ю. Г. // Хим.-фармацевт. журн. 1978, № 11, С. 107.
4. Венгерова Н. А., Рудман А. Р., Эльцефон Б. С., Высотина Т. А., Девирц Е. А., Бровкина Т. Н. // Хим.-фармацевт. журн. 1984, № 10, С. 1246.
5. Венгерова Н. А., Высотина Т. А., Селина Т. М., Тарасова Т. Н., Эльцефон Б. С., Рейфман Л. С., Гомолацкий В. Н. // Хим.-фармацевт. журн. 1980, № 7, С. 82.
6. Farrell P. C., Babb A. L. // J. Biomed. Mater. Res. 1973. V. 7. № 4. P. 275.
7. Collins M. C., Ramirez W. F. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 17. P. 2294.
8. Nelson M. L., O'Connor R. T. // J. Appl. Polymer Sci. 1964. V. 8. № 3. P. 1311.
9. Hermans P. H., Weidinger A. // Makromolek. Chem. 1961. B. 44. № 1. S. 24.
10. Ramiah M. V., Goring D. A. I. // J. Polymer Sci. C. 1965. № 11. P. 27.
11. Aizawa M., Suzuki S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44, № 11, P. 2967.
12. Colton C. K., Smith K. A., Merrill E. W., Farrell P. C. // J. Biomed. Mater. Res. 1971. V. 5, № 3. P. 459.
13. Zentner G. M., Cardinal J. R., Kim S. W. // J. Pharm. Sci. 1978. V. 67. № 10, P. 1352.
14. Marrinan H. J., Mann J. J. Polymer Sci. 1956. V. 21. № 98. P. 301.
15. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. С. 237.
16. Kubat J. // Svensk Papperstidning. 1969. B. 72. № 22. С. 731.
17. Drost-Hansen W. // Proc. 1-st Internat. Symp. on Water Desalination. Washington, V. 1. 1965. P. 382.
18. Wisniewski S., Kim S. W. // J. Membr. Sci. 1980. V. 6. № 3. P. 299.
19. Старунская Т. П. Дис. ... канд. техн. наук. Л.: ВНИИПроект, 1984. С. 140.
20. Wilke C. R., Chang P. // AIChE. 1955. V. 1. № 2. P. 264.
21. Yasuda H., Lamase C. E., Peterlin A. // J. Polymer Sci. A-2. 1971. V. 9. № 6. P. 1117.
22. Yasuda H., Ikenberry L. D., Lamase C. E. // Makromolek. Chem. 1969. B. 125. S. 108.
23. Refojo M. F. // J. Appl. Polymer Sci. 1967. V. 11. № 3. P. 407.

24. Klein E., Holland F. F., Eberle K. // J. Membr. Sci. 1979, V. 5, № 2, P. 473.
25. Verniory A., Du Bois R., Decoedt P., Gassee J. P., Lambert P. P. // J. Gen. Physiol. 1973, V. 62, № 4, P. 489.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
27.III.1986

**TEMPERATURE EFFECT ON STRUCTURE AND TRANSPORT PROPERTIES
OF HYDROGELS OF REGENERATED CELLULOSE**

Bromberg L. Ye., Rudman A. R., El'tsefon B. S.

S u m m a r y

Temperature effect on structure of hydrogels of regenerated cellulose and transport of nonelectrolytes has been studied. An increase of temperature of swelling solution from 273 up to 318-328 K is accompanied by decrease of the volume content of water H with its sharp drop at 328-373 K. The effective distribution coefficient of urea in the membrane - water system in the 293-323 K range is changed from 0.5 to 0.9 and corresponds to the H value. Above 328 K the interaction between urea and cellulose matrix is increased.