

УДК 541(64+14).539.3

УПРУГОСТЬ ГИДРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ МАКРОМОНОМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА¹

© 2004 г. С. А. Дубровский, Л. А. Харитонова

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 26.01.2004 г.
Принята в печать 29.04.2004 г.

Исследована зависимость модуля упругости от степени набухания для полимерных гидрогелей, полученных радикальной фотоиницированной полимеризацией макромономеров ПЭО с метакрилатными концевыми группами. Показано, что эта зависимость изменяет свой характер при вариации концентрации инициатора в широких пределах. Гели, приготовленные при высокой концентрации инициатора, становятся мягче при набухании, т.е. ведут себя в соответствии с предсказанием теории высокоэластичности, тогда как гели, синтезированные при низкой концентрации инициатора, становятся более жесткими. При фиксированной степени набухания модуль упругости у первых гелей ниже, чем у вторых. Обнаруженные эффекты объяснены влиянием концентрации инициатора на длину образующихся в процессе полимеризации полиметакрилатных цепей, которые играют роль мультифункциональных узлов полимерной сетки.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные гидрогели на основе бифункциональных макромономеров ПЭО представляют интерес как среды для иммобилизации различных биологических объектов [1–4]. Кроме того, они привлекают внимание в связи с необычными упругими свойствами [5, 6].

Измерения модуля сдвига показали, что гели, образующиеся при высокой концентрации макромономеров с $M = 2 \times 10^3$ и 4×10^3 , вопреки классическим представлениям [7, 8] становятся более жесткими при набухании. При этом увеличение модуля геля происходит при весьма низких степенях набухания.

Рост модуля геля при набухании описан в литературе [9–11]. Для гелей, состоящих из гибких (полиакрилатных) цепей, он начинается при примерно десятикратном повышении степени набухания, что осуществимо только в случае заряженных цепей. До этого момента модуль падает с уве-

личением степени набухания как для полизелектролитных, так и для нейтральных гелей из гибких цепей. Для гелей, построенных из жестких цепей (эфиры целлюлозы), модуль возрастает уже при небольших степенях набухания [10]. В обоих случаях наблюдаемые эффекты интерпретированы в терминах негауссовой упругости сильно растянутых цепей сетки.

Согласно указанной трактовке, гели на основе макромономеров ПЭО не должны становиться жестче при слабом набухании, поскольку их цепи являются гибкими и длинными, а значит, далеки от максимального растяжения. Чтобы объяснить наблюдаемый рост модуля, было высказано предположение [5], что цепи макромономера сильно вытягиваются при полимеризации их концевых групп, когда образуются узлы сетки с высокой функциональностью. В соответствии с этой гипотезой растяжение цепей макромономера, ставших межузловыми цепями сетки, обусловлено топологическими ограничениями, существующими вблизи мультифункциональных узлов, и имеет ту же природу, что и растяжение цепей в полимерных щетках (гребнях, звездах) с высокой плотностью прививки.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33099).

E-mail: sd@chph.ras.ru (Дубровский Сергей Александрович).

Характеристики гелеобразования

Опыт, №	$c_1 \times 10^4$	c_0	t_{gel} , мин
1	0	0.18	12
2	0.059	0.19	9
3	0.69	0.19	4
4	1.5	0.19	2
5	6.7	0.19	3
6	27	0.19	2
7	16	0.11	4

В настоящей работе изучены гели, в которых функциональность узлов сетки f варьируется в широких пределах путем изменения условий полимеризации макромономера. Цель работы – анализ влияния величины f на упругость полимерных гелей и, в частности, проверка предположения о том, что высокая функциональность узлов является причиной аномального упругого поведения гелей из макромономеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Макромономер ПЭО с метакрилатными концевыми группами получали из ПЭГ с $M = 4 \times 10^3$ ("Loba Chemie") реакцией гидроксильных концевых групп с метакрилоилхлоридом, как описано ранее [1]. Наряду с бифункциональными цепями он содержал также некоторое количество монофункциональных молекул и исходного ПЭГ; по данным УФ-спектрофотометрии, среднее число метакрилатных групп в макромолекуле составляло ~ 1.5 .

Гели синтезировали радикальной фотоинициированной полимеризацией макромономера в полуразбавленном растворе в воде с добавкой этанола (~ 24 об. %). В качестве инициатора использовали 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон ("Aldrich"). Источником УФ-излучения служила ртутная лампа высокого давления ПРК-120. Полимеризацию проводили в течение ~ 3 ч при комнатной температуре. Начальные концентрации (массовые доли) макромономера c_0 и инициатора c_1 , а также ориентировочное время гелеобразования t_{gel} , определенное по потере подвижности стеклянного шарика, приведены в таблице.

Полученные гели имели форму диска с диаметром 2 см и толщиной ~ 7 мм. Их упругие свойства исследовали в состоянии приготовления и при равновесном набухании в дистиллированной воде и водных растворах высокомолекулярного ПЭГ ($M = 4 \times 10^4$, "Merck"). Степень набухания геля Q ($Q = 1/\phi$, где ϕ – объемная доля полимера в геле) рассчитывали из отношения масс геля в состояниях равновесного набухания и приготовления, начальной концентрации макромономера c_0 , плотностей полимера (1.21 г/см 3) и растворителя.

Сдвиговый модуль геля G находили методом пенетрации сферического индентора, как описано в работах [12, 13]. Радиус индентора $R = 1.9$ мм. Глубину его вдавливания в поверхность геля h измеряли для ряда значений приложенной силы F . Типичный график зависимости h от $F^{2/3}$ при $h \leq 0.2R$ представлял собой прямую линию, наклон которой b позволял определить сдвиговый модуль по формуле $G = 3/(16b^{3/2}R^{1/2})$. Стандартное отклонение в значении G , измеренное для ряда образцов одного и того же геля, составляло $\sim 6\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В анализируемых гелях узлами сетки служат метакрилатные цепи, образующиеся при полимеризации концевых групп макромономера; эти цепи мы будем называть узловыми. Функциональность узла определяется длиной узловой цепи, так как к каждому звену этой цепи "привита" цепь макромономера. Она меньше степени полимеризации узловой цепи, поскольку некоторые "привитые" цепи образуют циклы или являются висящими. Для изменения средней функциональности узлов сетки f мы варьировали условия синтеза геля: концентрацию макромономера c_0 и главным образом концентрацию инициатора c_1 , считая, что данные параметры определяют длину узловых цепей. При этом предполагали, что изменение f в широких пределах приведет к модификации зависимости модуля геля от степени набухания. В соответствии с развиваемой нами концепцией [5, 6], ожидалось, что отклонения от предсказываемой теорией высокоэластичности [7, 8] зависимости $G \sim Q^{-1/3}$ будут увеличиваться при повышении f .

На рис. 1 приведены экспериментальные данные по модулю сдвига для гелей, синтезированных при разных условиях и находящихся в раз-

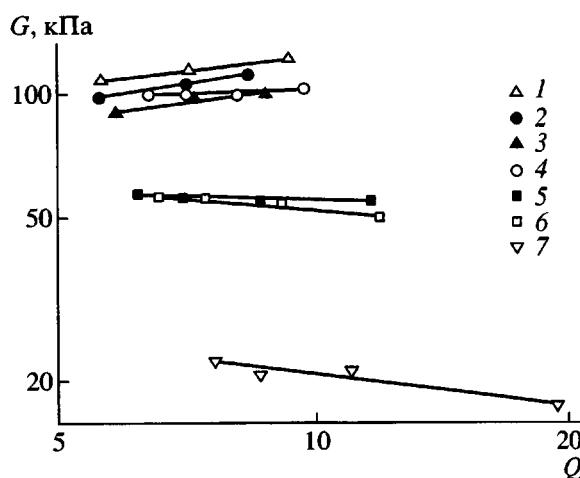


Рис. 1. Модуль упругости геля как функция степени набухания при осмотическом сжатии геля в растворе высокомолекулярного ПЭГ. Номера точек соответствуют номерам образцов в таблице. График построен в логарифмических координатах.

личных состояниях равновесного набухания в водных растворах высокомолекулярного ПЭГ. Видно, что вариация концентрации инициатора влечет за собой существенное изменение характера зависимости $G(Q)$ (кривые 1–6). Для гелей, полученных при высоких значениях c_1 , модуль уменьшается при увеличении степени набухания, тогда как в случае низких c_1 он возрастает. Вариация c_1 приводит и к изменению абсолютной величины G при фиксированной степени набухания: модуль повышается при понижении c_1 . Концентрация макромономера при гелеобразовании c_0 также влияет на величину модуля геля. Это видно из сравнения кривых 5 и 6 с кривой 7.

Наблюдаемые эффекты, несомненно, связаны с изменением длины узловых цепей, причем влияние c_1 обусловлено только этим фактором, а воздействие c_0 еще и более тривиальной причиной – изменением концентрации эластически активных цепей сетки. Заметим, что влияние концентрации инициатора на модуль геля при постоянной c_0 нельзя объяснить изменением концентрации эластически активных цепей. Такое объяснение предполагает, что степень превращения цепей макромономера в цепи сетки увеличивается при уменьшении c_1 , а это маловероятно. Отметим также, что изменение модуля упругости при изменении концентрации инициатора обнаружено ранее для гелей, получаемых сополимеризацией акри-

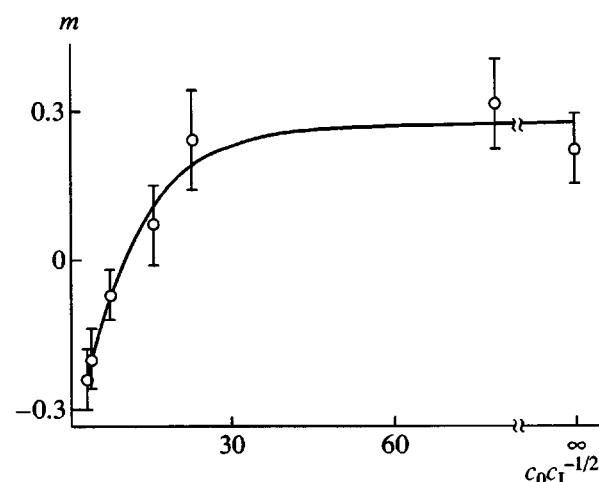


Рис. 2. Показатель степени m , характеризующий изменение модуля геля при набухании, как функция параметра $c_0 c_1^{-1/2}$, определяющего длину узловых цепей в полимерной сетке.

амида и N,N'-метилен-бис-акриламида [14], однако оно вызвано другой причиной – изменением концентрации эластически активных цепей сетки.

Таким образом, чтобы проанализировать обнаруженные эффекты, их необходимо сопоставить со средней длиной узловых цепей N_j . Абсолютные величины N_j для изучаемых гелей нам неизвестны (их вряд ли можно определить экспериментально), но для требуемого сопоставления достаточно знать характер зависимости N_j от концентраций мономера и инициатора. О виде этой зависимости можно судить по имеющимся в литературе данным для цепей, образующихся при полимеризации монофункциональных макромономеров ПЭО. Как показано в работах [15, 16], средняя длина таких цепей пропорциональна концентрации мономера и обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора, т.е. подчиняется обычному выражению для длины кинетической цепи в радикальной полимеризации [17]. Исходя из этого, мы считаем, что $N_j \sim c_0 c_1^{-1/2}$, и используем параметр $c_0 c_1^{-1/2}$ как меру средней длины узловых цепей, которая должна определять и характер зависимости модуля геля от степени набухания и абсолютную величину G .

Экспериментальные зависимости $G(Q)$ описываются степенной функцией $G \sim Q^m$ с различными значениями показателя m (сплошные линии на

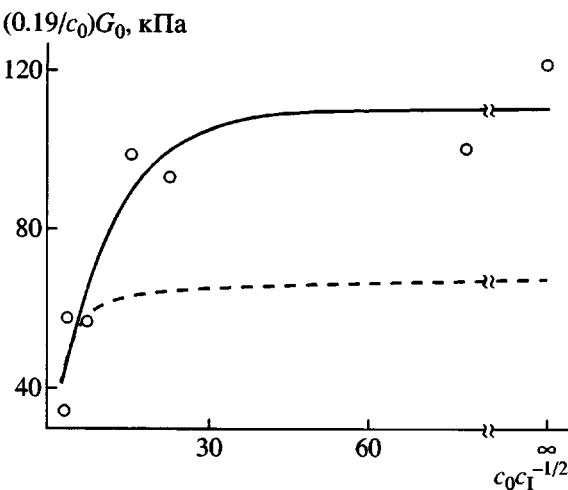


Рис. 3. Приведенный модуль геля в состоянии приготовления $(0.19/c_0)G_0$ в зависимости от параметра $c_0 c_1^{-1/2}$, определяющего длину узловых цепей. Штриховая кривая – изменение модуля, предсказываемое моделью фантомной сетки. Пояснения в тексте.

рис. 1). Значения m , характеризующие зависимости $G(Q)$, сопоставлены с параметром $c_0 c_1^{-1/2}$ на рис. 2. Как видно, величина m в соответствии с ожиданиями однозначно определяется этим параметром. При малых значениях $c_0 c_1^{-1/2}$ показатель m близок к величине $-1/3$, предсказываемой теорией высокоэластичности [7, 8]. При увеличении $c_0 c_1^{-1/2}$ он сначала заметно повышается, а затем (при $c_0 c_1^{-1/2} \approx 30$) выходит на постоянный уровень. Значения m в области плато сравнимы с величинами m для гелей, полученных при вещественном инициировании полимеризации макромономеров ПЭО с $M = 2 \times 10^3$ и 4×10^3 [6].

Рассмотрим теперь, как влияет длина узловых цепей на абсолютное значение модуля геля, причем величину N_J по-прежнему будем характеризовать параметром $c_0 c_1^{-1/2}$. На рис. 3 показана корреляция между этим параметром и модулем геля в состоянии приготовления G_0 . Здесь представлены значения G_0 , полученные экстраполяцией прямых на рис. 1, которые для исключения влияния на них концентрации эластически активных цепей приведены к одной и той же концентрации макромономера ($c_0 = 0.19$). Как видно, приведен-

ный модуль ведет себя подобно показателю степени m в зависимости $G \sim Q^m$ (рис. 2). При увеличении $c_0 c_1^{-1/2}$ он повышается и выходит на постоянный уровень при $c_0 c_1^{-1/2} \approx 30$. Это означает, что абсолютная величина модуля, как и характер зависимости $G(Q)$, определяется длиной узловой цепи.

По нашим представлениям [6], в “точке” $c_0 c_1^{-1/2} \approx 30$, в которой m и G_0 выходят на постоянный уровень, устанавливается упругое поведение, характерное для сеток с узлами высокой функциональности. В этой точке величина N_J должна быть близка к длине цепи макромономера, состоящей в данном случае из ~ 90 звеньев. Указанное обстоятельство позволяет оценить масштаб длины узловых цепей в исследованных гелях. Простые вычисления показывают, что для образцов 2–7 значения N_J ($\approx 3c_0 c_1^{-1/2}$) находятся в диапазоне 9–240, а для образца 1, полученного в отсутствие фотоинициатора (когда инициатором является мономер или примеси), длина узловых цепей, по-видимому, еще выше. Функциональность узлов f меньше этих величин, но имеет тот же масштаб.

Различие между N_J и f связано, как уже отмечено, с наличием циклов и висящих цепей. Долю висящих цепей можно оценить как долю монофункциональных цепей в макромономере, которая, судя по измеренной средней функциональности макромономера (1.5), составляет $\sim 40\%$. Тогда, если пренебречь присутствием циклов (концентрация которых неизвестна), можно записать приближенное соотношение $f = 0.6N_J$, которое дает несколько завышенную оценку f . Отсюда следует, что указанной выше области изменения N_J (9–240) соответствует интервал f от ~ 5 до ~ 140 .

Полученные оценки f как функции N_J и N_J как функции $c_0 c_1^{-1/2}$ позволяют сравнить экспериментальную зависимость G_0 от $c_0 c_1^{-1/2}$ с зависимостью $G(f)$, известной из теории высокоэластичности. В рамках модели фантомной сетки [8, 18] модуль увеличивается при повышении f как

$$G \sim (1 - 2/f) \quad (1)$$

вследствие уменьшения флуктуаций положений узлов сетки. В модели аффинной сетки [7] G

не зависит от функциональности узлов, флюктуации которых считаются полностью подавленными в результате взаимодействия цепей. В реальных сетках ситуация является промежуточной, и формула (1) определяет, очевидно, верхний предел изменений модуля, обусловленных вариацией флюктуаций положений узлов. Этот предел сопоставлен с результатами измерений G_0 на рис. 3, где он нормирован так, чтобы обеспечить совпадение теоретической и экспериментальной зависимостей при минимальном значении абсциссы $c_0 c_1^{-1/2}$.

Из рис. 3 видно, что наблюдаемое изменение модуля значительно больше, чем то, которое предсказывается фантомной моделью. Следовательно, оно лишь частично объясняется вариацией флюктуаций положений узлов и определяется в основном другими факторами, которые, по-видимому, обуславливают и изменение показателя m (рис. 2).

Таким фактором может быть растяжение цепей макромономера при встраивании их концов в мультифункциональные узлы сетки и вызванное этим растяжением отклонение от гауссовой статистики. Не исключено также, что наблюдаемые эффекты связаны с зацеплениями цепей. Здесь следует отметить, что механизм влияния мультифункциональных узлов сетки на упругие свойства гелей в настоящее время не вполне понятен. В частности, это относится к растяжению цепей макромономера при полимеризации. Хотя сам факт такого растяжения установлен методом компьютерного моделирования [19], масштаб растяжения не полностью согласуется с наличием негауссовых эффектов. Что же касается зацеплений, то, с одной стороны, наши оценки свидетельствуют об их отсутствии в исходных растворах макромономеров, а следовательно, и в образующемся геле [6]. С другой стороны, как показывает моделирование [19], в сетках на основе бифункциональных макромономеров имеется значительное количество циклов, которые, вероятно, могут создавать зацепления, вносящие вклад в модуль упругости.

Так или иначе, результаты настоящей работы показывают, что функциональность узлов сетки оказывает существенное влияние на упругость полимерного геля, не связанное с флюктуациями положений узлов. Это влияние распространяется

как на абсолютную величину G , так и на характер зависимости модуля от степени набухания. Кроме того, проведенное исследование подтверждает предположение о том, что особенности упругого поведения сеток из макромономеров обусловлены высокой функциональностью узлов в этих сетках.

Авторы выражают искреннюю признательность К.С. Казанскому за инициативу в постановке работы и обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казанский К.С., Скуридин С.Г., Кузнецова В.И., Евдокимов Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 875.
2. Carrot G., Schmitt B., Lutz P.J. // Polym. Bull. 1998. V. 40. № 1. P. 18.
3. Kazanskii K.S. // Macromol. Symp. 2001. № 174. P. 373.
4. Lutz P.J. // Macromol. Symp. 2001. № 164. P. 277.
5. Дубровский С.А., Ракова Г.В., Лагутина М.А., Антощенко Н.В., Васильев В.В., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 527.
6. Dubrovskii S.A., Lagutina M.A., Vasiljev V.V. // Macromol. Symp. 2003. № 200. P. 147.
7. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
8. James H.M., Guth E. // J. Polym. Sci. 1949. V. 4. № 2. P. 153.
9. Oppermann W., Rose S., Rehage G. // Brit. Polym. J. 1985. V. 17. № 2. P. 175.
10. Anbergen U., Oppermann W. // Polymer. 1990. V. 31. № 10. P. 1854.
11. Dubrovskii S. A., Ilavsky M., Arkhipovich G.N. // Polym. Bull. 1992. V. 29. № 5. P. 587.
12. Hrouz J., Ilavsky M., Havlicek I., Dusek K. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1978. V. 43. № 8. P. 1999.
13. Dubrovskii S.A., Rakova G.V. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 24. P. 7478.
14. Nossal R. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 1. P. 49.
15. Ito K., Tomi Y., Kawaguchi S. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 1534.

16. Ito K., Kawaguchi S. // *Adv. Polym. Sci.* 1999. V. 142. P. 129.
17. Берлин А.Л., Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.
18. Flory P.J. // *Proc. Roy. Soc. London. A.* 1976. V. 351. № 1666. P. 351.
19. Васильев В.В., Дубровский С.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 2063.

Elasticity of Hydrogels Prepared by Photopolymerization of Poly(ethylene oxide) Macromonomers

S. A. Dubrovskii and L. A. Kharitonova

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Elastic moduli of polymer hydrogels prepared by the photoinitiated radical polymerization of poly(ethylene oxide) macromonomers with methacrylate end groups were studied as a function of their degree of swelling. It was shown that the pattern of this dependence changes when the initiator concentration is varied over a wide range. Upon swelling, the gels prepared at high initiator concentrations become softer, as predicted by the rubber elasticity theory, whereas the gels synthesized at low initiator concentrations become more rigid. At a fixed degree of swelling, the elastic moduli of the former gels are lower than those of the latter gels. The effects observed are explained by the influence of the initiator concentration on the length of the polymethacrylate chains formed in the course of polymerization that act as multifunctional network junctions.