

УДК 541.64:536.7

© 1990 г. В. А. Кузнецова, А. Я. Сорокин, М. И. Гандельсман,  
В. П. Будтов

## НАБУХАНИЕ СПИТОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В РАСТВОРИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОГО КАЧЕСТВА

Исследовали набухание спищих ПВС в воде и ДМСО. Спищие ПВС получали в водных растворах с концентрацией полимера 3–10 вес.% в реакции ПВС с бифункциональным соединением (глутаровым альдегидом). Экспериментальные данные интерпретировали в рамках феноменологической модели физических узлов, имитирующих топологические ограничения в сетке. Установлена зависимость эффективной плотности физических узлов от исходной концентрации ПВС в водном растворе, в котором сетка была получена, и от плотности химических узлов. Предложены соотношения для прогнозирования набухаемости спищих ПВС в воде.

Спищие ПВС находят применение в медицине [1–3] и в технике [4, 5] благодаря способности к набуханию в водных растворах. Для их целенаправленного синтеза необходимо установить соотношения между сорбционными свойствами спищего полимера и параметрами, характеризующими его структуру и условия синтеза. В настоящей работе исследовали зависимости равновесной степени набухания спищего ПВС в ДМСО и в воде от двух варьируемых в эксперименте параметров: средней степени полимеризации  $m_0$  ребра сетки, образуемой химическими спишивками, и объемной концентрации  $\varphi_0$  полимера в водном растворе, в котором получали спищий ПВС.

Для синтеза спищего ПВС использовали полидисперсный полимер с  $M_n \approx 9 \cdot 10^4$  ( $[\eta] \approx 0,105 \text{ м}^3/\text{кг}$ ) и содержанием ацетильных групп 0,3–1,3 вес.%. Синтез проводили в водном растворе путем спишивки полимера глутаровым альдегидом (ГА) при  $20 \pm 2^\circ$  и pH среды 1–2. Степень превращения ГА составляла  $\geq 99\%$ . Концентрацию полимера в водном растворе варьировали в диапазоне 3–10 вес.%, что соответствует вариации объемной концентрации  $\varphi_0$  в диапазоне 2,5–8,5%. Реакционную массу выливали в чашки Петри и через 24 ч получали пластины прозрачного гидрогеля, который отмывали водой от растворимых компонентов и выдерживали в избытке воды до равновесного набухания при  $20 \pm 2^\circ$ . Далее пластины гидрогеля высушивали сначала на воздухе, а потом в экскаваторе до постоянного веса и погружали в ДМСО, где выдерживали при  $20 \pm 2^\circ$  до равновесного набухания. Степень набухания определяли весовым способом. Из данных по набуханию в воде и ДМСО рассчитывали соответствующие весовые коэффициенты набухания

$$K = (W_G - W_P) / W_P,$$

где  $W_G$  – вес равновесно набухшего геля,  $W_P$  – вес полимера в сухом состоянии. Среднеквадратичный разброс экспериментальных данных при определении  $K$  для набухания в воде и в ДМСО составлял  $\sim 6\%$ . Объемную долю полимера в набухшем геле оценивали по формуле

$$\varphi = \frac{\rho_S}{\rho_P K + \rho_S}$$

где  $\rho_P$  – плотность аморфного ПВС в сухом состоянии составляет  $\approx 1,26 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\rho_S$  – плотность растворителя:  $\rho_S$  (ДМСО)  $\approx 1,1 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\rho_S$  (вода)  $\sim 1,0 \text{ г}/\text{см}^3$ . Количество ацетильных связей в спищем ПВС, определяющее плотность химических узлов, оценивали методом оксимирования солянокислым гидроксилином при кипячении раствора полимера в воде [6]. Величину  $m_0$  определяли как отношение мольной концентрации мономерных звеньев к удвоенной мольной концентрации ГА в исходном растворе. Таким образом, предполагалось, что мостики ГА представляют собой четы-

рехфункциональные химические узлы в полимерной сетке<sup>1</sup>. Величина  $m_0$  варьировалась (за счет вариации концентрации ГА в водном растворе) в диапазоне от 10 до 200 звеньев.

Классическая теория набухания, развитая в основном Флори [7] и модифицированная в дальнейшем рядом авторов [8], рассматривает модель фантомной полимерной сетки и учитывает взаимодействие звеньев в растворе в рамках приближения «среднего поля». В наиболее универсальной форме классическое выражение для изменения свободной энергии сетчатого полимера при изотропном набухании в хорошем растворителе приведено в работе [9].

$$\frac{\Delta F}{RT} = 3v \left[ \frac{\alpha^2 - 1}{2} - \frac{2}{f} \ln \alpha \right] + N \left( \frac{B}{V} \right) \frac{\Phi}{\alpha^3} \quad (1)$$

Здесь  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $v$  – количество упругоактивных цепей в сетке,  $N$  – полное количество звеньев в сетке,  $V$  – объем мономерного звена,  $f$  – функциональность ветвления (для исследуемых гелей  $f=4$ ),  $B$  – второй вириальный коэффициент (члены с коэффициентами старших порядков опущены),  $\Phi$  – концентрация полимера в недеформированном состоянии, т. е. в состоянии, от которого отсчитывается деформация  $\alpha$ . Объемная концентрация полимера в набухшем состоянии равна

$$\varphi = \Phi \alpha^{-3} \quad (2)$$

В последовательной фантомной модели количество упругоактивных цепей в регулярной сетке определяется лишь химическими узлами:  $v = N/m_0$ . Однако эта оценка неприменима к рассматриваемым спищим ПВС по двум причинам. Во-первых, сетки, получаемые в растворах путем введения случайных спшивок, содержат значительное количество топологических дефектов: неактивных циклов и хвостов [8]. Поэтому уменьшается как количество эффективных химических узлов, так и количество полимерных звеньев, принадлежащих к упругоактивным цепям. Во-вторых, «нефантомность» реальных цепей, связанная с запретом на их взаимопересечения, эффективно эквивалентна увеличению количества упругоактивных цепей. В ряде работ в рамках модели фантомной сетки в дополнение к химическим узлам вводят фиктивные физические узлы, имитирующие топологические ограничения [8].

Эффективная степень полимеризации участка цепи между соседними эластически активными узлами может быть записана как

$$m = N/v \quad (3)$$

При этом величина  $m$  может существенно отличаться от  $m_0$  и зависеть как от концентрации химических узлов, определяемой величиной  $\Phi_0$ , так и от условий получения сетки, в частности от концентрации исходного раствора  $\Phi_0$  [8]. Лишь в том случае, когда сетка получена спшиванием цепей по концам в разбавленном растворе можно считать, что  $m \approx m_0$  [10].

Центральным вопросом классической теории набухания является выбор концентрации недеформированного состояния  $\Phi$  [9]. В теории Флори предполагалось, что  $\Phi = \Phi_0$  [7]. При набухании в очень хорошем растворителе теория Флори приводит к асимптотической зависимости  $\Phi(\Phi_0, m)$

$$\Phi \sim \Phi_0^{0.4} m^{-0.6} \quad (4)$$

Однако основное соотношение Флори  $\Phi = \Phi_0$ , из которого следует асимптотическая формула (4), само по себе носит гипотетический характер.

В том случае, когда сетка получена спшиванием цепей в разбавленном растворе, естественно в качестве  $\Phi$  выбрать гауссову концентрацию звеньев в отдельном клубке, образуемом  $m$ -звенным участком цепи между

<sup>1</sup> Конкретная структура химического узла в данной статье не рассматривается. Принципиально то, что из узла выходят четыре макромолекулярные цепи.

соседними по цепи узлами [9, 10]

$$\varphi_0 = km^{-\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

где  $k$  — численный коэффициент порядка 1.

Используя это предположение, минимизируем приращение свободной энергии (1) по  $\alpha$ . Подставляя выражения (2), (3) и (5) в уравнение  $\partial F/\partial\alpha=0$ , получим

$$\frac{k^{\gamma_3}}{\varphi^{5/2}m^{1/2}} - \frac{1}{2\varphi m} = \frac{B}{V} \quad (6)$$

При  $Bk^2/v\varphi \gg 1/16$  вторым слагаемым в левой части формулы (6) можно пренебречь. Тогда

$$\varphi = \left( \frac{V}{B} \right)^{-0.6} k^{0.4} m^{-0.8} \quad (7)$$

Экспериментальные исследования показывают, что набухание полимеров, спищих в растворе, не описывается адекватно теорией Флори [11–13]. В работе [12] изучали набухание в хороших растворителях полисилоксановых сеток, полученных сшиванием по концам линейных цепей в концентрированных растворах ( $\varphi_0 > 0.5$ ). Использованные в работе [12] полисилоксаны отличались высокой степенью полимеризации ( $m_0 \sim 10^3$ ) и узким ММР, что делало синтезированные на их основе сетки наиболее удачным объектом для проверки асимптотических соотношений типа (4) и (7).

Экспериментальные данные работы [12] хорошо аппроксимировались степенными зависимостями вида  $\varphi = cm_0^\alpha \varphi_0^\beta$ , где  $c$  — коэффициент, не зависящий от  $m_0$  и  $\varphi_0$ , причем оказалось, что  $\alpha \approx -0.8$ ,  $\beta \approx 0.8$ . Зависимость вида  $\varphi \sim m_0^{-0.3}$  была подтверждена также в экспериментах по набуханию в хороших растворителях ПС, спищего различными дозами радиационного облучения в блочном состоянии [13].

На основе анализа указанных экспериментальных данных в работе [12] соотношение (5) для определения  $\varphi$  было распространено на сетки, полученные сшиванием цепей в концентрированном растворе и в блочном состоянии, причем было выдвинуто предположение, что степень полимеризации ребра эффективной сетки  $m$  пропорциональна  $m_0$  и обратно пропорциональна исходной концентрации  $\varphi_0$

$$m = \frac{1}{n} \frac{m_0}{\varphi_0}, \quad (8)$$

где  $n$  — константа, имеющая смысл количества упругоактивных узлов, приходящихся на ребро химической сетки, получаемой сшиванием линейных цепей в блочном состоянии ( $\varphi_0 = 1$ ). Попытка теоретического обоснования уравнения (5) для сеток, получаемых сшиванием цепей в концентрированных растворах и блочном состоянии, была сделана в работе [14].

Подставляя выражение (8) в формулу (7) получим

$$\varphi = cm_0^{-0.8} \varphi_0^{0.8}, \quad (9)$$

где  $c = (V/B)^{0.6} k^{0.4} n^{0.8}$  — коэффициент, не зависящий от  $m_0$  и  $\varphi_0$ . Таким образом, получается соотношение, удовлетворительно соответствующее экспериментальным данным [12]. Однако остается вопрос о том, насколько получаемое таким путем асимптотическое выражение (9) и лежащие в его основе гипотезы справедливы для других спищих полимеров различного типа. В частности, a priori неизвестно, применимы ли они для прогнозирования набухания в растворителях различного качества исследуемых спищих ПВС, которые должны обладать существенно дефектной топологической структурой.

Зависимости объемной доли ПВС  $\varphi$  от  $m_0$  и  $\varphi_0$  в равновесно набухших в ДМСО и в воде гелях представлены на рис. 1 и 2. Совокупность полу-

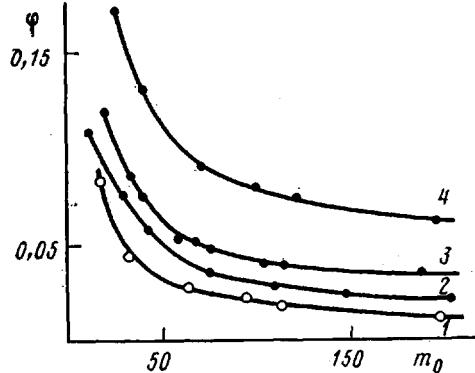


Рис. 1

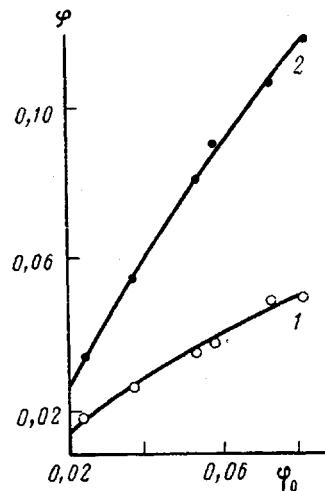


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость равновесной объемной концентрации набухшего сшитого ПВС от средней степени полимеризации участка цепи между химическими спивками при использовании в качестве растворителя ДМСО (1) или воды (2–4). Здесь и на рис. 3:  $\phi_0=0,036$  (1, 3); 0,026 (2) и 0,069 (4)

Рис. 2. Зависимость равновесной объемной концентрации набухшего сшитого ПВС от объемной концентрации исходного водного раствора ПВС при  $m_0=65$ , при использовании в качестве растворителя ДМСО (1) или воды (2)

ченных данных описывается в пределах экспериментальной ошибки следующими эмпирическими формулами:

$$\phi = 12,0 m_0^{-0,85} \phi_0^{0,75} \quad (\text{ДМСО})$$

$$\phi = 16,7 m_0^{-0,60} \phi_0^{0,96} \quad (\text{вода})$$

Показатели при  $m_0$  и  $\phi_0$  в этих формулах вычислены как коэффициенты наилучшей в смысле минимального среднеквадратичного отклонения линейной аппроксимационной зависимости  $\ln \phi$  от двух переменных:  $\ln m_0$  и  $\ln \phi_0$ .

Показатели при  $m_0$ , равные  $-0,85$  и  $-0,6$  для ДМСО и воды соответственно, по абсолютной величине близки к аналогичным показателям в зависимостях характеристической вязкости от ММ для ПВС в разбавленных растворах: 0,82–0,84 (ДМСО) и 0,62–0,64 (вода) [15]. Таким образом, подтверждается применимость к изученным гелям ПВС так называемой  $c_{*}$ -теоремы [11], согласно которой концентрация полимера в равновесно набухшем геле зависит от  $m_0$  так же, как концентрация полимерных звеньев в отдельном, равновесно набухшем в том же растворителе и при тех же условиях клубке зависит от степени полимеризации образующей клубок линейной цепи.

Экспериментальная зависимость  $\phi$  от  $\phi_0$  для набухания в ДМСО близка к теоретической зависимости (9), а для набухания в воде оказывается более сильной, чем подсказывается формулой (9). Таким образом, из полученных в настоящей работе данных следует, что характер зависимости  $\phi(\phi_0)$  определяется также качеством растворителя.

Средние степени полимеризации ребер физической сетки определяли из данных по набуханию сшитых ПВС в ДМСО по формуле (7), в воде — из решения трансцендентного уравнения (6) при  $k=1$ . Значения  $B/V$  принимали равными 0,1 (ДМСО) и 0,02 (вода) [16]. Зависимости  $m$  от  $m_0$  и  $\phi_0$  представлены в логарифмических координатах на рис. 3 и 4.

Расчетные значения  $m > m_0$ . Это связано с тем, что значительная часть спивок упругонеактивна из-за образования циклов, и степень полимеризации участка цепи между соседними «работающими» химическими

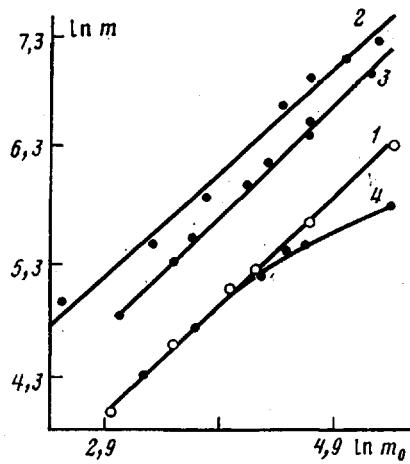


Рис. 3

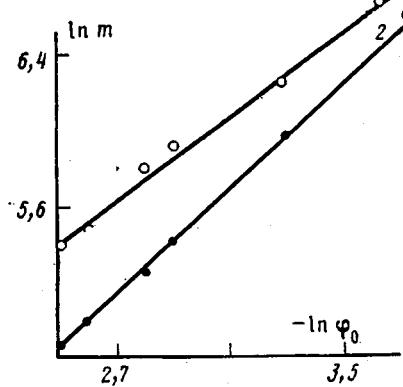


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость расчетной степени полимеризации ребра эффективной сетки зацеплений от средней степени полимеризации участка цепи между химическими сшивками при использовании в качестве растворителя ДМСО (1) или воды (2-4)

Рис. 4. Зависимость расчетной степени полимеризации ребра эффективной сетки зацеплений от объемной концентрации исходного водного раствора ПВС при  $m_0=65$  (расчет  $m$  по набуханию сшитого ПВС в ДМСО (1) или в воде (2))

узлами  $m'_0 > m_0$ . При этом неравенство  $m'_0 > m$  может оставаться в силе, и полученные оценки  $m$  не теряют физического смысла.

Зависимости 1 и 3 на рис. 3 относятся к сшитым ПВС, полученным при одинаковой концентрации исходного раствора  $\phi_0=0,036$ . Расчетные значения  $m$  для одних и тех же сеток, набухающих в ДМСО и в воде, различаются в ~2,5 раза. В работе [12] показано, что оценки  $m$ , полученные по соотношению (6), из данных по набуханию полисилоксановых сеток в различных хороших растворителях, приводят к близким результатам. Таким образом, величина  $m$  зависит от качества растворителя и характеризует собственно структуру сетки лишь в случае очень хороших растворителей, для которых показатель зависимости  $\phi \sim m_0^\alpha$  близок к  $-0,8$ .

Наклоны прямых 1 на рис. 3 и 4, аппроксимирующих зависимость  $\ln m$  от  $\ln m_0$  при фиксированном  $\phi_0$  и зависимость  $\ln m$  от  $\ln \phi_0$  при фиксированном  $m_0$ , близки соответственно к +1 и -1. Тем самым подтверждается применимость соотношения (8) при набухании сшитого ПВС в ДМСО:  $m \sim m_0/\phi_0$ . Однако параметр  $m$ , оцененный из данных по набуханию сшитых ПВС в воде, зависит от  $m_0$  и  $\phi_0$  иным образом. Для сеток, полученных в водном растворе ПВС с  $\phi_0=0,026$  и 0,036 (кривые 2 и 3)  $m$  приблизительно пропорционально  $m_0$ , но при  $\phi_0=0,069$  степенная зависимость вида  $\phi \sim m_0^\alpha$  при любом  $\alpha$  плохо аппроксимирует приведенные на рис. 3 данные (кривая 4). Кроме того, зависимость  $m$  от  $\phi_0$  при набухании сшитых ПВС в воде (рис. 4, прямая 2) оказывается более сильной, чем предсказывает соотношение (8):  $m \sim \phi_0^{-1,4}$  (при фиксированном  $m_0$ ).

Итак, наиболее универсальной закономерностью для набухания сшитых ПВС в растворителях различного качества оказывается утверждение с-теоремы об аналогии процесса набухания сетки и одиночного клубка (в смысле зависимости степени набухания от степени полимеризации ребра сетки и линейной цепи соответственно). Существующая теория не может в полной мере объяснить эту простую закономерность. Удовлетворительное соответствие теоретических и экспериментальных зависимостей наблюдается лишь при набухании сшитых ПВС в очень хороших растворителях. Данное соответствие указывает на то обстоятельство, что даже очень дефектная топологическая структура сетки, которая должна возникать в исследованных сшитых ПВС, не приводит к нарушению скелетных закономерностей для равновесного набухания в хороших растворите-

рителях. Для прогнозирования набухания сшитого ПВС на практике удобно пользоваться полученными эмпирическими соотношениями, установленными на основе анализа описанных выше экспериментальных данных.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Peppas N. A., Benner R. E., Soverson R. A.* // Short Commun. 26 Intern. Symp. Macromol. JUPAC. Mainz, 1979. V. 3. S. 1539.
2. *Сорокин А. Я., Кузнецова В. А., Шемякина Н. О., Сидоренко М. В., Розенберг М. Э., Адамян А. А., Андреев С. Д., Кочергина Л. Д., Варнавская О. В.* // Тез. докл. VII Всесоюз. симп. «Синтетические полимеры медицинского назначения». Минск, 1985. С. 92.
3. *Макаров К. А., Кубардин С. А.* Иммобилизованные препараты в медицине. М., 1980. 125 с.
4. *Hirayama C., Kawaguchi K., Motozato Y.* // Nippon Kagaku Kaishi. 1974. V. 5. P. 894.
5. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 2. М.; Л., 1960. С. 733.
6. Анализ полимеризационных пластмасс/Под ред. Баландиной В. А. Л., 1967. С. 433.
7. *Flory P. J.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 1. P. 108.
8. *Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколоян Н. С.* Сетчатые полимеры. М., 1979. С. 123.
9. *Khoklov A. R.* // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 1387.
10. *Де Женн П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.
11. *Роговина Л. З., Васильев В. Г., Макарова Л. И., Френкель Ц. М., Васильев Ю. В., Панкратов В. А., Слонимский Г. Л., Жданов А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 110.
12. *Candau S., Peters A., Herz J.* // Polymer. 1981. V. 22. № 11. P. 1504.
13. *Richards R. W., Davidson N. S.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 5. P. 1381.
14. *Гандельсман М. И., Будтоев В. П.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 825.
15. *Pritchard J. G.* Polyvinylalcohol. L.; N. Y., Paris, 1969. P. 13.
16. *Polymer Handbook*. 2nd/Ed. by Brnadrup J., Immergut E. H. N. Y., 1975.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
22.12.88

V. A. Kuznetsova, A. Ya. Sorokin, M. I. Gandel'sman,  
V. P. Budtov

#### SWELLING OF CROSSLINKED POLYVINYL ALCOHOL IN SOLVENTS OF DIFFERENT NATURE

##### Summary

Swelling in water and DMSO of crosslinked PVA obtained in aqueous solutions with polymer concentration being equal to 3-10 weight % as a result of reaction with the bi-functional compound (glutaric aldehyde) has been studied. The experimental data are interpreted in the framework of the phenomenological model of physical crosslinking points simulating the topological limitations in the network. The dependence of the effective density of physical crosslinking points on the initial concentration of PVA in aqueous solution where the network has been prepared and on the density of chemical crosslinks has been determined. The relations for prediction of swelling capacity of crosslinked PVA in water are proposed.