

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXXI

1989

№ 12

УДК 541.64:547.458.82

© 1989 А. Л. Буянов, Л. Г. Ревельская, Г. А. Петропавловский,
М. Ф. Лебедева, С. К. Захаров, В. А. Петрова, Л. А. Нудьга

ОСОБЕННОСТИ СЕТОЧНОЙ СТРУКТУРЫ СИЛЬНОНАБУХАЮЩИХ ГИДРОГЕЛЕЙ, СПИТАХ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ЭФИРАМИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Синтезированы гидрогели со степенью набухания до $5000 \text{ см}^3/\text{см}^3$ на основе акриламида и акрилата натрия с применением нового типа спивающего агента – аллилового эфира карбоксиметилцеллюлозы. Анализ зависимостей модуля упругости от степени ионизации полимерных цепей гидрогелей, полученных при малых объемных долях аллилового эфира карбоксиметилцеллюлозы ($\sim 10^{-3}$) и находящихся в состоянии равновесного набухания, показал, что упругое поведение сеток описывается уравнением классической теории высокой эластичности. Эффект ограниченной растяжимости полимерных цепей не наблюдается. В таких сетках макромолекулы аллилового эфира карбоксиметилцеллюлозы можно рассматривать как полифункциональные макроузлы спивки. ММ полимерных цепей между ними составляет $\sim 5 \cdot 10^4$. При постоянной степени ионизации полимерных цепей величину равновесного набухания и модуля упругости гидрогелей можно варьировать изменением концентрации аллилового эфира карбоксиметилцеллюлозы.

В настоящее время спищие гидрофильные полимеры, образующие гидрогели со степенью набухания $\sim 10^3 \text{ см}^3/\text{см}^3$, рассматриваются как перспективные влагоудерживающие средства для агротехнического применения. Гидрогели, в том числе и сильнонабухающие, получают в основном в процессе радикальной сополимеризации виниловых мономеров с низкомолекулярными спивающими агентами [1].

Нами предложен новый метод синтеза акриловых влагоабсорбентов с применением высокомолекулярных полифункциональных спивающих агентов, в качестве которых используются водорастворимые эфиры целлюлозы, содержащие аллильные группы в количестве от 0,05 до 0,40 на одно ангидроглюкозное звено макромолекулы. Метод позволяет получать в водных растворах продукты со степенью набухания до $5000 \text{ см}^3/\text{см}^3$, причем набухшие гидрогели имеют хорошие деформационно-прочностные характеристики [2].

С целью изучения особенностей сеточной структуры таких гидрогелей представляло интерес исследовать их набухание в воде в зависимости от степени ионизации полимерных цепей и плотности химической спивки, а также их упругие характеристики в состоянии равновесного набухания.

Водорастворимая аллилкарбоксиметилцеллюлоза (АКМЦ) со степенью полимеризации 400 и степенью замещения по карбоксиметильным группам 0,76 и по аллильным группам 0,40 получена по методике [3]. Инициатор получен электролитическим окислением ацетата СоII в концентрированной уксусной кислоте, как описано в работах [2,4]. Акриловую кислоту (х.ч.) перегоняли при 1,3 кПа. $T_{\text{кпп}}=51^\circ$. Акриламид «Reanal» (х.ч.) дважды перекристаллизовывали из бензола. Остальные реагенты использовали квалификации х. ч.

Гидрогели синтезировали по методике [2], т. е. радикальной полимеризацией акриловой кислоты, нейтрализованной на 40% гидроксидом натрия, либо ее сополимеризацией при такой же степени нейтрализации с акриламидом в присутствии АКМЦ при суммарной начальной концентрации мономеров ~ 30 вес.% и концентрации ацетата СоII $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в водных растворах при 60° (серия А). Поли-

Свойства гидрогелей на основе сополимеров акриламида, акрилата натрия и аллилкарбоксиметилцеллюлозы, синтезированных при объемной доле АКМЦ, равной $1,2 \cdot 10^{-3}$

α , мол.%	β , %	Q , $\text{см}^3/\text{см}^3$	E , кПа	$EQ^{1/3}$, кПа	$M_C \cdot 10^{-4}$	α , мол.%	β , %	Q , $\text{см}^3/\text{см}^3$	E , кПа	$EQ^{1/3}$, кПа	$M_C \cdot 10^{-4}$
Серия А: радикальная сополимеризация мономеров						Серия Б: щелочной гидролиз полиакриламидного геля					
0	40	20,4	36,8	92,3	4,99	0	100	20,4	36,8	92,3	4,99
17	40	497	15,7	124	4,00	2,5	100	218	12,8	76,9	6,07
50	40	847	10,5	99,1	5,08	6,6	100	396	14,2	104	4,52
70	40	1330	8,5	95,6	5,41	24	100	803	11,4	109	4,33
100	40	1610	7,9	91,8	5,55	28	100	948	11,8	116	4,09
100	20	905	8,6	83,3	5,83	34	100	950	11,1	109	4,33
100	60	2450	6,1	81,8	5,93						

меризацию проводили в пробирках диаметром 5 мм. Сшитые сополимеры акриламида с акрилатом натрия получали также радикальной полимеризацией акриламида в присутствии АКМЦ в аналогичных условиях, но при 25° с последующим щелочным гидролизом амидных групп (серия Б). Гидрогели помещали в дистиллированную воду для отмыки и набухания, при этом использовали дистиллированную воду, деионизованную на смоле «Serdolit MB» фирмы «Serva». Промывную воду анализировали на наличие золь-фракции упариванием. Содержание золь-фракций для самых редкосшитых образцов <2 вес.%. Гели на основе полиакриламида гидролизовали 0,1 м. раствором NaOH в течение 3–240 ч. Содержание карбоксильных групп в гидрогелях определяли, помещая их навески на 48 ч в раствор 0,1 м. HCl, избыток которой оттитровывали 0,1 м. NaOH.

Величину равновесной степени набухания гидрогелей Q определяли по изменению объема цилиндрических образцов, используя формулу $Q = (d/d_0)^3 \cdot Q_0$, где d_0 и d — диаметры образца после синтеза и в набухшем состоянии соответственно. $Q_0 = 3,10 \text{ см}^3/\text{см}^3$ — исходная степень набухания гидрогелей после синтеза. Упругие характеристики гидрогелей в состоянии равновесного набухания определяли при одностороннем сжатии образцов на универсальной разрывной машине «Инстрон» при скорости перемещения траверсы $8,3 \cdot 10^{-2}$ мм/с. Значения модуля упругости E рассчитывали из диаграмм сжатия.

В настоящей работе исследованы упругие свойства гидрогелей, полученных при малой объемной доле сшивающего агента АКМЦ, равной $\sim 10^{-3}$. В этом случае клубки макромолекул АКМЦ в реакционном растворе далеки от перекрывания ($[\eta] \cdot c \ll 1$, где $[\eta] = 0,5$ дL/г — характеристическая вязкость АКМЦ и c — ее концентрация). В процессе полимеризации образование трехмерной сетки происходит за счет реакции сополимеризации мономера с непредельными (аллильными) группами эфира целлюлозы. Это подтверждается тем, что введение в реакционную смесь вместо АКМЦ карбоксиметилцеллюлозы приводит к образованию водорастворимых, а не сшитых полимеров. Количество синтетических (привитых) цепей, присоединенных к одной прореагировавшей аллильной группе, в этом случае равно двум. В сформированной сетке такого типа макромолекулы АКМЦ вследствие их изолированности друг от друга и большого количества аллильных групп (до 150 на одну макромолекулу при степени полимеризации 400) можно рассматривать в качестве полифункциональных макроузлов сшивки. Действительно, методом рассеяния поляризованного света в гидрогелях, сшитых АКМЦ, были обнаружены области повышенной плотности с диаметром $\sim 600 \text{ \AA}$, которые можно соотнести именно с такими макроузлами сшивки, т. е. структура гелей характеризуется специфической микрогетерогенностью [5]. Эта особенность структуры сеток должна влиять и на физико-химические свойства гидрогелей.

В таблице приведены свойства равновесно набухших гидрогелей серии А и Б, полученных при постоянной концентрации АКМЦ и имеющих различную степень ионизации полимерных цепей, определяемую мольным процентом карбоксильных групп α и их степенью нейтрализации β . Наблюдаемое резкое увеличение степени равновесного набухания Q с увели-

чением степени ионизации полимерных цепей закономерно и свойственно любым редкосшитым полиэлектролитным гелям [6]. Величины модуля упругости E равновесно набухших гидрогелей уменьшаются при увеличении Q . Существенно, что для обеих серий гидрогелей произведение EQ^h в пределах ошибки измерений не меняется при варьировании величины Q почти на 2 порядка, что при условии постоянства топологии сеток находится в соответствии с уравнением теории высокоэластичности, развитой для неионизованных сеток [6]

$$E = 3gRT\rho Q^{-\frac{1}{2}}Q_0^{-\frac{1}{2}}/M_c, \quad (1)$$

где фронт-фактор $g=1-2/f$ (f – функциональность узла сшивки), R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, ρ – плотность полимера и M_c – ММ участка полимерной цепи между узлами сшивки.

Следует отметить, что изменения топологии сеток серии Б действительно не могло происходить, так как они получены щелочным гидролизом одного и того же образца полиакриламидного геля. Постоянство топологии сеток серии А не было очевидным, так как их формирование происходило в различных условиях вследствие изменения соотношения ионного и неионного мономеров.

Факт постоянства величины EQ^h , а следовательно и применимости соотношения (1), не является тривиальным для ионизованных и сильнонабухающих сеток. Известно, что для таких сеток соотношение (1) может не выполняться по двум причинам: во-первых, при набухании может достигаться такая степень растяжения полимерных цепей, когда гауссово приближение относительно пространственного распределения сегментов, использованное при выводе уравнения (1), неприменимо и необходимо использовать функции Ланжевена [6]; во-вторых, вследствие электростатического взаимодействия зарядов в полимерных цепях их потенциальная энергия может изменяться в процессе деформации и эту неизоэнергетичность следует учитывать [7].

Для полиакриламидных гелей, спищих N, N'-метилен-бис-акриламидом, при увеличении степени щелочного гидролиза от 0 до 35% величина FQ^h возрастает в 5 раз, что объясняют влиянием указанных выше факторов [8].

Можно заключить, что при использовании высокомолекулярного сшивателя АКМЦ полимерные цепи в сетке даже при высоких степенях набухания подчиняются гауссовой статистике, а электростатическое взаимодействие зарядов слабо проявляется, возможно, из-за высоких степеней набухания гелей.

Отсутствие каких-либо отклонений упругого поведения гидрогелей от предсказанного теорией высокоэластичности позволяет использовать соотношение (1) для оценки M_c . Из таблицы видно, что для обеих серий гидрогелей величина M_c постоянна и равна $\sim 5 \cdot 10^4$, и это позволяет заключить, что структура гидрогелей определяется главным образом концентрацией АКМЦ, а изменение соотношения ионного и неионного мономеров при синтезе не оказывает на нее заметного влияния.

Определенную экспериментально величину M_c целесообразно сопоставить с идеальной M_c^* , определяемой по уравнению $M_c^* = m[M]_0/[A]_0$, где m – ММ мономерного звена, $[M]_0$ и $[A]_0$ – начальные концентрации мономера и непредельных групп АКМЦ. Величина M_c^* соответствует ММ цепей между узлами сшивки в сетке, не имеющей дефектов, в которой к каждой аллильной группе присоединены две синтетические эластически эффективные цепи. После подстановки соответствующих концентраций в приведенное выше уравнение получим $M_c^* \approx 1,5 \cdot 10^5$ и отношение M_c/M_c^* , равное $\sim 0,33$. Поскольку M_c и M_c^* близки по величине, можно сделать вывод о том, что структура сеток, свойства которых приведены в таблице, не очень сильно отличается от идеальной и значительное количество аллильных

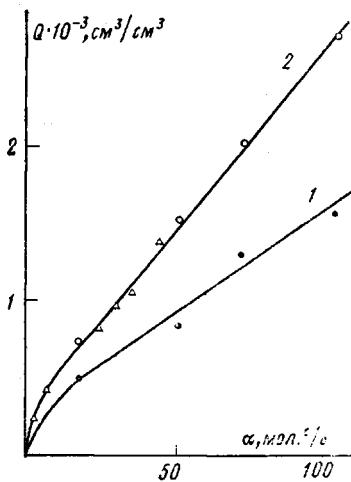


Рис. 1

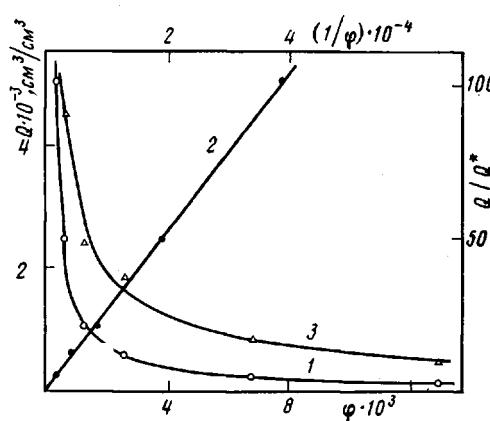


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость Q от α для гидрогелей серий А и Б, полученных при $\varphi=1,2 \cdot 10^{-3}$:
1 – образцы серии А при $\beta=40\%$, 2 – образцы серии А и Б при $\beta=100\%$

Рис. 2. Зависимость Q от φ (1) и от $1/\varphi$ (2) при $\alpha=35$ мол.-% и $\beta=100\%$. Показана также зависимость соотношения Q/Q^* от φ (3)

групп эфира целлюлозы принимает участие в реакциях сшивки. Так как количество аллильных групп, расположенных на макромолекуле АКМЦ, достигает ~ 150 , то ее функциональность как макроузла сшивки велика.

На рис. 1 приведена зависимость степени равновесного набухания гидрогелей Q для обеих серий от мольного процента карбоксильных групп в полимерных цепях α при двух значениях степени нейтрализации карбоксильных групп гидроксидом натрия $\beta=40$ и 100% для серии А и $\beta=100\%$ для серии Б. Видно, что при $\beta=100\%$ значения Q для обеих серий ложатся на одну кривую. Это свидетельствует об идентичности топологии гидрогелей, полученных разными способами.

Все изложенное выше относится только к гидрогелям, полученным при очень низких концентрациях АКМЦ ($[\eta]c \ll 1$), когда образуется редкоспиральная сетка и когда она является практически однокомпонентной системой, а макромолекулы АКМЦ выполняют роль только полифункциональных макроузлов сшивки. Можно ожидать, что при больших объемных долях АКМЦ, когда в процессе синтеза условие $[\eta]c \ll 1$ не выполняется, сетка будет представлять собой композицию из двух полимеров, образующих единую структуру. Интерпретация данных о поведении таких сеток осложнена, и в настоящей работе их упругие свойства детально не исследовали.

Однако было изучено влияние объемной доли АКМ φ при синтезе на свойства гидрогелей в широком интервале ее изменения. При одинаковой степени ионизации полимерных цепей, определяемой величинами α и β , увеличение φ от $0,265 \cdot 10^{-3}$ до $12,9 \cdot 10^{-3}$ способствует уменьшению Q от 5000 до $120 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ (рис. 2). Отметим, что эта зависимость линейна в координатах $Q-1/\varphi$ (рис. 2, кривая 2). Плотность сшивки увеличивается с ростом φ , что подтверждается пропорциональным возрастанием E : величина E составляет $9,2$; $12,8$ и $24,5$ кПа при значениях $\varphi \cdot 10^3$, равных соответственно $0,5$; $1,2$ и $2,5$.

Приведенные результаты показывают, что, изменяя концентрацию АКМЦ в сетке, можно варьировать свойства гидрогелей в широком диапазоне. Изменение концентрации АКМЦ вне приведенного диапазона нецелесообразно, так как ее уменьшение приводит к синтезу низкомодульных продуктов со значительным содержанием золь-фракции, а увеличение уже не вызывает существенного изменения свойств.

На рис. 2 (кривая 3) приведена также зависимость Q/Q^* от φ , где Q^* и Q — величины равновесного набухания неионизированных полиакриламидных гидрогелей и полученных из них щелочным гидролизом соответствующих ионизированных гидрогелей. Как известно, давление набухания в ионных сетках определяется суммой сеточного (для незаряженной сетки) и ионного давления [6]. Зависимость Q/Q^* от φ показывает, что вклад ионных факторов в суммарное давление набухания уменьшается на порядок при увеличении плотности сшивки гидрогелей, при этом во всем диапазоне изменения φ ионный вклад в 10–100 раз превосходит сеточный. Возможно, это указывает на повышение при росте концентрации АКМЦ роли «ловушечных» физических переплетений [9], которые начинают работать как эффективные узлы сшивки только при больших степенях набухания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. V. 1/Ed. by Mark H. F., Bikales N. M., Overberger Ch. G. N. Y., 1987. P. 783.
2. Буянов А. Л., Ревельская Л. Г., Нудыга Л. А., Петрова В. А., Плиско Е. А., Петропавловский Г. А., Лебедева М. Ф., Захаров С. К. А. с. 1481236 СССР // Б. И. 1989. № 19. С. 112.
3. Плиско Е. А., Петрова В. А., Нудыга Л. А., Петропавловский Г. А. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 8. С. 1857.
4. Sharp J. A., White A. G. // J. Chem. Soc. 1952, № 1. Р. 110.
5. Силинская И. Г., Буянов А. Л., Ревельская Л. Г., Каллистов О. В., Петропавловский Г. А., Сидорович А. В. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров». Звенигород, 1988. С. 174.
6. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. P. 672.
7. Hasa J., Ilavsky M., Dušek K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 2. P. 252.
8. Oppermann W., Rose S., Rehage G. // Brit. Polymer J. 1985. V. 17. № 2. P. 175.
9. Dušek K., Prins W. // Advances Polymer Sci. 1969. V. 6. P. 7.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.12.88

УДК 541.64:539.3

© 1989 О. В. Аржакова, Л. М. Ярышева, Н. Б. Гальперина,
А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

МЕХАНИЗМ ФИБРИЛЛОБРАЗОВАНИЯ В КРЕЙЗАХ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРОВ В ЖИДКИХ АДСОРБИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

На основании экспериментальных данных, полученных методом жидкостного проникания с использованием теоретических моделей Пуазейля и Дарси – Хашпеля рассчитаны параметры пористой структуры полимеров, деформированных в жидких адсорбционно-активных средах под действием постоянной нагрузки. Переход полимера в фибрillизованное состояние внутри крейзов происходит по механизму вытяжки фибрill без их заметной ползучести. Рассмотрены отличительные особенности механизма вытяжки фибрill, характеризующиеся уменьшением средней естественной степени вытяжки в процессе деформирования полимера.

Макроскопическое удлинение полимера при его деформировании по механизму крейзинга может быть достигнуто тремя принципиально различными путями. Во-первых, путем вытягивания фибрill из неориентированного материала стенок крейзов, аналогично механизму образования шейки, обычно наблюдаемому при растяжении полимеров на воздухе. Этот механизм определяют как механизм вытяжки фибрill. Истинная