

© 1991 г. С. Г. Стародубцев

КОЛЛАПС СЛАБОЗАРЯЖЕННЫХ СЕТОК
ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛА

Исследованы конформационные переходы гидратированных сеток полиметакриловой кислоты, индуцированные образованием полимерных комплексов с полиэтиленгликолем. Комплексообразование вызывает сильную контракцию геля даже при значительном избытке звеньев сетки в системе. Для слабозаряженного геля контракция осуществляется как фазовый переход первого рода, наблюдается коллапс геля.

Явление коллапса набухших полимерных сеток, впервые открытое Танакой, заключается в резком, часто скачкообразном уменьшении их объема при незначительных изменениях внешних условий, например состава растворителя [1]. Теоретический анализ показывает, что коллапс есть проявление переходов клубок — глобула в субцепях, образующих сетку [2, 3].

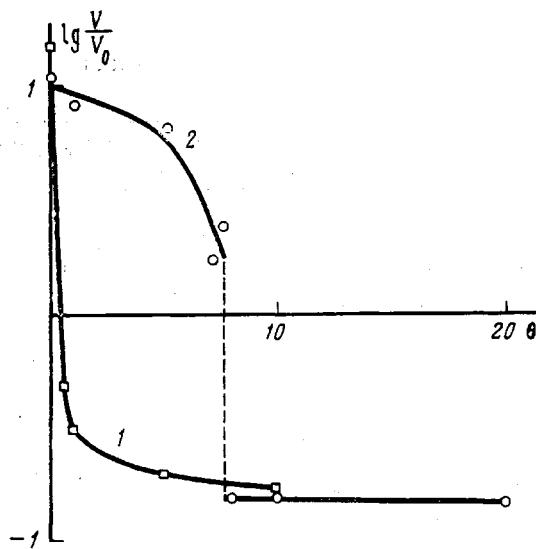
До последнего времени коллапс сеток исследовали почти исключительно в смешанных растворителях. С практической точки зрения значительный интерес представляет осуществление коллапса в водных растворах. Например, изменения характера взаимодействия субцепей сетки с молекулами воды, можно эффективно влиять на диффузионные процессы в гидрогелях, используемых в качестве носителей ферментов или лекарственных препаратов.

Известные подходы к решению указанной проблемы состоят в получении сеток с определенным гидрофильно-гидрофобным балансом звеньев [4–6], полиэлектролитных комплексов, образованных сетчатым и линейным полиэлектролитами [7–9] или заряженным гелем и противоположно заряженным мицеллообразующим поверхностно-активным веществом [10].

В недавних исследованиях Осады было показано, что свойства набухших нейтральных сеток можно эффективно регулировать путем образования поликомплексов (ПКС) между ними и линейными макромолекулами. Так, образование ПКС между сшитой полиметакриловой кислотой (ПМАК) и полиэтиленгликолем (ПЭГ) вызывает контракцию мембран из ПМАК и позволяет в широких пределах регулировать их проницаемость [11].

Цель настоящей работы — исследование влияния частичной ионизации сеток на свойства ПКС, образуемых ими с нейтральными линейными макромолекулами. Основанием для проведения подобного исследования служит тот факт, что в случае обычных сеток, не образующих ПКС, введение небольшого количества заряженных групп в субцепи геля приводит к резкому обострению коллапса [12]. Как и в работах [13, 14], в качестве объектов исследования была выбрана система ПМАК — ПЭГ.

Гели получали радикальной полимеризацией метакриловой кислоты или ее смеси с метакрилатом натрия (90:10) и спивателя — N, N'-метилен-бис-акриламида (1:200 звеньев) в 10%-ном водном растворе мономеров. В качестве инициатора использовали редокс-систему: персульфат аммония (40 мг/100 мл) — N, N, N', N'-тетраметилэтilenдиамин (0,24 мл/100 мл). Полимеризацию проводили при 37° в запаянных стеклянных ампулах, пробарботированных аргоном, в течение 6 ч. Внутренний диаметр ампул 4 мм. Количество ПЭГ, вошедшего в гели, оценивали гравиметрически из значений массы высущенных образцов сеток до и после контакта с раствором линейного полимера. Время отмывания образцов в воде после синтеза составляло 2 недели, время контакта с рас-



Зависимость V/V_0 от θ для нейтрального (1) и заряженного геля ПМАК (2). $M_{\text{пэг}}=3000$

твором ПЭГ (10 объемов водного раствора ПЭГ на 1 объем геля) — 1 месяц. Относительный объем набухших сеток характеризовали величиной отношения V/V_0 , где V_0 и V — объемы образца после синтеза и при равновесии. Последние величины находили, измеряя диаметр образца на компараторе.

Из литературы известно, что главной движущей силой образования ПКС между ПМАК и ПЭГ в воде является появление межмакромолекулярных водородных связей [11, 13]. В результате насыщения водородных связей в ПКС последние становятся более гидрофобными, что проявляется в резком уменьшении вязкости растворов линейных макромолекул [13, 14] или в контракции набухших сеток [11].

В работе [11] исследовали свойства мембран из ПМАК, находившихся в большом избытке раствора ПЭГ заданной концентрации. Такая постановка экспериментов не позволила авторам выявить область составов ПКС, в которой осуществляется контракция геля. В настоящей работе исследования проводили в условиях, когда соотношение между звеньями линейного и сетчатого компонентов θ (осново-моль/осново-моль) и объемом воды в системе было фиксированным.

На рисунке (кривая 1) представлена зависимость параметра V/V_0 от θ для системы ПМАК — ПЭГ. Уже при $\theta=0,5$ объем сетки изменяется очень сильно — на 1,5 порядка. Результаты гравиметрических измерений свидетельствуют о том, что сжатие геля сопровождается концентрированием в нем макромолекул ПЭГ. В полностью сколлапсированном геле ПМАК соотношение звеньев ПЭГ:ПМАК достигает $1,0 \pm 0,2$. Таким образом, образование ПКС между линейными и сетчатыми полимерами, не содержащими ионогенных групп, позволяет в широких пределах и непрерывным образом регулировать состав и степень набухания гидрогелей.

Для реакций образования ПКС характерна сильная зависимость прочности комплексов от длины макромолекул [11, 13]. Результаты, полученные нами, подтвердили ранее сделанный вывод о том, что снижение молекулярной массы ПЭГ в области <3000 уменьшает прочность ПКС и контракцию гелей ПМАК. Наряду с этим было впервые показано, что даже олигомеры ПЭГ при больших концентрациях могут вызывать заметную контракцию сетки. Так, перенос геля ПМАК из воды в раствор

ПЭГ ($M=300$) с концентрацией 0,8 осново-моль/л приводит к снижению величины относительного объема V/V_0 от 15,2 до 4,2.

Явление контракции гелей ПМАК в присутствии ПЭГ во многом напоминает коллапс нейтральных сеток, индуцированный ухудшением качества растворителя. Различие состоит в том, что в области $\theta < 1$ не для всех звеньев, а лишь для их отдельных последовательностей, включенных в ПКС, растворитель становится плохим. Другое различие заключается в том, что фрагменты цепей, включенные в ПКС, по-видимому, могут мигрировать вдоль субцепей сетки. Аналогия между поведением сеток, образованных одинаковыми звеньями в растворителе изменяющегося качества, и рассматриваемой системой позволила предположить, что в соответствии с теорией коллапса, развитой для обычных сеток [3], частичная ионизация ПМАК приведет к обострению конформационного перехода.

Результаты, приведенные на рисунке (кривая 2), полностью подтверждают это предположение. Введение заряженных групп в сетку приводит к тому, что, во-первых, коллапс наблюдается при существенно больших значениях θ , чем для нейтрального геля (это эквивалентно смещению области перехода в сторону повышенного содержания плохого растворителя для обычных сеток при их заряжении). Во-вторых, непрерывный переход в сколлапсированное состояние, характерный для протонированной ПМАК, сменяется резко выраженным дискретным скачком. При этом соотношение ПЭГ:ПМАК в системе никак не характеризует состав образующегося ПКС в сколлапсированном состоянии — на одно звено ПМАК приходится не более $1,0 \pm 0,2$ звеньев ПЭГ.

Совокупность приведенных данных свидетельствует о том, что коллапс заряженной сетки затруднен по сравнению с коллапсом сетки, не содержащей солевых групп. Одной из причин этого является осмотическое давление «газа» противоионов в заряженном геле. Кроме того, карбоксилат-анионы солевых групп не могут образовывать водородные связи со звеньями ПЭГ, что является дополнительным препятствием к образованию ПКС.

Таким образом, образование ПКС между слабозаряженными сетками гидрогелей и нейтральными линейными макромолекулами открывает новые возможности регулирования состава и конформационного состояния образующихся комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka T. // Phys. Rew. Letters. 1978. V. 40. № 12. P. 820.
2. Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 2. С. 736.
3. Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.
4. Ilavsky M., Hranz J., Ulbrich K. // Polymer Bull. 1982. V. 7. № 2/3. P. 107.
5. Hirokawa Y., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. P. 6379.
6. Стародубцев С. Г., Рябина В. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 3. С. 224.
7. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Литманович Е. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 6. С. 1408.
8. Рогачева В. Б., Превыш В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2120.
9. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Превыш В. А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 2. С. 399.
10. Рябина В. Р., Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 969.
11. Osada V. // Advances Polymer Sci. 1987. V. 82. № 1. P. 3.
12. Ilavsky M. // Macromolecules. 1982. V. 5. № 7. P. 782.
13. Кабанов В. А., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 243.
14. Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 5. С. 1096.