

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА МОНОЭТАНОЛАМИНА С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОМ

Получены новые ионогенные гидрогели на основе винилового эфира моноэтанолamina и N-винилпирролидона методом радиационной полимеризации в присутствии сшивающего агента. Исследованы набухание, деформационные характеристики и параметры структуры гелей. Показано, что свойства сеток удается регулировать путем изменения исходных условий синтеза, в частности содержания воды. Предпринята попытка описания поведения при набухании новых гидрогелей в рамках модели Танака.

Полиэлектrolитные гидрогели в последние годы стали предметом интенсивных исследований в связи с возможностью их использования при создании эффективных влагоабсорбентов, комплексообразователей, механохимических систем и т. п. [1–4]. Однако ассортимент доступных мономеров для синтеза ионогенных гидрогелей достаточно узок. Кроме того, при их исследовании имеются трудности количественного соотношения степени набухания с параметрами структуры гидрогелей (плотность, сшивания, концентрация ионогенных групп), а также внешними условиями (ионная сила и pH раствора). Термодинамические модели, описывающие набухание заряженных полимерных сеток, представлены в работах [5–9]. В ряде случаев они дают хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными данными.

В настоящей работе получены новые ионогенные гидрогели на основе сополимеров винилового эфира моноэтанолamina с N-винилпирролидоном, исследованы их основные физико-химические характеристики, предпринята попытка описания поведения набухания новых гидрогелей в рамках модели Танака [6].

Гидрогели сополимеров винилового эфира моноэтанолamina (ВЭМЭА) с N-винилпирролидоном (ВП) получали γ -иницированной полимеризацией (^{60}Co) водных растворов мономеров в присутствии сшивающего агента — дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ). Гидрогели отмывали от золь-фракции дистиллированной водой и сушили в вакууме. Состав шитых сополимеров определяли методом потенциометрического титрования. Равновесную степень набухания α , плотность сухого полимера, объемную долю полимера в равновесно набухшем геле v_2 определяли по методике [10]. Объем геля после получения V_0 и после набухания V считывали из диаметров образцов, измеренных с помощью катетометра В-630 с точностью $\pm 0,1$ мм. Модуль упругости G находили из зависимостей деформация — напряжение при сжатии цилиндрических образцов на приборе «Instron» (Англия). Среднечисленную молекулярную массу между узлами сетки \bar{M}_c и концентрацию активных цепей в единице объема \bar{n}_c находили из значений G по уравнению Муни — Ривлина [11]. Для набухания гидрогелей использовали дистиллированную воду. Ионную силу и pH раствора задавали с помощью NaCl и HCl. Концентрацию катионов натрия в растворе определяли с помощью Na-селективного электрода на pH-метре ОР-211/1 «Radelkis» (Венгрия).

В таблице представлены данные по влиянию дозы облучения, соотношения мономеров в исходной мономерной смеси, содержания сшивающего агента на величины v_2 , G , \bar{M}_c и \bar{n}_c . Из приведенных данных следует, что с увеличением D и концентрации сшивающего агента степень набухания гидрогелей уменьшается, а величины v_2 и G возрастают. Из данных \bar{M}_c и \bar{n}_c , рассчитанных из соответствующих значений G , следует, что при этом увеличивается плотность сшивания сополимеров.

**Зависимость физико-химических и структурных характеристик гидрогелей
ВЭМЭА — ВП от условий получения ([H₂O] = 30 об.%)**

Содержание ВЭМЭА, моль.%		ϵD , Мрад	Сшива- ющий агент, мол.%	α , г/г	$v_2 \cdot 10^3$	$G \cdot 10^{-4}$, Н/м ²	\bar{M}_c , кг/моль	\bar{n}_c , моль/м ³
исходная мономер- ная смесь	полимер							
10	2,0	2,45	1	40,7	1,83	1,19	31,55	41,8
10	2,0	4,90	1	16,2	4,46	3,70	15,51	85,1
10	2,0	7,34	1	10,6	6,57	7,98	8,7	151,7
30	6,7	4,9	1	165,7	0,46	0,46	53,76	24,6
30	6,7	2,45	2	70,4	1,05	1,56	29,19	45,2
30	6,7	2,45	4	37,5	1,98	2,17	18,85	70,0
30	6,7	2,45	6	23,4	3,14	4,40	12,43	106,2
50	17,5	4,9	1	110,1	0,58	0,75	40,7	32,4
50	17,5	3,67	6	47,59	1,18	1,90	21,0	62,8
70	25,9	4,34	4	89,9	0,84	0,80	34,7	38,0
70	25,9	8,57	4	49,0	1,55	1,07	29,3	45,1
70	25,9	9,8	4	37,5	2,98	1,57	27,1	48,7

Повышение содержания ВЭМЭА в исходной мономерной смеси сопровождается увеличением концентрации последнего в составе сополимеров, однако вследствие меньшей активности ВЭМЭА в реакциях радикальной полимеризации сополимеры обогащены ВП [12]. Водопоглощение гелей с увеличением в их составе содержания ВЭМЭА возрастает.

Эффективным средством регулирования свойств ионогенных гидрогелей является изменение концентрации воды исходной мономерной смеси при их синтезе. На рис. 1 представлены данные зависимости степени набухания α , выхода гель-фракции Γ , \bar{M}_c и G от содержания H₂O в исходной мономерной смеси, имеющие экстремальный характер. Из полученных данных следует, что увеличение выходов гель-фракции сопровождается формированием более сшитых сеток с соответственно низкими значениями α . Рост величин Γ с концентрацией воды в исходной мономерной смеси в интервале от 0 до 30 мас.%, а следовательно, и скорости полимеризации обусловлен, как показано нами ранее [13], распадом межмолекулярных ассоциатов ВЭМЭА и увеличением эффективной концентрации мономера, а также повышением доли более активного *gosh*-конформера, увеличением поляризации двойной связи винильной группы ВЭМЭА. Величины \bar{M}_c в зависимости от [H₂O] в исходной мономерной смеси меняются аналогично α , однако при [H₂O] > 30 мас.% по сравнению со значениями α возрастают меньше. Наблюдаемое несоответствие, видимо, обусловлено гетерогенностью структуры образующегося геля. Известно [14], что механические свойства гетерогенных гелей определяются в основном областями с более высокой v_2 , так как последние оказывают армирующее действие на систему в целом и препятствуют разрушению и деформации материала. Степень набухания является интегральной характеристикой и зависит от значений v_2 обеих фаз, а также от распределения объемов между ними.

На рис. 2 представлены данные по измерению α в воде, этаноле и ДМФА для образцов гелей с различным содержанием ВЭМЭА, но с практически одинаковым водопоглощением. Из полученных данных видно, что степень набухания образцов в этаноле и ДМФА существенно меньше, чем в воде, и с увеличением [ВЭМЭА] в составе геля также уменьшается. Учитывая, что степень набухания гидрогелей в этаноле и ДМФА определяется в основном сеточным набуханием, снижение α с ростом [ВЭМЭА] обусловлено увеличением плотности сеток.

Гидрогели ВЭМЭА — ВП благодаря способности аминогрупп к протонированию имеют полиэлектролитный характер, т. е. кроме сеточного на-

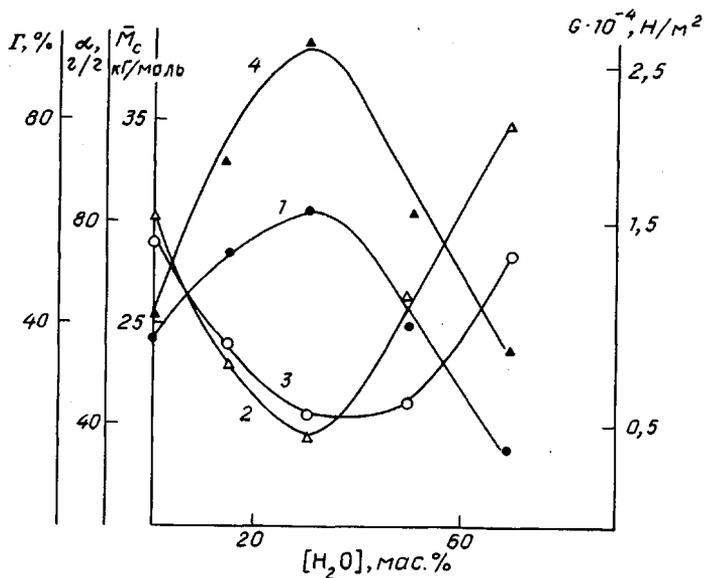


Рис. 1. Зависимость выхода гель-фракции (1), α (2), \bar{M}_c (3) и G (4) от содержания воды в исходной мономерной смеси ВЭМЭА:ВП=6,7:93,3. Содержание сшивающего агента 1 мол. %

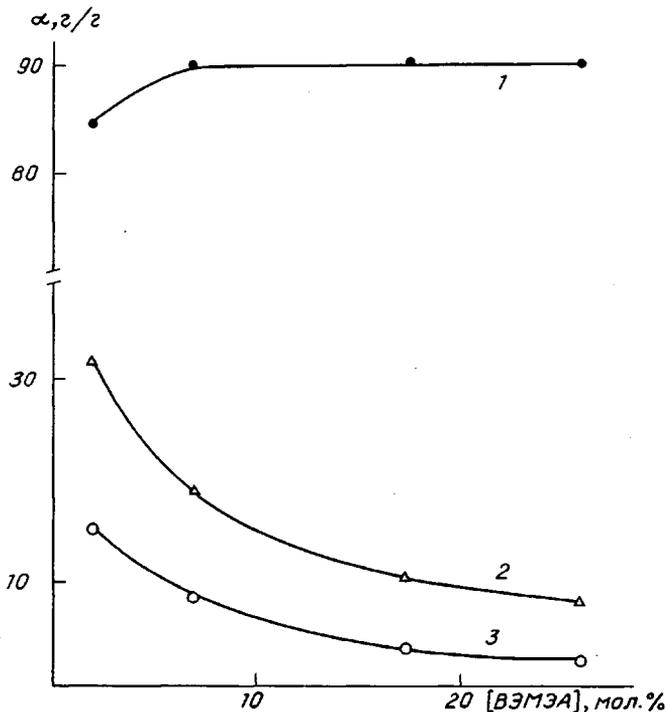


Рис. 2. Зависимость степени набухания гидрогелей ВЭМЭА - ВП в воде (1), этаноле (2) и ДМФА (3) от содержания ВЭМЭА

бухания, которое определяется эластичностью сетки и термодинамическим качеством растворителя, имеются вклады, обусловленные осмотическим давлением ионов и кулоновским взаимодействием между одноименно заряженными группами. Анализ литературных данных [6] показывает, что

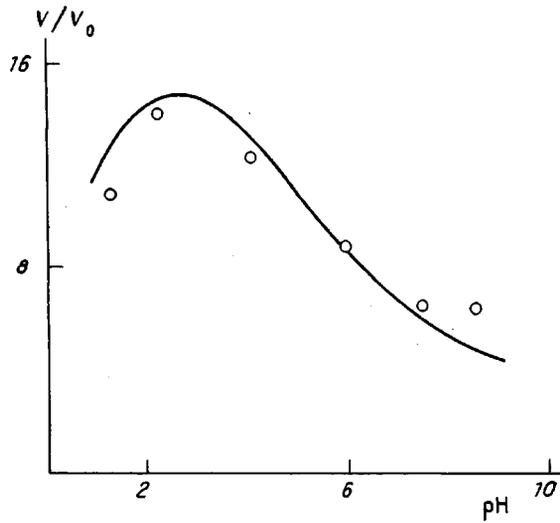


Рис. 3. Зависимость отношения набухания гидрогеля ВЭМЭА - ВП (26 : 74) от pH. Кривая рассчитана по уравнениям (1), (2) при $c_0 = 9,91 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $c_{NaCl} = 0$; $pK_a = 8,9$; точки - эксперимент, кривая - расчет

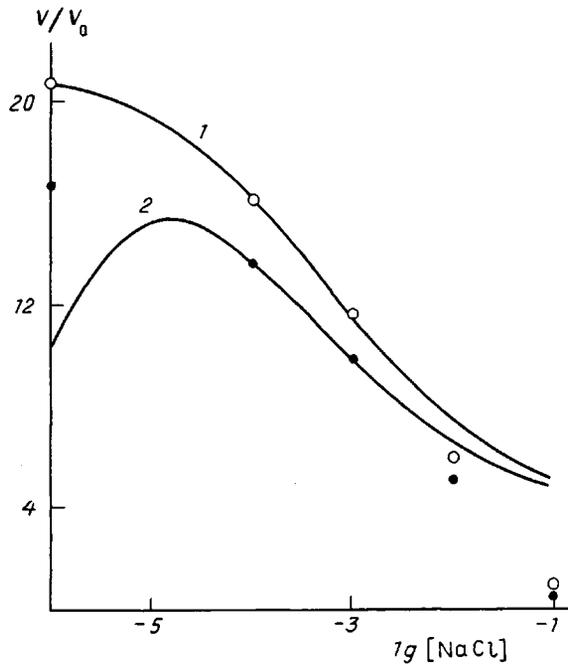


Рис. 4. Зависимость отношения набухания гидрогеля ВЭМЭА - ВП (17,5 : 82,5) от концентрации NaCl во внешнем растворе. Кривые рассчитаны по уравнениям (1), (2) при $c_0 = 6,54 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $pK_a = 8,9$; pH = 4,1 (1) и 8,5 (2); точки - эксперимент, кривые - расчет

из-за низкой концентрации звеньев ВЭМЭА последним вкладом можно пренебречь. Для расчета осмотического давления набухания гидрогелей при различных значениях pH и ионной силы среды была использована система уравнений [6, 7]

$$\sum z_i K^i c_i' + z_a \frac{c_a}{1 + k k_a / c_H'} = 0 \quad (1)$$

$$-P_{\text{сет}} = P_{\text{ион}} = RT \sum_i c_i' (K^{z_i} - 1), \quad (2)$$

где K — донаповское отношение, т. е. коэффициент распределения ионов между гелем и раствором; k_a — константа кислотной диссоциации аминокрупп в геле; z_i и c_i' — заряд и концентрация i -го иона в растворе; z_a и c_a — заряд и концентрация аминокрупп в геле; T — температура в К; $P_{\text{ион}}$ — ионное давление набухания; $P_{\text{сет}}$ — сеточное давление набухания; c_H' — концентрация протонов в растворе.

Величина c_a может быть рассчитана из соотношения $c_a = \frac{c_0 V_0}{V} = \frac{c_0}{X}$,

где c_0 — концентрация аминокрупп после получения геля. Константа диссоциации аминокрупп ВЭМЭА, найденная из кривых потенциометрического титрования растворимых сополимеров, равна 8, 9.

Зная параметры k_a , c_H' , c_i' , c_0 , путем совместного решения уравнений (1) и (2) можно рассчитать $P_{\text{ион}}$ как функцию величины X . Далее, используя найденную зависимость $P_{\text{ион}}(X)$, можно найти величину X при любых значениях рН. На рис. 3 для сравнения приведены данные по изменению набухания V/V_0 в зависимости от рН среды, найденные экспериментально и рассчитанные теоретически. Как видно из рис. 3, в отсутствие соли (при ионной силе $\mu=0$) хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными данными наблюдается при рН < 8,0. Отклонение экспериментальных данных от расчетной кривой при рН > 8,0 обусловлено, по-видимому, изменением значения k_a .

Аналогично были рассчитаны зависимости отношения набухания от концентрации NaCl при значениях рН = 4,1 и 8,5 (рис. 4). Для полностью ионизированной формы (рН = 4,1) экспериментальные точки совпадают с расчетной кривой при $[NaCl] < 10^{-2}$ моль/л. При рН = 8,5 система уравнений (1) и (2) хорошо предсказывает поведение при набухании сеток при $10^{-5} < [NaCl] < 10^{-2}$ моль/л. Несовпадение эксперимента с теорией в области высоких $[NaCl]$ может быть связано с ухудшением качества растворителя из-за высаливающего эффекта, что подтверждается данными о влиянии хлорида натрия на гидродинамическое поведение растворов поливинилпирролидона [15]. При низких концентрациях соли отклонения, по-видимому, обусловлены непостоянством величины k_a .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masuda F. // Chem. Econ. and Eng. Rev. 1983. V. 15. № 11. P. 19.
2. Hydrogels for Medical and Related Application // Ed. by Andrade J. D. Washington, 1976.
3. Рогачева В. Б., Превыш В. Г., Зелин А. В., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2120.
4. Мун Г. А., Нуркеева З. С., Сигитов В. Б., Ермухамбетова Б. Б., Шалтыкова Д. Б., Хазренова Г. Г. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Водорастворимые полимеры и их применение». Иркутск, 1991. С. 177.
5. Nasa J., Plavsky M., Dušek K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1975. V. 13. № 2.
6. Rička J., Tanaka T. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2916.
7. Siegel R. A., Firestone V. A. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 11. P. 3254.
8. Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. «Математические методы для исследования полимеров». Пущино, 1982. С. 154.
9. Дубровский С. А., Афанасьева М. В., Рыжкий М. А., Каланский К. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 321.
10. Стародубцев С. Г., Бойко О. К., Павлова Н. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 1. С. 67.
11. Fasina A. B., Stepto R. F. T. // Macromol. Chem. 1981. V. 182. № 9. P. 2479.
12. Нуркеева З. С., Сеитов А. З., Шайхутдинов Е. М. // Гетерогенные процессы в водных и органических средах. Алма-Ата: КазГУ, 1984. 79 с.
13. Нуркеева З. С., Ергожин Е. Е., Сигитов В. Б., Ушанов В. Ж. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1990. № 5. С. 48.
14. Weiss N., Silberberg A. // Brit. Polym. J. 1977. V. 9. № 2. P. 144.
15. Eliassaf J., Eriksson F., Eirich F. R. // J. Polym. Sci. 1960. V. 47. P. 193.

Казахский государственный университет им. Аль-Фараби, Алма-Ата

Поступила в редакцию 28.02.92