

УДК 541.64.543.422.4

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 1999 г. П. М. Пахомов*, С. Д. Хижняк*, Н. В. Ларионова*, Ю. В. Глазковский**

*Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35

**Научно-исследовательский институт синтетического волокна
170032 Тверь, Московское шоссе

Поступила в редакцию 10.08.98 г.
Принята в печать 04.11.98 г.

Методом ИК-спектроскопии в варианте нарушенного полного внутреннего отражения исследованы системы ПВС–растворитель в состояниях водного раствора, гидрогеля и ксерогеля. Показано, что в гидрогелях ПВС узлы физической сетки имеют кристаллическую природу. По мере увеличения общей концентрации ПВС в системе происходит рост числа физических узлов сетки в геле.

Метод ИК-спектроскопии с успехом используется для изучения строения полимерных гелей на основе ПЭ. Так, в работах [1, 2] с помощью этого метода установлено, что гели из слабоконцентрированных растворов сверхвысокомолекулярного ПЭ в декалине и ксиоле имеют физическую полимерную сетку с узлами, образованными кристаллитами на складчатых цепях, а минимальный размер узла такой сетки составляет ~1 нм. Однако в последние несколько лет в области получения и изучения гелей наметился сдвиг интереса от ПЭ к таким полярным полимерам, как ВС [3–5]. Это обусловлено тем, что ПВС по сравнению с ПЭ имеет повышенную термостойкость, устойчивость к ползучести и лучшие адгезионные свойства. Гидрогели ПВС уже нашли широкое применение в медицине [6]. Кроме того, с помощью метода гель-формования из ПВС удалось получить высокопрочные волокна (предел прочности 2.3 ГПа) с высоким модулем упругости (70 ГПа) [7].

Настоящая работа является продолжением исследований процесса гелеобразования в различных полимерах с помощью метода ИК-спектроскопии и посвящена установлению природы пространственной сетки в гидрогелях ПВС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали водные растворы (6, 8, 10 и 16%, по массе), гидрогели и ксерогели на ос-

нове высокомолекулярного ПВС ($M_n = 2.5 \times 10^5$). Значения M_n рассчитывали по формуле [8]

$$M_n = 83700[\eta]^{1.61},$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора ПВС в смеси воды (90%) и ДМФА (10%) при 25°C. Для получения раствора готовили суспензию порошка ПВС в охлажденной до 5°C дистиллированной воде и медленно нагревали ее до 80°C при постоянном перемешивании. Не прекращая перемешивания, суспензию выдерживали при 80°C в течение 1.5 ч (до полного набухания полимера). Затем температуру повышали до 95°C, и набухший полимер выдерживали при такой температуре еще 2 ч. В результате получали горячий гомогенный раствор. Растворы ПВС с концентрацией 8% и выше при охлаждении до комнатной температуры превращались в упругие прозрачные гели.

Из-за упругости гидрогелей ПВС не удалось приготовить непосредственно из них тонкие слои (10–50 мкм), необходимые для записи ИК-спектра. Поэтому в работе использовали метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [9] для получения ИК-спектра непосредственно от геля ПВС. Горячие растворы ПВС выливали на стеклянные пластины, находящиеся при комнатной температуре. Затем полученные пленки гелей наносили на элемент НПВО и слегка поджимали. Контакт гелей с элементом НПВО был

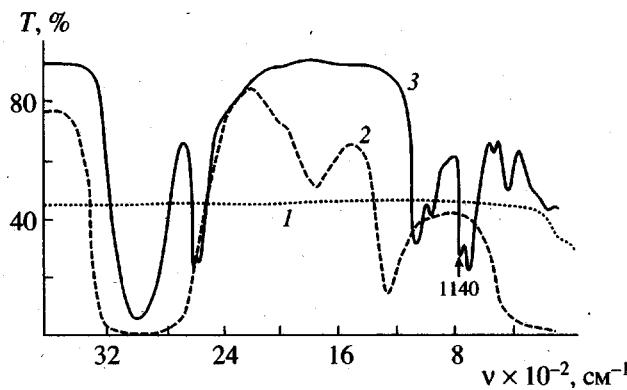


Рис. 1. ИК-спектры пропускания Ge (1), воды (2) и таблетки исходного порошка ПВС в КBr (3).

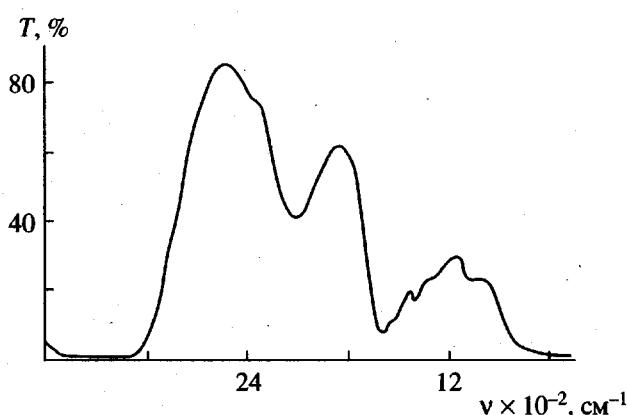


Рис. 2. ИК-спектры пропускания 6%-ного водного раствора ПВС.

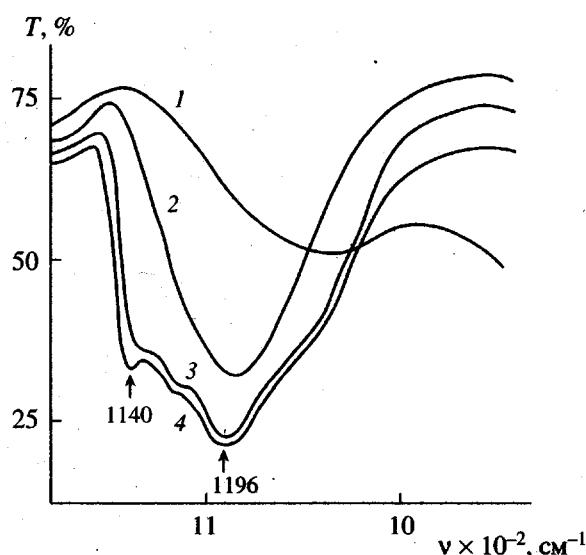


Рис. 3. Изменение ИК-спектра пропускания 6%-ного водного раствора ПВС по мере его сушки при комнатной температуре. Время сушки 0 (1), 15 (2), 30 (3) и 45 мин (4).

идеальным, и получить ИК-спектр от толстых слоев геля не представляло труда.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре "Specord IR-75", снабженном приставкой НПВО. Элемент НПВО представлял собой призму KRS-5 с углом входа 62° . Тонкий слой раствора ПВС получали, зажимая каплю раствора между двумя пластиинками из Ge, KRS-5 или CaF_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ИК-спектры оптического материала (Ge), используемого в работе (спектр 1), воды, применяемой в качестве растворителя (спектр 2) и исходного порошка ПВС (спектр 3), из которого в дальнейшем готовили растворы и гели. Видно, что в структурно-чувствительной области $1000\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, в которой расположена "кристаллическая" ИК-полоса поглощения ПВС на частоте 1140 cm^{-1} [10], вода и Ge неплохо пропускают ИК-излучение. Таким образом, вода может быть использована в качестве растворителя ПВС при спектроскопическом изучении процесса гелеобразования в рассматриваемом полимере.

Действительно, в ИК-спектре водного раствора ПВС, полосы поглощения, отвечающие полимеру, можно наблюдать только в частотном диапазоне $1000\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ (рис. 2). В остальных областях спектра их полностью перекрывают более широкие и интенсивные ИК-полосы поглощения воды (рис. 1 и 2). При этом растворение исходного полимера в воде приводит к полному исчезновению "кристаллической" ИК-полосы при 1140 cm^{-1} .

Наоборот, рост концентрации ПВС в растворе в результате подсушивания на воздухе тонкого слоя раствора полимера, нанесенного на поверхность пластиинки Ge, способствовал гелеобразованию (вязкость раствора постепенно увеличивалась, раствор превращался в пленку геля). Однако этот вывод основывается лишь на визуальных наблюдениях и качественных оценках характера изменений в структурно-чувствительной области ИК-спектра.

Рисунок 3 характеризует изменения в структурно-чувствительной области ИК-спектра ПВС. Видно, что по мере высыхания раствора полимера происходят значительные трансформации в указанной области спектра. При малой длительности сушки (15 мин) уже наблюдается заметное поглощение на частоте 1096 cm^{-1} (спектр 2), характерное для блочного полимера, хотя "кристаллическая" полоса 1140 cm^{-1} еще не проявляется в явном виде. Через 30 мин сушки и на частоте

1140 cm^{-1} имеет место заметное поглощение (спектр 3). Тонкий слой 6%-ного раствора ПВС практически полностью высыхал за 1 ч. ИК-спектр пропускания полученной таким способом пленки ксерогеля (спектр 4) совпадал со спектром исходного порошка ПВС. Приведенные данные позволяют предположить, что на промежуточных стадиях сушки при концентрировании водных растворов ПВС происходит переход в гель-состояние и что узлы пространственной сетки гидрогеля скорее всего представляют собой кристаллические области полимера. Об этом может свидетельствовать появление и рост интенсивности "кристаллической" ИК-полосы при 1140 cm^{-1} .

Прямые исследования водных растворов и гидрогелей ПВС с помощью метода НПВО показали, что в низкоконцентрированных водных растворах ($\leq 6\%$) отсутствуют какие-либо признаки геля (рис. 4, спектр 1). Действительно, спектр НПВО в структурно-чувствительной области такого раствора полностью совпадает с ИК-спектром пропускания раствора (рис. 2).

По мере нарастания концентрации полимера в растворе (от 6% и выше) визуально наблюдался процесс гелеобразования. Чем выше концентрация ПВС, тем более упругим становился гель. В спектре НПВО раствора ПВС появление признаков геля (8%-ный раствор, рис. 4, спектр 2) сопровождалось существенным смещением максимума полосы поглощения на частоте 1040 cm^{-1} в сторону более высоких частот ($\sim 1073 \text{ cm}^{-1}$). Вид спектра при этом существенно не изменился (спектры 1 и 2 на рис. 4).

При концентрации ПВС 10% происходил дальнейший сдвиг полосы поглощения 1040 cm^{-1} в сторону высоких частот. Ее максимум лежал уже на частоте $\sim 1085 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 4, спектр 3). При этом значительно изменился вид самого спектра. На частотах 1040 и 1140 cm^{-1} появлялись четко выраженные плечи. Это свидетельствует о том, что в геле ПВС появляются кристаллические области.

Увеличение концентрации полимера до 16% приводило к еще более четко выраженному проявлению плеч на частотах 1040 и 1140 cm^{-1} (рис. 4, спектр 4).

Спектр НПВО ксерогеля (100% ПВС) типичен для блочного кристаллического ПВС (рис. 4, спектр 5 и рис. 1, спектр 4), так как в нем отчетливо проявляется полоса поглощения на частоте 1140 cm^{-1} , которая является мерой степени кристаллическости полимера. Кроме того, в ксерогеле происходит дальнейший сдвиг полосы поглощения на частоте 1085 cm^{-1} еще на 5 cm^{-1} в сторону высоких частот. Это может быть объяснено из-

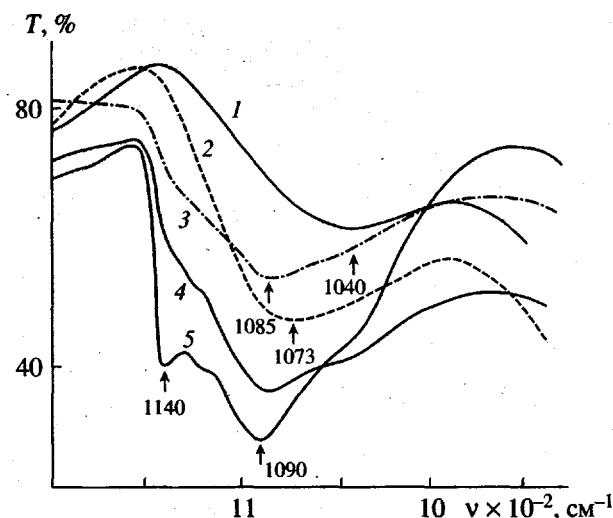


Рис. 4. Спектр НПВ 6%-ного водного раствора ПВС (1), гидрогелей при концентрации ПВС 8 (2), 10 (3), 16% (4) и ксерогеля ПВС при концентрации 100% (5).

менением величины межмолекулярного взаимодействия при удалении воды из полимера.

Таким образом, происходящие изменения в ИК-спектре водного раствора ПВС при повышении концентрации полимера можно объяснить кристаллизационными процессами и изменением межмолекулярного взаимодействия. Кристаллические области, по всей видимости, являются узлами физической сетки геля. По мере увеличения концентрации полимера в растворе, как и для высокомолекулярного ПЭ [1, 2], происходит рост концентрации и размеров узлов пространственной сетки. Сходные результаты получены в работе [11], где методом нейтронного рассеяния в больших углах изучали структуру гелей ПВС, полученных путем физического сшивания. Было установлено, что узлами сетки в таком геле являются кристаллиты размером 4.6–7.1 нм.

Авторы выражают благодарность В.Г. Алексееву за помощь в проведении эксперимента и обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов П.М., Ларионова Н.В., Алексеев В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 5. С. 892.
2. Pakhomov P.M., Larionova N.V., Alekseev V.G. // Abstrs Int. Symp. "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". S.-Petersburg, 1994. P. 99.
3. Govaert L.E., Peijs T. // Polymer. 1995. V. 36. P. 3589.
4. Beckmann J., Zenke D. // Colloid Polym. Sci. 1995. V. 271. P. 436.

5. *Pakhomov P.M., Alekseev V.G., Larionova N.V., Shablygin M.V.* // Abstrs II Int. Symp. "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". S.-Petersburg, 1996. P. 127.
6. *Trien H., Qutubuddin S.* // *Polymer*. 1995. V. 36. P. 2531.
7. *Kwon Y.D., Kavesh S., Prevorsek D.C., Schellekens R.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1991. V. 43. P. 2311.
8. *Raff R.A., Doak K.W.* Crystalline Olefin Polymers. New York: Wiley, 1965.
9. *Harrick N.J.* Internal Reflection Spectroscopy. New York: Wiley, 1967.
10. *Peppas N.A.* // *Makromol. Chem.* 1977. B. 178. S. 595.
11. *Kanaya T.* // *KEK Progr. Rep.* 1993. V. 92. P. 136.

IR Spectroscopic Study of the PVA Hydrogel Structure

P. M. Pakhomov*, S. D. Khizhnyak*, N. V. Larionova*, and Yu. V. Glazkovskii**

* *Tver State University,
Sadovy per 35, Tver, 170002 Russia*

** *Research Institute of Synthetic Fibers,
Moskovskoe sh., Tver, 170032 Russia*

Abstract—The PVA–solvent systems were studied in the states of aqueous solution, hydrogel, and xerogel by ATR IR spectroscopy. It was shown that the nodes of the physical network have a crystal nature. The number of physical nodes in the gel increases with an increase in the total PVA concentration.