

УДК 541.64:539.2:543.422.4

© 1990 г. Е. Р. Гасилова, Л. М. Калюжная, В. А. Шевелев,
С. Я. Френкель, А. Г. Синайский, А. Х. Черный

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛАПСА ГИДРОГЕЛЯ СПИТОГО
СОПОЛИМЕРА ОКСИЭТИЛЕНА С ОКСИПРОПИЛЕНОМ
С ПОМОЩЬЮ ИМПУЛЬСНОГО МЕТОДА ПМР**

На основе исследования температурных зависимостей времен протонной магнитной спин-решеточной и спин-спиновой релаксации изучен коллапс гидрогеля спицового сополимера оксиэтилена с оксипропиленом, сетка которого формируется в результате взаимодействия концевых меркаптановых групп трехлучевых олигомерных звезд. При коллапсе скачкообразно уменьшается сегментальная подвижность макромолекул, а также вращательная и поступательная подвижности молекул воды. Резкое уменьшение коэффициента самодиффузии воды при коллапсе вызвано не увеличением концентрации полимера в геле, а тем, что в сколлапсированном геле вода вытесняется в микропоры полимера. По данным спин-спиновой релаксации геля, набухшего в толуоле- d_8 , оценены параметры сетки: между узлами расположено ~ 9 исходных звезд, непрореагировавшие лучи которых образуют боковые цепи (свободные концы).

В последнее время возрос интерес исследователей к сильно набухающим и обратимо сколлапсирующим гелям [1, 2]. Показано [2], что коллапс геля (скачкообразное изменение объема при плавном изменении внешних условий) является фазовым переходом первого рода, подчиняющимся тем же закономерностям, что и коллапс линейной макромолекулы в плохом растворителе, с той разницей, что в геле действуют дополнительные упругие силы, возникающие из-за связи макромолекул в единую сетку.

В настоящей работе с помощью импульсного метода ЯМР проведено исследование внутримолекулярной мелкомасштабной подвижности макромолекул и динамического поведения молекул воды в гидрогеле спицового сополимера оксиэтилена (ЭО) с оксипропиленом (ПО), испытывающем коллапс при повышении температуры. Спицкий сополимер получен из трехлучевого звездообразного олигомера, в котором часть концевых гидроксильных групп заменена на меркаптановые, путем окисления SH-групп с образованием дисульфидных связей. Средняя функциональность звезд (количество лучей, вошедшее в сетку) задавалась долей реакционноспособных меркаптановых групп и составляла 2,1–2,2. Состав сополимера следующий: луч исходной олигомерной звезды содержит в среднем 3–4 звена ЭО и 30 звеньев ПО.

В работе измеряли температурные зависимости времен спин-решеточной и спин-спиновой протонной магнитной релаксации (T_1 и T_2) сополимера в геле с D_2O , а также молекул воды в геле с H_2O . Исследовали температурные зависимости коэффициента самодиффузии молекул воды D в гидрогеле. По данным спин-спиновой релаксации в толуоле- d_8 (хорошем растворителе обоих компонентов сополимера) оценили степень сшивания сополимера согласно работе [3]. Измерения проводили на импульсном спектрометре ЯМР марки РРП-1 (частота магнитного резонанса 16 МГц). При исследовании релаксации намагниченности использовали следующие стандартные последовательности радиочастотных импульсов [4]: для спин-решеточной релаксации $90^\circ - t - 90^\circ$; для спин-спиновой – одиночный 90° -импульс, а также $90^\circ - t - 180^\circ$ и $90^\circ - t - 180^\circ - 2t - 180^\circ$.

Величину D определяли по спин-спиновой релаксации в присутствии градиента магнитного поля $G=1,4$ Гс/см, при этом зависимость амплитуды поперечной намагниченности A от времени t описывается формулой $A(t)/A_0 = \exp(-2t/T_2 - 2\gamma^2 G^2 t^3 D/3)$, где A_0 – амплитуда поперечной намагниченности в начальный момент времени, γ –

тиромагнитное отношение. Величину G находили по этой же формуле, используя в качестве эталона воду при 25° , в которой величина D , согласно работе [5], равна $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Процесс набухания сополимера в воде проводили непосредственно в ампулах для ЯМР-измерений при 5° . Концентрация полимера в набухшем гидрогеле составляла 4–6 вес.% в H_2O и 10 вес.% в D_2O , а в состоянии коллапса в $\text{H}_2\text{O} \sim 40$ вес.%. По мере хранения сколлапсированного геля при комнатной температуре происходил синерезис и испарение воды. Концентрация сополимера в геле с толуолом- d_8 равна 30 вес.%.

На рис. 1 представлены температурные зависимости времен T_1 и T_2 исходного спищего сополимера и его геля в толуоле- d_8 в той области температур, где, как известно [6], минимум T_1 обусловлен сегментальной подвижностью макромолекул. В геле с толуолом- d_8 при $<0^\circ$ амплитуда поперечной намагниченности зависит от времени как $\exp(-t/T_2)$. Выше 0° появляется второй быстроспадающий компонент затухания поперечной намагниченности (ЗПН), которое может быть представлено в виде суммы двух экспонент

$$A(t)/A_0 = p_m \exp(-t/T_{2m}) + (1-p_m) \exp(-t/T_{26}), \quad (1)$$

где p_m — доля протонов медленноспадающего компонента, T_{26} и T_{2m} — времена спин-спиновой релаксации быстро- и медленноспадающих компонентов. Установлено, что величина p_m не зависит от температуры и составляет 0,3–0,4. Как правило, в реальных сетках также наблюдается двухкомпонентность ЗПН, что связывают с наличием дефектов сеточной структуры — свободных концов [7]. Предположим, что и в данном спищом сополимере время T_{2m} относится к тем лучам звезд, которые не вошли в сетку (свободные концы), время T_{26} — к участкам цепи между узлами сетки, образованными химическими сшивками.

Из рис. 1 видно, что при повышении температуры времена T_{26} и T_{2m} перестают зависеть от температуры. Известно [3], что независимость ЗПН от температуры в высокотемпературной области характерна для спищих набухших систем и обусловлена неусредненностью магнитных диполь-дипольных взаимодействий вследствие анизотропии движения цепей между узлами. Анизотропия подвижности свободных концов сетки, о которой свидетельствует высокотемпературное плато зависимости времени T_{2m} от температуры, может быть связана с их негауссовостью. Согласно работе [8], цепь может считаться гауссовой, если в ней число сегментов Куна $k > 10$. В луче же $k \sim 10$, как следует из расчета по формуле $k = l/S$, где l — количество мономерных звеньев в луче ($l=34$); S — количество мономерных звеньев в сегменте Куна, которое для сополимера оценили по формуле $1/S = m/S_{\text{пзо}} + (1-m)/S_{\text{ппо}}$, где $m=0,12$ — мольная доля звеньев ЭО в сополимере, $S_{\text{ппо}}=3,0$ [9], $S_{\text{пзо}}=4,0$ [10], в результате S сополимера равен 3,1. По величине T_{26} в области плато рассчитали n — мольную долю узлов сетки по формуле, приведенной в работе [3]

$$n = 5,6/T_{26}/fS(\overline{\Delta\omega^2})^{1/2} \quad (2)$$

Здесь f — функциональность сетки, $\overline{\Delta\omega^2}$ — второй момент резонансной линии полимера при отсутствии подвижности звеньев цепи. Величину $\overline{\Delta\omega^2}$ определяли из ЗПН в области низкотемпературного плато $\overline{\Delta\omega^2}$, которое наблюдается ниже -100° , по формуле $A(t) = A_0 \exp(-t^2 \overline{\Delta\omega^2}/2)$. Подставив $S=3,1$; $f=3$; $\overline{\Delta\omega^2}=1,3 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-2}$ в формулу (2), получили $n=0,1$ мол.%. Рассчитали также число мономерных звеньев между узлами сетки $N = \beta/l$, $n \approx 700$, а также число звезд, расположенных между узлами сетки $\beta = N/2l - 1 \approx 9$.

Для наглядности на рис. 2 изображена структура ячейки сетки, соответствующая данным значениям N , β , l . Видно, что данный спищий сополимер является по существу гребнеобразным. Доля боковых цепей (лучей звезд, не вошедших в сетку), рассчитанная по формуле $\beta/(\beta+N/l)$, равна 0,3, что совпадает с величиной p_m . Как отмечено в методике, средняя функциональность звезд задается соотношением концевых OH- и SH-групп и составляет 2,1–2,2. Оценка этой величины, полученная из данных ЯМР по формуле $(3+2\beta)/(1+\beta)$, равна 2,1, что лежит в пределах заданного интервала.

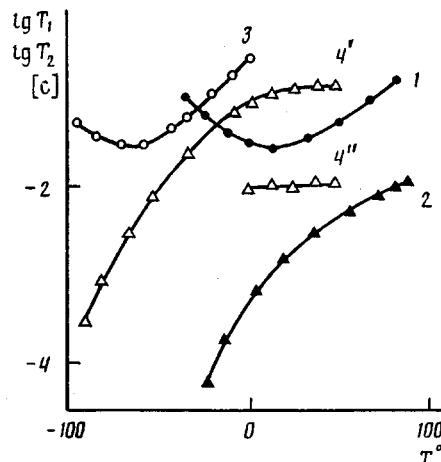


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости времен T_1 и T_2 спицтого сополимера этиленоксида с пропиленоксидом (1, 2), а также времен T_1 , T_{2m} и T_{2g} его геля в толуоле- d_8 (3, 4', 4''). Концентрация сополимера в геле 30 вес. %

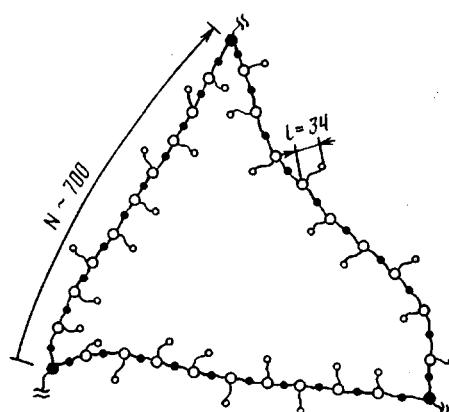


Рис. 2

Рис. 2. Схематическое изображение элементарной ячейки сеточной структуры исследованного сополимера, рассчитанной по данным ЯМР

На рис. 1 проведено сравнение температурных зависимостей времен T_1 и T_2 геля в толуоле- d_8 и исходного сополимера. Видно, что область минимума T_1 в геле сдвинута относительно минимума T_1 исходного спицтого сополимера в сторону низких температур, что вызвано увеличением подвижности сегментов макромолекул при набухании. Поскольку этот сдвиг происходит без изменения $T_{1\min}$ и с незначительным сужением области минимума T_1 , основной вклад в протонную магнитную релаксацию обусловлен внутримолекулярными ядерными диполь-дипольными взаимодействиями ближайших по цепи протонов CH_2 -групп. Температурные зависимости времен T_2 в исходном спицтом сополимере и в его геле в толуоле- d_8 отличаются, как видно на рис. 1, не только смещением по шкале температур, но и тем, что в сополимере меньше времена T_2 и отсутствует область высокотемпературного плато. Два последних отличия связаны с тем, что на поперечную релаксацию в расплаве влияет наряду с химической сеткой физических контактов, которая может быть обусловлена как зацеплениями макромолекул, так и водородными связями, которые, как показано в работе [6], существуют между концевыми OH -группами и кислородом основной цепи.

Перейдем к результатам исследования коллапса гидрогеля. На рис. 3 представлено изменение степени набухания гидрогеля в зависимости от температуры. Степень набухания определяли по разности объемов первоначально взятой и оставшейся не поглощенной гелем воды. Видно, что в области 10° степень набухания исследованного спицтого сополимера в воде резко уменьшается. По этим данным согласно теории Флори — Ренера рассчитан параметр взаимодействия воды с полимером χ . Зависимость величины χ от температуры также представлена на рис. 3. Таким образом, коллапс геля при повышении температуры вызван «перевернутым» характером бинодали в исследованном сополимере, который, как известно [11], наблюдается для сополимеров ЭО с ПО.

Результаты исследования коллапса гидрогеля с помощью импульсного метода ПМР представлены на рис. 4—6, где приведены соответственно температурные зависимости следующих величин: времени T_2 сополимера в геле с D_2O , коэффициента самодиффузии и времени T_1 молекул воды в гидрогеле. Обратимся к температурной зависимости времени T_2 протонов спицтого сополимера в геле с D_2O (рис. 4). Низкотемпературная ветвь этой зависимости (рост T_2 с температурой) вызвана увеличением сегментальной подвижности макромолекул. Выше -10° ЗПН становится

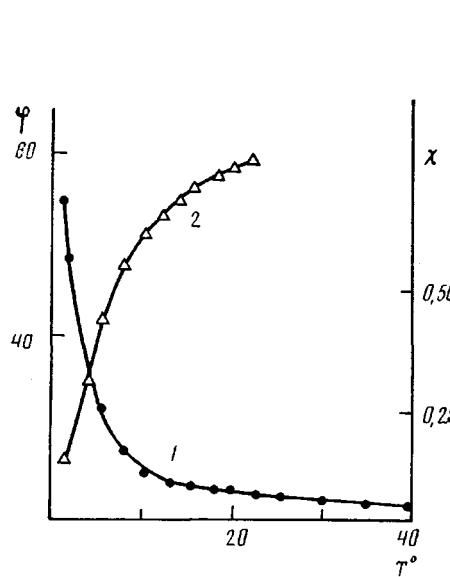


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости отношения φ веса удерживаемой воды в гидрогеле к весу исследованного сополимера (1), а также термодинамического параметра взаимодействия полимер – растворитель (2)

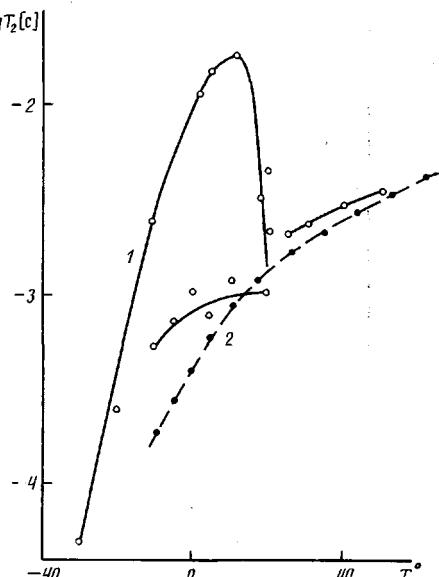


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости времени T_2 сополимера в геле с D_2O (1) и исходного сополимера (2)

двуокомпонентным и может быть описано формулой (1). Коллапс, как видно на рис. 4, происходит в интервале температур от 15 до 20° и приводит к резкому уменьшению времени T_{2m} до того значения, которое наблюдается и в исходном спиртом сополимере при тех же температурах. По-видимому, двухкомпонентность ЗПН протонов полимера в геле с D_2O , вызвана, как и в геле с толуолом- d_8 , различием в степени усреднения протонных магнитных диполь-дипольных взаимодействий участков цепи между узлами сетки и свободных концов. Тогда быстрое (в течение 2–3 мин) уменьшение времени T_{2m} при коллапсе связано с торможением подвижности свободных концов, возможно, вследствие образования водородных связей в сколлапсированном состоянии.

Из рис. 5 следует, что поступательная подвижность молекул воды чрезвычайно чувствительна к коллапсу гидрогеля: коэффициент самодиффузии воды уменьшается при коллапсе в 4,3 раза. До коллапса энергия активации коэффициента самодиффузии та же, что и в чистой воде ($E = -18$ кДж/моль), величина его составляет $0,9D$ исходной воды. В сколлапсированном геле график зависимости $lg D$ от обратной температуры представляет собой вогнутую кривую, средний наклон которой меньше, чем в исходной воде. На рис. 5 представлена также температурная зависимость величины D в гидрогеле, измеренная при понижении температуры от сколлапсированного состояния (обратный ход). Поскольку избыток воды в сколлапсированном состоянии был удален, в данном случае концентрация полимера в гидрогеле сохранялась постоянной как до, так и после коллапса (при 66 вес. %). На рис. 5 видно, что последняя зависимость совпадает с предыдущей. Следовательно, D не зависит от концентрации полимера. Подобный эффект независимости D от концентрации полимера в растворе наблюдали для водных растворов некоторых полимеров, например ПВА [12] или полиоксипропилендиола [13].

Единственная попытка объяснения постоянства D при изменении концентрации, насколько нам известно, сделана в работах [12, 14], где модифицирована теория свободного объема. Итак, резкое уменьшение D воды при коллапсе гидрогеля вызвано не изменением концентрации полимера в геле, а, по-видимому, тем, что вода в сколлапсированном геле

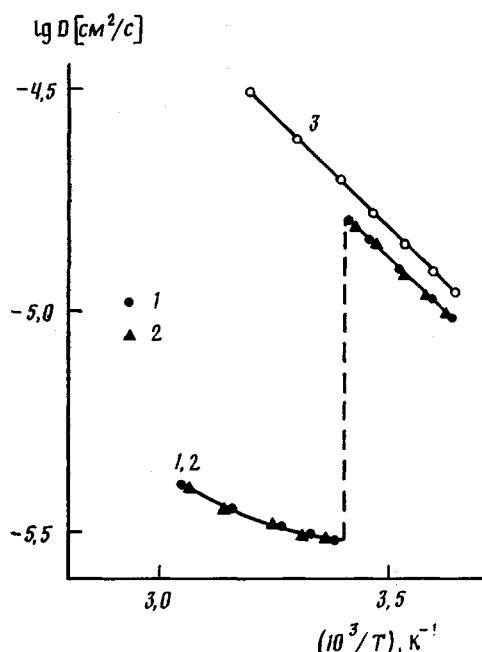


Рис. 5

Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента самодиффузии воды в гидрогелях: 1 – концентрация полимера до коллапса 12 вес.%, после коллапса – 39 вес.%; температуру повышали от набухшего геля к сколлапсированному. 2 – концентрация полимера всюду постоянна и равна 66 вес.%, температуру измерений понижали от сколлапсированного геля (обратный температурный ход). 3 – исходная вода

Рис. 6. Температурные зависимости времени T_1 исходной воды (1), воды в гидрогеле (2), времени $T_{1\text{вр}}$, обусловленного вращательной подвижностью молекул воды в гидрогеле (3), времени $T_{1\text{пост}}$, обусловленного поступательной подвижностью молекул воды в гидрогеле (4)

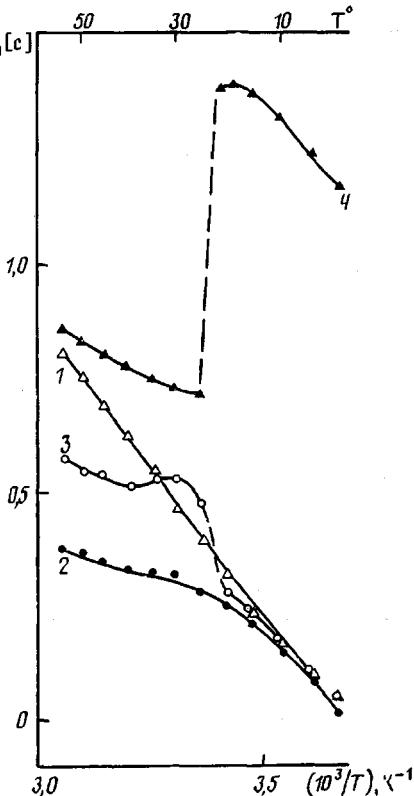


Рис. 6

вытеснена в достаточно мелкие поры, размер которых меньше среднеквадратичного расстояния \bar{r} , на которое молекула воды перемещается за время наблюдения t_n . Если принять $t_n = 30$ мс – среднему времени в интервале, в котором намагниченность затухает в присутствии градиента внешнего магнитного поля, то величина \bar{r} , рассчитанная по формуле $\bar{r} = (6D t_n)^{1/2}$, составляет 1 мкм. Приведем еще два факта, подтверждающих данное предположение о структуре сколлапсированного геля. Во-первых, молочная опалесценция, появляющаяся при коллапсе гидрогеля, свидетельствует о том, что в сколлапсированном геле есть неоднородности порядка длины волн видимого света. Во-вторых, совпадение времен T_2 исходного полимера и полимера в сколлапсированном гидрогеле можно объяснить вытеснением воды в микропоры при коллапсе.

Таким образом, приведенные данные однозначно подтверждают сегрегацию полимера и растворителя в сколлапсированном геле. Возможно, что аналогом этому служит наблюдавшийся в работе [15] для водных эмульсий неионогенных ПАВ на основе сополимеров ЭО с этиленом переход от эмульсий типа «масло в воде» к эмульсиям «вода в масле», произошедший при повышении температуры. Разница в том, что в нашем случае боковые цепи с гидрофильными концевыми OH-группами, играющие роль ПАВ, прикреплены к общему каркасу полимерной сетки.

На рис. 6 показаны температурные зависимости времен T_1 воды в геле и исходной воды. В области набухшего состояния гидрогеля эти времена почти совпадают. Следовательно, различий в подвижности воды в набух-

шем гидрогеле и исходной воды в данном эксперименте обнаружить не удалось. Необходимо отметить, что указанного равенства времен T_1 мы добились только после третьего цикла: набухание — коллапс — удаление вытесненной воды — добавление чистой воды — набухание. До этого времени T_1 воды в гидрогеле были незначительно меньше, чем в исходной воде. В результате коллапса, как видно на рис. 6, наклон температурной зависимости времени T_1 воды в гидрогеле становится меньше, чем в чистой воде. В связи с этим интересно выяснить, как влияет коллапс на вращательную подвижность молекул воды. Скорость протонной спин-решеточной релаксации воды, обусловленная вращением молекул ($1/T_{1\text{,вр}}$), может быть представлена в виде

$$1/T_{1\text{,вр}} = 1/T_{1\text{,пост}} - 1/T_{1\text{,пост}}, \quad (3)$$

где $T_{1\text{,пост}}$ — время спин-решеточной релаксации, обусловленное поступательным движением молекул воды. Величину $T_{1\text{,пост}}$ можно оценить, предположив, что подвижность молекул воды описывается моделью изотропного броуновского движения сферы радиуса a . Тогда, согласно работе [16],

$$1/T_{1\text{,пост}} = \pi N_0 \gamma^4 \hbar^2 / 15 D a, \quad (4)$$

где N_0 — число спинов в единице объема, \hbar — постоянная Планка. Подставив $N_0 \sim 6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $a = 1,38 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ [17], а также измеренные в настоящей работе величины D , рассчитали $1/T_{1\text{,пост}}$, а по формуле (3) — $T_{1\text{,вр}}$ воды в гидрогеле. Температурная зависимость $T_{1\text{,вр}}$ представлена на рис. 6. Видно, что минимум температурной зависимости $T_{1\text{,вр}}$ воды в сколлапсированном гидрогеле находится при 35° . Это свидетельствует о существенном торможении вращательной подвижности воды (время вращательной корреляции в минимуме $T_{1\text{,вр}}$ при 16 МГц равно $6 \cdot 10^{-9} \text{ с}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka T. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1986. V. 27. № 1. P. 235.
2. Erman B., Flory P. J. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 9. P. 2342.
3. Готлиб Ю. Я., Либшиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
4. Farrap T., Беккер Э. // Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. М., 1973. 164 с.
5. McCall D. W., Douglass D. C., Anderson E. W. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 3. P. 1555.
6. Connor T. M., Blears D. J., Allen G. // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. № 2. P. 1097.
7. Simon G., Birnstiel A., Schimmel K. H. // Polymer Bull. 1989. V. 21. № 2. P. 235.
8. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. // Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986. 272 с.
9. Brandrup J., Immergut E. H. // Polymer Handbook. 2nd ed. N. Y., 1974.
10. Mark J. E., Flory P. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 6. P. 1415.
11. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. V. 6./Ed. by Mark H. F. 2nd. ed. N. Y. 1986. 839 p.
12. Liu H. T., Duda J. L., Vrentas J. S. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1588.
13. Задзай О. Э., Маклаков А. И., Скирда В. Д., Чалых А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 104.
14. Vrentas J. S., Duda J. L. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 2. P. 261.
15. Ollsoe U., Jonstromer M., Nagai K., Wennerstrom H., Klose G. // Progr. in Colloid and Polymer Sci. 1988. V. 76. № 1. P. 75.
16. Абрагам А. // Ядерный магнетизм. М., 1963. С. 282.
17. Манк В. В., Лебовка Н. И. // Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. Киев, 1988. 202 с.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18.12.89

**Ye. R. Gasilova, L. M. Kalyuzhnaya, V. A. Shevelev, S. Ya. Frenkel',
A. G. Sinaiskii, A. Kh. Chernyi**

**STUDY OF THE COLLAPSE OF HYDROGEL
OF THE CROSSLINKED COPOLYMER OF OXYETHYLENE
WITH OXYPROPYLENE USING IMPULSE PMR METHOD**

S u m m a r y

Collapse of hydrogel of the crosslinked copolymer of oxyethylene with oxypropylene formed as a result of interaction of the end mercaptan groups of three-beam oligomer stars has been studied using the temperature dependences of times of protonic magnetic spin-lattice and spin-spin relaxation. The collapse is accompanied by the jump-like decrease of the segmental mobility of macromolecules and rotational and translational mobility of water molecules. The sharp decrease of the coefficient of selfdiffusion of water with collapse is not a result of an increase of the polymer concentration in a gel, but a result of forcing out water in collapsed gel into the micropores of a polymer. From the data of the spin-spin relaxation of the gel swelled in toluene-d₆ the network parameters have been evaluated: ~9 initial stars are disposed between crosslinks, the uncreacted beams of these stars form the side chains (free ends).