

УДК 539.2:541.64

УПРУГОСТЬ И СТРУКТУРА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАТОВ И КРАХМАЛА

© 1993 г. С. А. Дубровский, В. И. Кузнецова

Институт химической физики им. Н.Н.Семёнова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 24.06.92 г.

Исследованы упругие свойства полизелектролитных гидрогелей на основе акриловых полимеров и крахмала в широком диапазоне степеней набухания. Зависимость модуля упругости от объемной доли полимера в этих гелях представляет собой характерную кривую с минимумом, которую можно описать в рамках модифицированной теории высокогоэластичности, учитывающей нефантомность и конечную растяжимость цепей сетки. Путем количественного сопоставления теории и эксперимента определены параметры структуры сетки, которые зависят от соотношения крахмал : акрилаты. Сетка, по-видимому, образована только синтетическими цепями; крахмал в нее не входит, но, оказывая влияние на кинетику гелеобразования, приводит к увеличению ее плотности сшивания. Рассмотрены некоторые особенности теоретического описания упругости сеток с неидеальной структурой, предложен подход к определению в них доли боковых цепей.

Полимеры со сверхвысоким влагопоглощением – сильнонабухающие полимерные гидрогели (СПГ) продолжают находиться среди наиболее привлекательных объектов исследования. Это связано, с одной стороны с развитием теоретического описания таких гелей, с другой – с их практической важностью. СПГ незаменимы, в частности, как суперабсорбенты в современных изделиях санитарного назначения, рассматриваются в качестве перспективных систем для накопления влаги в засушливых почвах, на их основе созданы некоторые новые технологии растениеводства.

Важным направлением работ в области СПГ является создание и исследование гелей, построенных полностью или частично из природных полимеров [1, 2]. В настоящее время большинство СПГ базируется на синтетических полимерах, главным образом акриловых, и их замена на природные может быть экономически выгодна и целесообразна с экологической точки зрения. Настоящая работа посвящена исследованию двухкомпонентных СПГ, состоящих из акриловой синтетической и крахмальной природной составляющих.

Два основных требования предъявляются к суперабсорбентам – высокое влагопоглощение и хорошие механические свойства. Последнее условие трудно выразить в количественных терминах, но во всяком случае ясно, что сдвиговый модуль геля должен быть не слишком низким. Существует, однако, хорошо известная из теории высокогоэластичности [3, 4] тенденция к снижению модуля при росте степени набухания геля. В связи с этим требования к СПГ являются взаимно противоре-

чивыми и возникает необходимость поиска компромисса. Решение данной задачи осложняется тем, что, как показано в ряде работ [2, 5, 6], упругое поведение СПГ в широком диапазоне набуханий существенно отличается от предсказаний классической теории [3, 4], развитой для фантомных гауссовых сеток.

Исследования гидролизованных ПАА-гелей [5] и сшитых эфиров целлюлозы [2] обнаружили, что при изменении степени набухания в широких пределах модуль упругости проходит через минимум. Количественное описание такого поведения, основанное на учете нефантомности и конечной растяжимости цепей сетки, открывает некоторые новые возможности характеристики структуры сетки – позволяет судить как о числе эластически активных цепей, так и об их гибкости [6], а в практическом аспекте рост модуля при высоких набуханиях безусловно является полезным эффектом.

В настоящей работе исследованы упругие свойства полизелектролитных гидрогелей на основе акриловой кислоты и акриламида с варьируемым содержанием крахмала. Экспериментальные данные интерпретированы в рамках ранее предложенной теории [6], и на этой основе сделаны выводы о структуре рассматриваемых СПГ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов

СПГ получали двумя способами – γ -радиационной сополимеризацией акриловой кислоты и акриламида в присутствии крахмала (серия I) или радиационным сшиванием смеси крахмала и вы-

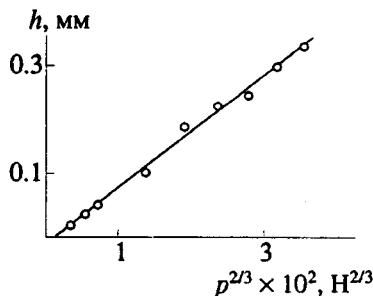


Рис. 1. К измерению модуля упругости СПГ: глубина погружения шарика в гель как функция приложенной силы; прямая рассчитана по методу наименьших квадратов.

сокомолекулярного линейного сополимера акриламида и акриловой кислоты (серия II) в водном растворе на стандартной установке с ^{60}Co источником при дозах до 1.5 Мрад [1]. В каждой из серий варьировали содержание крахмала, поддерживая концентрации остальных компонентов практически постоянными. В расчете на 100 мл воды реакционные смеси включали 11.9 г акриловой кислоты, 0.28 г акриламида, 2.38 г KOH и 1.5; 3.0; 5.0; 8.0 г крахмала (для образцов 1 - 4 соответственно) или 8.5 г указанного сополимера и 1.5, 3.7, 8.5 г крахмала (для образцов 5 - 7).

При получении гелей первого типа кукурузный крахмал (ГОСТ 76-97-82) в виде суспензии в дистиллированной воде желатинизировали путем нагревания до 90°C и перемешивания. После охлаждения до 30°C в полученной массе растворяли акриловую кислоту и акриламид. В другом случае суспензию крахмала предварительно смешивали с 15%-ным водным раствором сополимера (~5 мол. %) и затем проводили желатинизацию при указанной температуре, перемешивая смесь до однородного состояния в течение ~15 мин. Готовые растворы перед облучением заливали в стеклянные трубы диаметром 5 - 6 мм, что позволяло получать гель в форме цилиндра. Извлеченный из трубы гель нарезали на куски подходящей длины (~4 мм). Приготовленные таким образом образцы использовали для механических измерений и определения степени набухания.

Набухание и механические измерения

Набухание гелей до равновесного состояния проводили в водных растворах с варьируемой концентрацией NaCl в диапазоне от 10^{-4} до 1 моль/л. Чтобы удалить золь-фракцию, содержание которой составляло в среднем около 30% массы полимера в СПГ серии I и порядка 20% в гелях серии II, растворы в процессе набухания несколько раз заменяли на свежие. Степень набухания рассчитывали по уравнению

$$w = w_0(D/D_0)^3,$$

где D – диаметр образца, который измеряли с помощью компаратора Аббе, нулевым индексом отмечены величины, относящиеся к состоянию геля до набухания.

Модуль упругости равновесно набухших гелей измеряли методом пенетрации [7, 8] путем вдавливания стального шарика радиуса R (1.9 или 3.4 мм) в верхнее основание цилиндрического образца геля. Варьируя силу p , с которой шарик действует на гель (в диапазоне 0.0001 - 0.01 Н), измеряли соответствующую ей глубину погружения шарика h ; обычно определяли около 10 пар чисел h_i, p_i в области малых деформаций ($h/R < 0.3$). Из этих данных по методу наименьших квадратов находили коэффициенты уравнения

$$h = a + bp^{2/3}$$

и рассчитывали равновесный сдвиговый модуль геля

$$G = 3/(16R^{1/2}b^{3/2}).$$

В качестве примера на рис. 1 приведена расчетная прямая, которая хорошо соответствует экспериментальным данным для одного из образцов. Коэффициенты корреляции для всех серий данных лежат в интервале 0.990 - 0.999.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основная тенденция в изменении модуля с набуханием описывается известным уравнением классической теории [3, 4]

$$G = G_{id} \equiv RTn_c\phi_0(\phi/\phi_0)^{1/3}, \quad (1)$$

где n_c – молярная концентрация эластически активных цепей в сухой сетке, ϕ – объемная доля полимера в геле, ϕ_0 – концентрация полимера в состоянии начала отсчета. Экстремальную концентрационную зависимость модуля в соответствии с результатами работы [6] можно представить в виде

$$G = G_{id}[(L^*/\gamma + \partial L^*/\partial\gamma)/6 + (\phi/\phi_0)^{4/3}] \quad (2)$$

($L^* = L^*(\gamma)$ – обратная функция Ланжевена [4]). Степень растяжения цепи γ определяется как отношение среднеквадратичного расстояния между концами цепи в сетке к ее контурной длине

$$\gamma = (\phi_0/\phi)^{1/3}(x_c/s)^{-1/2},$$

где $x_c = 1/(n_c v)$ и s – соответственно количество мономерных звеньев в цепи и статистическом сегменте, v – молярный объем звена.

Уравнение (2) учитывает эффект конечной растяжимости полимерных цепей в так называемом ланжевеновском приближении, который проявляется при высокой степени набухания, а также топологическое отталкивание цепей в области больших концентраций полимера. Нефантомность цепей существенна для сеток, полученных в избытке растворителя, для которых $\phi_0 \ll 1$. Цепи в таких сетках более или менее сегрегированы и при удалении растворителя (при $\phi \geq \phi_0$)

принимают существенно негауссовые конформации. Другими словами, вследствие сжатия со стороны соседних цепей пространственные размеры реальной цепи в сетке оказываются гораздо ниже, чем у фантомной. Этот эффект учитывается вторым слагаемым в уравнении (2).

На рис. 2 показаны результаты модельных расчетов по уравнению (2) величины $Gw^{1/3}$ как функции степени набухания для разных значений параметров, характеризующих длину и гибкость цепей сетки. Горизонтальные прямые здесь отражают равенство $G = G_{id}$, т.е. постоянство приведенного модуля для "классических" гелей. Видно, что в полном качественном соответствии с экспериментом [2, 5, 6] уравнение (2) предсказывает наличие минимума на концентрационной зависимости модуля упругости геля. Ширина этого минимума существенно зависит от величины параметра s , что гарантирует корректность оценок при решении обратной задачи – определении гибкости цепей сетки из экспериментальной зависимости $G(w)$. Видно также, что использование классического выражения $G = G_{id}$ для определения плотности сшивания n_c из данных по модулю может приводить к значительным ошибкам даже в области минимума кривой $Gw^{1/3}(w)$, где наблюдается почти идеальное упругое поведение.

Результаты измерений модуля упругости и степени набухания рассматриваемых гидрогелей представлены на рис. 3. Как видно, вариация ионной силы окружающего раствора позволяет изменять их равновесный объем в весьма широких пределах, что типично для гелей, содержащих ионизируемые звенья. Масштаб набухания и величины модуля исследуемых гидрогелей, содержащих наряду с синтетическими компонентами крахмал, близки к таковым для обычных слабосшивших СПГ, построенных только из звеньев ацетиламида и акриловой кислоты. Вариация степени набухания сопровождается закономерным изменением модуля геля: несмотря на довольно большой разброс точек, видно, что они соответствуют некоторым экстремальным зависимостям $G(w)$. Увеличение доли крахмальной составляющей в СПГ серии I приводит к монотонному росту модуля, однако характер кривых $G(w)$ при этом не изменяется (рис. 3а). В случае второй серии гелей систематическое изменения концентрационной зависимости модуля при вариации количества крахмала не наблюдается (рис. 3б).

Полученные экспериментальные данные использовали для определения параметров структуры сетки с помощью уравнения (2). С этой целью минимизировали среднеквадратичное отклонение между теоретическими и экспериментальными значениями модуля путем подбора параметров x_c и s ; параметр ϕ_0 считали заданным и равным объемной доле синтетического полимера в геле после получения. Расчеты проводили по стандартной программе с предварительно най-

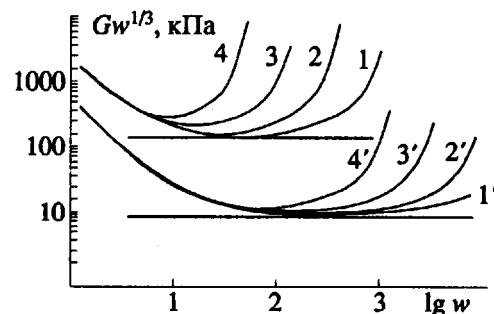


Рис. 2. Приведенный модуль упругости геля как функция степени набухания для различных величин параметров сетки. $x_c = 200$ (1 - 4) и 1000 (1' - 4'); $s = 5$ (1, 1'), 10 (2, 2'), 20 (3, 3') и 40 (4, 4'). Пояснения в тексте.

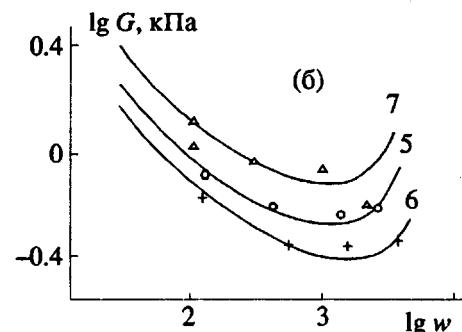
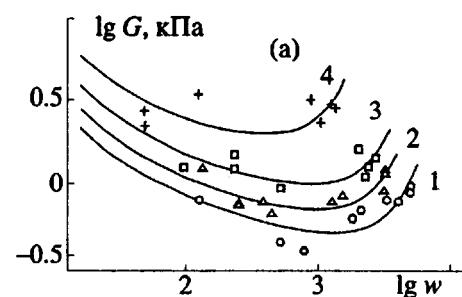


Рис. 3. Зависимость модуля сдвига от степени набухания для образцов 1 - 4 (а) и 5 - 7 (б): кривые – результат расчета по уравнению (2). Цифры соответствуют номерам образцов.

денным аналитическим представлением обратной функции Ланжевена. Расчетные кривые составлены с экспериментальными данными на рис. 3. Как видно, описание удовлетворительное, хотя кривые для образцов 5 - 7 содержат мало точек и оценки, основанные на этих данных, по-видимому, не очень надежны.

Параметры сетки, рассчитанные указанным образом, показаны на рис. 4. Видно, что плотность сшивания СПГ серии I практически линейно возрастает с увеличением отношения массы крахмала к массе синтетических мономеров в реакционной смеси. Для серии II разброс данных едва ли позволяет говорить о закономерном изменении n_c ; во всяком случае тенденция к росту

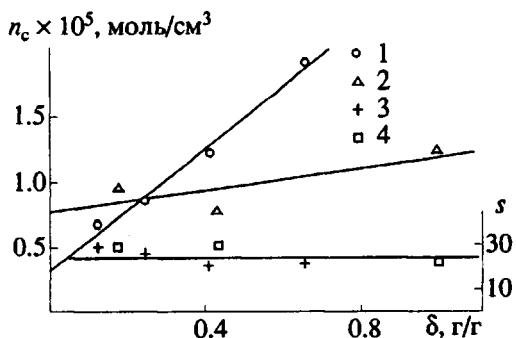


Рис. 4. Влияние массового соотношения крахмал акрилаты δ на плотность сшивания (1, 2) и гибкость цепей сетки (3, 4) для СПГ с синтетической составляющей, полученной исходя из мономеров (1, 3) и сополимера (2, 4).

плотности сшивания выражена здесь гораздо слабее. Наклон прямых 1 и 2, описывающих рост количества эластически активных цепей в расчете на единицу объема синтетического полимера, определяет число дополнительных цепей сетки, возникающих при введении в систему 1 см³ крахмала. Эти величины ($n_{c,k}$) составляют 2.3×10^{-5} и около 0.4×10^{-5} моль/см³ для гидрогелей серии I и II. Соответственно число мономерных звеньев крахмала, приходящееся на одну эластически активную цепь и определяемое соотношением $x_{c,k} = 1 / (n_{c,k} v_k)$, где v_k – молярный объем звена крахмала, составляет в этих случаях ~ 360 и ~ 2100 . Эти значения сопоставимы со степенью полимеризации одного из основных фрагментов крахмала – амилоэзы, а также с величиной x_c для синтетической составляющей цепи сетки, которая, например, в первой серии образцов изменяется от 6200 до 1000 при увеличении содержания крахмала от нуля до максимальной величины (~40%).

В отличие от n_c , гибкость цепей сетки, характеризуемая параметром s , почти не изменяется при изменении состава геля (рис. 4). Средние значения параметра s показаны ниже.

Образец СПГ (серия I) СПГ (серия II) ПАА [6]

	s	25 ± 5	28 ± 5	30 ± 12
--	-----	------------	------------	-------------

Как видно, они близки к результату, полученному для сеток на основе акриламида и акриловой кислоты, не содержащих крахмала [6]. Это неудивительно, поскольку, согласно литературным данным [9], жесткость цепи этого полисахарида невелика и не слишком отличается от таковой для акриловых полимеров. Кроме того, слабо выраженная тенденция к уменьшению s с ростом количества крахмала в геле может означать, что входящие в сетку полисахаридные фрагменты являются практически нерастяжимыми по сравнению с синтетическими цепями, т.е. представляют собой либо разветвленные структуры (фрагменты амилопектина), либо агрегаты линейных цепей ами-

лозы. Последние могут присутствовать в системе в результате так называемой ретроградации, обусловленной сильным взаимодействием между макромолекулами крахмала в водной среде.

Вопрос о роли крахмала в рассматриваемых СПГ является спорным. Согласно одной из существующих точек зрения [1], крахмал входит в состав сетки, которая таким образом является двухкомпонентной, т.е. состоит из химически связанных (в результате прививки) синтетических и полисахаридных цепей. Другая концепция, которая несколько лучше согласуется с имеющимися данными, предполагает, что сетка образована только синтетическими цепями; крахмал не входит в сетку, но определяет ее плотность в процессе синтеза.

Согласно этому предположению, основанному на аналогии с так называемым “гель-эффектом” в линейной радикальной полимеризации, крахмал увеличивает вязкость реакционной среды и тем самым влияет на кинетику процесса формирования сетки, приводя к росту средней скорости этого процесса. В результате увеличивается глубина превращения и, как следствие, эффективная плотность сетки. С этих позиций становится понятным различие в наклонах прямых 1 и 2 на рис. 4: оно связано с тем, что обусловленное крахмалом приращение вязкости системы при сополимеризации мономеров гораздо больше, чем при сшивании высокомолекулярного сополимера. Так или иначе, проверка данной концепции возможна путем детального исследования золь-фракции в гелях с разным соотношением природной и синтетической составляющих.

Возвращаясь к характеристике структуры сетки на основе данных по модулю упругости и уравнения (2), сопоставим значения параметра s , получаемые использованным в работе способом, с размерами статистических сегментов, известными из независимых измерений. Расчеты, базирующиеся на данных по характеристическому отношению для цепей линейного полиакриламида, которые в свою очередь являются результатом вискозиметрических измерений [10], приводят к величинам s , лежащим в диапазоне от 5.2 до 12.1. Наиболее надежная оценка, соответствующая нижней границе этого интервала, существенно ниже значений s , полученных из зависимости $G(w)$ в настоящей работе и ранее для полиакриламидных СПГ [6]. В работе [6] это расхождение было приписано влиянию фиксированных зацеплений цепей сетки. Здесь мы рассмотрим еще один важный фактор, который может быть причиной наблюдаемых различий, – неидеальность структуры сетки, проявляющаяся, в частности, в наличии боковых цепей.

В неидеальной сетке макромолекулы, соединяющие ее узлы, являются не линейными, а разветвленными. Из составляющих такую макромолекулу x_c звеньев только некоторая часть (ψx_c)

входит в линейную цепочку между узлами, а остальные $(1 - \psi)x_c$ – принадлежат к боковым цепям. Переопределяя величины, входящие в уравнение (2), и степень растяжения γ , можно показать, что количество звеньев в статистическом сегменте задается в данном случае не параметром s , а произведением ψs . При большой доле боковых цепей это произведение значительно меньше s , что может объяснить указанные выше различия в оценках.

Доля эластически активных звеньев ψ является дополнительным неизвестным параметром, определить который довольно сложно. Для некоторых процессов гелеобразования, однако, его можно оценить, считая макромолекулы, составляющие сетку, случайно-разветвленными. Действительно, если среднее число звеньев между ветвлением есть x_c^{th} , общее число звеньев x_c , а число ветвлений на пути между двумя узлами v , то $\psi = vx_c^{th} / x_c$. Число v можно определить так же, как размер $(2x_c / x_c^{th})$ -звенной кольцевой макромолекулы [11], и получить конечную формулу

$$\psi = (x_c^{th} / (2x_c))^{1/2}. \quad (3)$$

При получении геля путем сополимеризации мономеров, по крайней мере один из которых является мультифункциональным, или при сшивании линейных цепей по концам величину x_c^{th} можно отождествить с числом звеньев в цепи идеальной сетки, которое определяется соответственно концентрацией сивающего агента или длиной цепи прекурсора. Величину x_c , как обычно, можно найти с помощью уравнений (1) и (2).

Такого рода оценки, сделанные по данным работы [6], для СПГ, полученных сополимеризацией акриламида, акриловой кислоты и N,N'-метилен-бис-акриламида, приводят к размеру ста-

тического сегмента ψs в диапазоне 5.5 - 9.9 звеньев, который удовлетворительно согласуется с описанными выше результатами независимых измерений. Таким образом, возникает новая методология характеристики гелей, в рамках которой можно получать информацию не только о плотности сшивания, но и о гибкости цепей сетки или количестве боковых цепей.

Авторы выражают признательность фонду "Полимеры" за финансовую поддержку, а также К.С. Казанскому и Г.В. Раковой за интерес к работе и плодотворные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казанский К.С., Ракова Г.В., Ениколов Н.С., Агафонов О.А., Романов И.А., Усков И.Б. // Вестн. с.-х. науки. 1988. № 4. С. 125.
2. Aubergen U., Oppermann W. // Polymer. 1990. V. 31. N. 10. P. 1854.
3. Dušek K., Prins W. // Adv. Polym. Sci. 1969. V. 6. N. 1. P. 1.
4. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
5. Oppermann W., Rose S., Rehage G. // Brit. Polym. J. 1985. V. 17. N. 2. P. 175.
6. Dubrovskii S.A., Ilavsky M., Arkhipovich G.N. // Polym. Bull. 1992. V. 29. N. 5. P. 587.
7. Hrouz J., Ilavsky M., Havlicek I., Dušek K. // Collection. 1978. V. 43. N. 8. P. 1999.
8. Роговина Л.З., Васильев В.Г., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 254.
9. Rees D.A. // The Polysaccharides / Ed. by Aspinall G.O. V. 1. New York, 1982. P. 255.
10. Kulicke W.-M., Kniewske R., Klein J. // Progr. Polym. Sci. 1982. V. 8. P. 373.
11. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. С. 73.

Elastic Properties and Structure of Polyacrylate-Starch-Based Hydrogels

S. A. Dubrovskii and V. I. Kuznetsova

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – Elastic properties of polyelectrolyte hydrogels based on acrylate polymers and starch were examined over a wide range of hydrogel swelling degrees. The plot of elastic modulus versus volume fraction of the polymer in the gel is depicted by a characteristic curve with a minimum. This curve may be described within the framework of the modified theory of rubber elasticity, which takes into account the fact that the network chains have limited extension and are nonphantom. Quantitative comparison between calculated and experimental data resulted in the evaluation of the network parameters, which were found to be controlled by the starch : acrylate ratio. The network is formed by the chains of synthetic polymer only, whereas the starch is not incorporated into the network but, by affecting the gelation kinetics, leads to a higher cross-linking density. Some aspects of the theoretical description of the elasticity of networks with nonideal structure are treated and a new approach to the evaluation of the fraction of side-chains in these networks is suggested.