

5. Жбанков Р. Г., Козлов П. В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск. 1983. С. 296.
6. Коваленко В. И. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных». Чолпон-Ата, 1991. С. 198.
7. Clark D. T., Stephenson P. J. // Polymer. 1982, V. 23, № 8. P. 1295.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
11.12.91

УДК 541.64 : 539.2

© 1992 г. С. Г. Стародубцев, О. Е. Филиппова

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕТОК ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Исследовано взаимодействие гидрогелей полиметакриловой кислоты с полиэтиленгликолем различной молекулярной массы. Показано, что макромолекулы ПЭГ диффундируют в набухшую сетку, образуя интерполимерный комплекс. Увеличение длины макромолекул ПЭГ приводит к снижению скорости их диффузии в гель и к возрастанию доли звеньев ПЭГ, входящих в интерполимерный комплекс. Образование комплекса сопровождается контракцией геля. При добавлении небольшого количества кислоты в систему отмечается коллапс сетки. Установлено, что при недостатке ПЭГ комплекс образуется преимущественно в наружных слоях геля.

Одним из новых направлений исследований в области сетчатых полимеров является изучение их взаимодействия с линейными макромолекулами. Так, недавно был проведен теоретический анализ поведения сеток и гелей на их основе в присутствии линейных полимеров различной ММ [1]. Был предсказан ряд новых эффектов, в частности наличие фазовых переходов в подобных системах. В теории рассматривались неспецифические объемные взаимодействия, описываемые соответствующими параметрами Флори – Хаггиса.

Наряду с теоретическими работами за последнее время появился ряд экспериментальных исследований, посвященных изучению полиэлектролитных комплексов, образованных макроионами с противоположно заряженными сетками [2–4]. Наконец, в недавних публикациях И. Осады были описаны интерполимерные комплексы (ИПК), образованные сетками полиметакриловой кислоты (ПМАК) и ПЭГ [5–9].

Образование ИПК ионной природы между ПЭГ и ПМАК было обнаружено в работах [10, 11]. Их структура и свойства подробно изучены в работах [12–15]. Было показано, что стабильность комплексов обусловлена двумя факторами – образованием межмакромолекулярных водородных связей между карбоксильными группами ПМАК и атомами кислорода ПЭГ, а также гидрофобными взаимодействиями.

В работах И. Осады основное внимание уделялось изучению возможности регулирования проницаемости мембран путем добавления в систему линейных макромолекул, образующих ИПК с сетчатым полимером – материалом мембранны. В то же время не были исследованы состав ИПК, зависимость свойств комплексов от наличия зарядов на цепях сетки, не изучалась обратимость процесса образования ИПК.

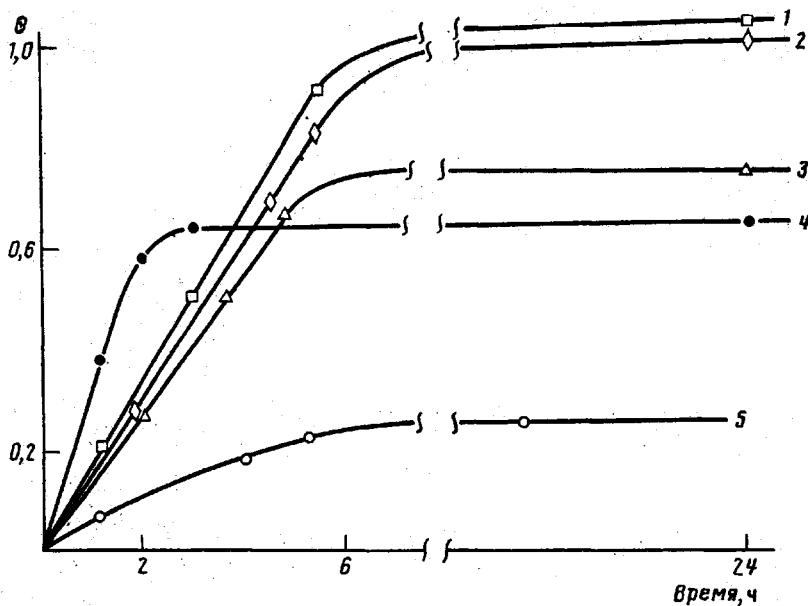


Рис. 1. Кинетические кривые накопления ПЭГ в образцах геля при различных молекулярных массах ПЭГ и исходных соотношениях звеньев ПМАК: ПЭГ в воде (1, 2, 4, 5) и в 10^{-4} м. НСl (3). 1, 3 – ПЭГ с $M=6000$, 1 : 10; 2 – ПЭГ с $M=6000$, 1 : 7; 4 – ПЭГ с $M=1500$, 1 : 10; 5 – ПЭГ с $M=6000$, 1 : 0,5

В работе [16] одним из нас были проведены оценки состава ИПК, образованных ПМАК с различной степенью заряженности, и ПЭГ. Отмечалось, что заряд сетки, концентрация и молекулярная масса ПЭГ существенно влияют на свойства образующегося ИПК. В частности, было показано, что при некоторой степени ионизации ПМАК контракция образцов при образовании ИПК осуществляется скачком. В цитированной работе, однако, не проводилось количественного исследования состава ИПК в зависимости от молекулярной массы ПЭГ и его концентрации, не изучалась кинетика образования ИПК.

Цель настоящей работы – изучение влияния молекулярной массы ПЭГ и состава среды на кинетику образования и равновесные свойства ИПК, образуемых ПЭГ с сетками ПМАК.

Гель ПМАК получали полимеризацией МАК в 10%-ном водном растворе в присутствии сшивающего агента N,N' -метилен-бис-акриламида (1 на 200 звеньев). В качестве инициатора использовали редокс-систему: персульфат аммония (100 мг/100 мл раствора) и N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА) (0,24 мл/100 мл раствора). Полимеризацию проводили при комнатной температуре в запаянной стеклянной ампуле, обработанной аргоном, в течение 24 ч. Затем гель в течение месяца промывали дистиллированной водой. Конечное значение содержания полимера в набухшей сетке составило 0,0069. Состав ИПК характеризовали отношением числа звеньев ПЭГ в геле к числу звеньев ПМАК (осново-моль/осново-моль).

Образцы геля массой около 0,7 г помещали в растворы ПЭГ в дистиллированной воде (2 мл/мг сухой сетки) и через определенные промежутки времени измеряли концентрацию ПЭГ в растворе при помощи лазерного дифференциального рефрактометра КМХ-16 фирмы «Chromatix» (США). Максимальное время наблюдений составляло 3 месяца.

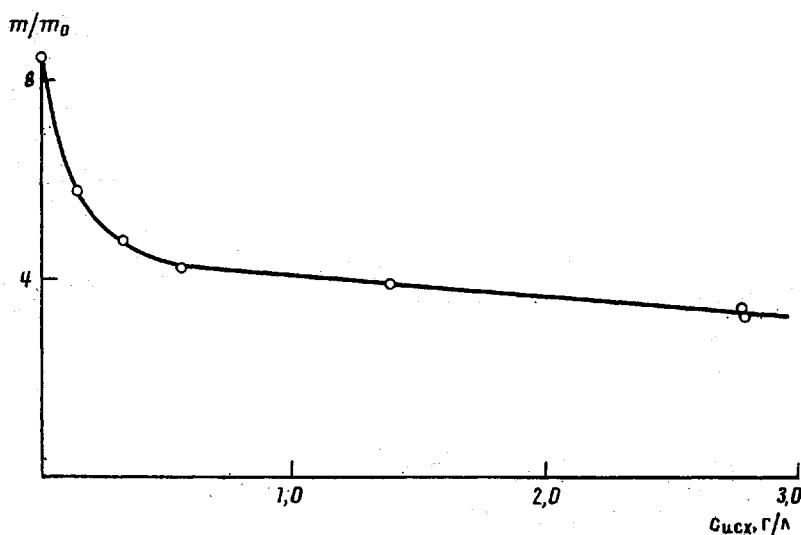


Рис. 2. Контракция геля ПМАК при разных исходных концентрациях водного раствора ПЭГ с $M=3000$

При помещении гидрогеля ПМАК в раствор ПЭГ содержание линейного полимера в сетке начинает увеличиваться, достигая со временем постоянного значения. Кинетические кривые накопления ПЭГ в сетке представлены на рис. 1. Равновесная концентрация ПЭГ в геле в 5–10 раз превышает его концентрацию в воде. Последний факт свидетельствует об образовании ИПК между ПЭГ и гелем ПМАК. Поглощение ПЭГ сопровождается заметной контракцией геля (рис. 2).

Поскольку размеры и форма образцов в эксперименте были одинаковы, кинетические кривые накопления ПЭГ в геле, полученные для образцов с различной ММ, характеризуют относительную скорость диффузии линейных макромолекул разной длины в сетке. В качестве количественной характеристики скорости диффузии можно выбрать время полузавершения процесса образования ИПК t . Из данных, приведенных на рис. 1, следует, что это время увеличивается в 3 раза при увеличении молекулярной массы ПЭГ от 1500 до 6000.

На рис. 1 проведено также сравнение кинетики поглощения ПЭГ гелем при двух существенно различающихся концентрациях полимера в растворе. Полученные данные свидетельствуют о том, что снижение концентрации ПЭГ в системе в 20 раз незначительно уменьшает начальную скорость поглощения ПЭГ.

Как отмечалось выше, диффузия ПЭГ в геле и образование ИПК сопровождаются контракцией геля. Однако в отличие от результатов работы [16] наблюдаемые объемные изменения, невелики и лежат в пределах 200–300%.

Ранее при изучении коллапса заряженных полимерных сеток нами было показано, что в плохом растворителе гели могут переходить в метастабильное состояние, в котором онидерживают в течение длительного времени большие избыточные количества растворителя. После подсушивания таких гелей и повторного помещения их в ту же среду объем сеток не восстанавливается [17]. В случае ИПК, исследованных в работе, подсушивание на воздухе до 10% исходной массы и повторное помещение в исходный раствор не приводило к заметному изменению степени набухания об-

Таблица 1.

Зависимость относительной массы m/m_0 геля ПМАК от порядка смешения компонентов

Значения m/m_0				
H ₂ O	HCl *	ПЭГ ($M=6000$)	HCl + ПЭГ ($M=6000$)	NaOH (pH=9)
1,0	—	—	0,0103	0,72
1,0	0,032	—	0,0119	0,91
1,0	—	0,75	0,0093	0,97

* Содержание HCl составляло 0,16 моль/осново-моль ПЭГ.

разцов. Таким образом, равновесное состояние ИПК отвечает высокому (90–95 %) содержанию растворителя.

Одной из причин этого может быть наличие небольшого заряда на цепях полимерной сетки, обусловленное как диссоциацией ПМАК, так и наличием ТМЭДА в исходной мономерной смеси. О наличии такого заряда свидетельствует тот факт, что в ИК-спектрах исходной сетки можно выделить два слабых пика при 1630 и 1400 см^{-1} , отвечающих асимметрическим и симметрическим валентным колебаниям карбоксилат-анионов. В таком случае, введение в окружающий раствор небольшого количества кислоты должно сопровождаться сильной контракцией сетки.

С целью проверки указанного предположения были поставлены две серии экспериментов. В первой серии к гелю ПМАК в воде добавляли соляную кислоту в количестве 0,16 моля на 1 осново-моль сетки. После установления равновесия в раствор добавляли ПЭГ. В другом эксперименте порядок добавления HCl и ПЭГ был обратным. Результаты эксперимента приведены в табл. 1. Как следует из представленных данных, слабая заряженность сетки действительно препятствует контракции геля. Добавление кислоты даже в очень низкой концентрации приводит к коллапсу ИПК, при котором объем сетки уменьшается в 30 раз. Конечный объем геля практически не зависит от порядка смешения компонентов и отвечает равновесному содержанию растворителя в ИПК.

Из табл. 1 также следует, что ионизация ПМАК при добавлении NaOH вызывает разрушение водородных связей в геле и сильное набухание сетки. В этом случае конечная степень набухания геля мало зависит от порядка добавления ПЭГ в систему. Таким образом, состояние геля ПМАК в присутствии ПЭГ определяется сложной системой равновесий, которые схематически представлены на рис. 3.

Приведенная на рис. 3 схема оставляет открытый вопрос о влиянии кислотности среды на равновесие II. Очевидно, что снижение степени ионизации карбоксильных групп в сетке должно способствовать как образованию водородных связей между звенями ПМАК, так и образованию ИПК. Для решения поставленного вопроса были проведены прямые измерения состава ИПК θ в воде и в водном растворе HCl (0,16 моль/осново-моль ПМАК). На рис. 4 представлены зависимости θ от исходной концентрации ПЭГ ($M=6000$) $c_{\text{ПЭГ}}$ в воде и в растворе HCl. Видно, что слабое подкисление среды вызывает некоторое снижение величины θ , т. е. приводит к смещению равновесия II в сторону образования внутримолекулярных водородных связей ПМАК и к выделению некоторого количества ПЭГ во внешний раствор.

Рассмотрим, как изменяется взаимодействие ПМАК с ПЭГ по мере заполнения сетки линейным компонентом. Для этого необходимо рассмотреть

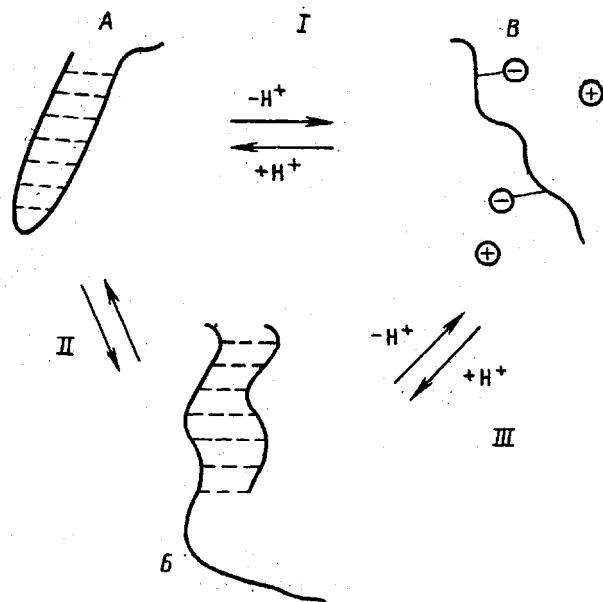


Рис. 3. Схема возможных равновесий в геле ПМАК, помещенном в раствор ПЭГ. А – участки цепей ПМАК, образовавшие внутримакромолекулярные водородные связи; Б – участки цепей ПМАК, вошедшие в ИПК; В – ионизированные развернутые участки сетки ПМАК. Пояснения в тексте

реть константу диссоциации комплекса K . Для ИПК данного состава θ величина K может быть записана в виде

$$K = \alpha c / (1 - \alpha), \quad (1)$$

где α – степень диссоциации комплекса, c – текущая концентрация макромолекул ПЭГ в растворе. Величины α можно определить из зависимости θ от $c_{\text{исх}}$ (рис. 4): $\alpha = \theta / \theta_{\text{макс}}$, где $\theta_{\text{макс}}$ – максимальное содержание звеньев ПЭГ в комплексе.

Полученные значения констант, а также соответствующие им величины изменения свободной энергии приведены в табл. 2. Из этих данных следует, что величина K заметно возрастает по мере заполнения сетки макромолекулами ПЭГ. При снижении молекулярной массы ПЭГ величина K резко увеличивается, причем это увеличение проявляется тем сильнее, чем меньше длина линейных макромолекул.

Таблица 2

Зависимость константы диссоциации ИПК K и изменения свободной энергии ΔF от состава и молекулярной массы ПЭГ

Состав комплекса θ	$K \cdot 10^5$, моль/л	ΔF , кДж/моль	$K \cdot 10^5$, моль/л	ΔF , кДж/моль	$K \cdot 10^5$, моль/л	ΔF , кДж/моль
	ПЭГ ($M=6000$)		ПЭГ ($M=3000$)		ПЭГ ($M=1500$)	
0,32	3,25	25,6	8,1	23,3	56	4,4
0,47	5,7	24,2	10,0	22,0	58	4,4
0,70	7,4	23,5	13,2	22,1	82	4,2
1,10	6,25	24,0	–	–	–	–
1,27	5,70	24,3	–	–	–	–

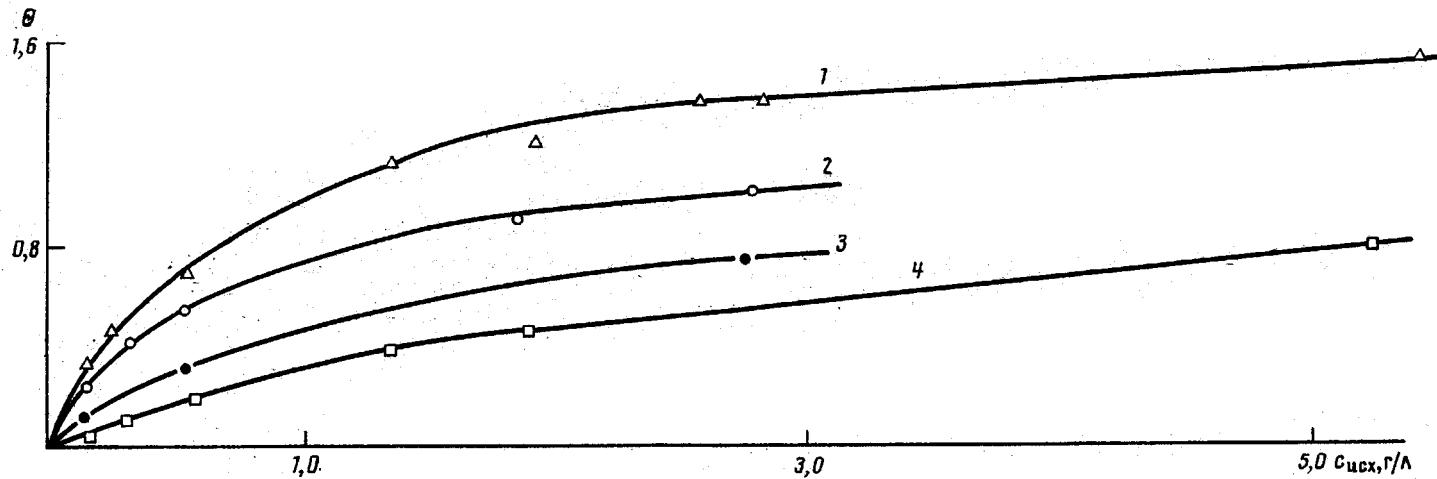


Рис. 4

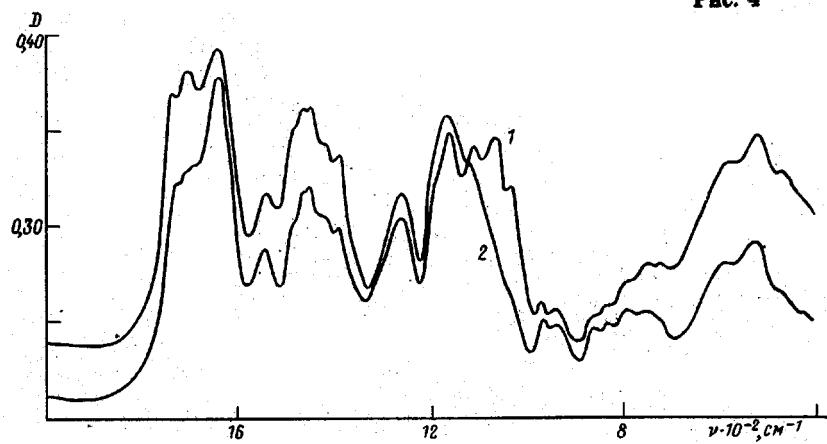


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость состава ИПК от исходной концентрации раствора ПЭГ в воде (1, 2, 4) и в 10^{-4} м. НСl (3). 1, 3 – ПЭГ с $M=6000$; 2 – ПЭГ с $M=3000$; 4 – ПЭГ с $M=1500$

Рис. 5. ИК-спектры наружного (1) и внутреннего (2) участков геля ПМАК, образовавшего ИПК с ПЭГ ($M=6000$) при исходном соотношении звеньев ПМАК : ПЭГ = 1 : 0,5

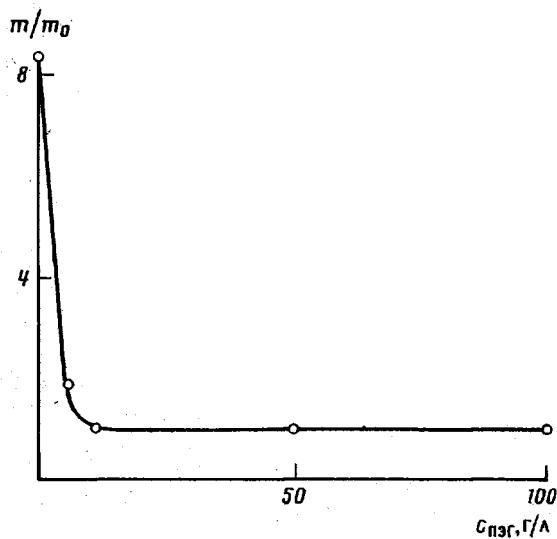


Рис. 6. Контракция геля ПМАК в водных растворах олигомера ПЭГ с $M=300$ различной концентрации

Следует отметить, что величина θ_{\max} в проведенных экспериментах для ПЭГ с $M=6000$ составляла 1,5, т. е. на одно звено ПМАК в комплексе приходится 1,5 звена ПЭГ, в то время как максимальное образование водородных связей между звеньями сетки и линейного полимера отвечает составу 1 : 1. Указанное несоответствие может быть связано с тем, что макромолекулы ПЭГ содержат концевые группы, а также, возможно, образуют иетли, звенья которых не участвуют в образовании водородных связей.

Изменение взаимодействия сетки с ПЭГ при комплексообразовании может быть обусловлено различными причинами. В частности, образование ИПК может сопровождаться возникновением механических напряжений в геле из-за неодинаковой контракции наружных и внутренних слоев геля. Методом ИК-спектроскопии было изучено распределение ПЭГ во внутренних и наружных слоях геля. Соответствующие спектры приведены на рис. 5. Видно, что при $\theta < 1$ содержание ПЭГ в наружных слоях геля выше, чем во внутренних. В области высоких значений θ распределение ПЭГ по объему геля носит равномерный характер. Таким образом, механические напряжения в образцах гелей ПМАК при образовании комплексов с ПЭГ влияют на положение равновесия образования ИПК.

В заключение следует указать, что при уменьшении молекулярной массы ПЭГ насыщение ИПК происходит при все более высоких концентрациях полимера в растворе. При высоких концентрациях ПЭГ набухание геля уже следует рассматривать как взаимодействие сетки, звенья которой образуют связи со звеньями линейного полимера, со смешанным растворителем, один из компонентов которого имеет олигомерную природу. Экспериментальные результаты по набуханию сетки ПМАК в растворах олигомера ПЭГ ($M=300$) в интервале содержаний олигомера от 0 до 100% представлены на рис. 6. При относительно малых концентрациях ПЭГ гидрофобные взаимодействия звеньев, вошедших в состав ИПК, приводят к контракции полимерной сетки. В дальнейшем набухание сетки практически не зависит от состава среды. Отсюда можно заключить, что термодинамическое качество растворителей — воды и олигомера ПЭГ по отношению к звеньям, вошедшем в состав ИПК, одинаково.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Василевская В. В., Ходлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 885.
2. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Литманович Е. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 6. С. 1408.
3. Рогачева В. Б., Превыш В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2120.
4. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Превыш В. А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 2. С. 399.
5. Osada Y., Sato M. // Polymer. 1980. V. 21. № 9. P. 281.
6. Osada Y. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1980. V. 18. № 4. P. 281.
7. Osada Y., Koike M. // Chem. Lett. 1984. № 2. P. 209.
8. Osada Y., Takeuchi Y. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1984. V. 19. № 6. P. 303.
9. Osada Y. // Polymer Physics. Berlin, 1987. P. 1.
10. Smith K., Winslow A., Peterson D. // Ind. Eng. Chem. 1959. V. 51. № 11. P. 1361.
11. Smith K., Citterri A. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 2. P. 731.
12. Осада Е., Антипина А. Д., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 191. № 2. С. 399.
13. Антипина А. Д., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 5. С. 329.
14. Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 4. С. 941.
15. Паписов И. М., Барановский В. Ю., Сереброва Е. Н., Антипина А. Д., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 5. С. 1133.
16. Стародубцев С. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 1. С. 5.
17. Стародубцев С. Г. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Релаксационные явления и свойства полимерных материалов». Воронеж, 1990. С. 85.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12.12.91