

В. Б. СИГИТОВ

## СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ВИНИЛ-2-АМИНОЭТИЛОВОГО ЭФИРА И АКРИЛАТА НАТРИЯ

Сшитые сополимеры винил-2-аминоэтилового эфира и акрилата натрия (ВАЭЭ-АКNa) принадлежат к полиамфолитам с переменным зарядом, где результирующий заряд целой макромолекулы контролируется рН раствора: они ведут себя как поликатионы в кислотном растворе и полианионы в щелочной области [1, 2]. Вследствие преобладания в составе сетчатых полиамфолитов (СПА) карбоксильных групп кривые зависимости степени набухания от рН имеют асимметричный характер, например, степень набухания при  $pH > pH_{ИЭТ}$  уменьшается более резко, чем при  $pH < pH_{ИЭТ}$  [2]. Влияние природы растворителя, температуры и рН среды на кинетику сжатия-набухания сополимеров ВАЭЭ-АКNa изучено в работе [3].

В данной работе проведены спектральные и структурно-морфологические исследования сетчатых сополимеров ВАЭЭ-АКNa в целях установления структурных особенностей этих СПА.

**Экспериментальная часть.** Гидрогели винил-2-аминоэтилового эфира и акрилата натрия (ВАЭЭ-АКNa) получали методом g-индуцированной трехмерной сополимеризации соответствующих мономеров в присутствии сшивающего агента и воды [4]. Гидрогели были синтезированы на кафедре высоко-

молекулярных соединений КазНУ им. аль-Фараби.

Химическую структуру гелей ВЭМЭА-АК идентифицировали методами ИК-, ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ -спектроскопии [2]. На рис. 1 представлены ИК-спектры сополимера ВЭМЭА-АК (33:67 мол.%).

ЯМР  $^{13}C$ -спектры гидрогелей ВЭМЭА-АК (33:67 мол.%) были записаны после набухания в  $D_2O$  и в буферных растворах с одинаковой ионной силой ( $m=0,025$ ) при рН=3,6, 4,2 и 4,8, отвечающих катионному, изоэлектрическому и анионному состояниям сополимера, соответственно (табл. 2).

Анализ спектральных данных (табл. 1 и 2) показывает, что СПА ВЭМЭА-АК имеют химическую структуру, представленную на рис. 2. В зависимости от рН среды интенсивность линий меняется: линия, относящаяся к звеньям ВЭМЭА, при  $d=60$  м.д. не может разрешиться при рН=3,6 и усиливается с увеличением рН среды. Интенсивность линии при  $d=43,8$  м.д. также повышается с ростом рН. Наблюдаемые изменения обусловлены ионизацией функциональных групп полимера.

Реологическое исследование гидрогелей проводили на реометре LS-100 Physica, с использованием измерительной системы конус/пластина (конус CP50-2, угол конуса  $2^\circ$ , диаметр конуса 50 мм) [2].

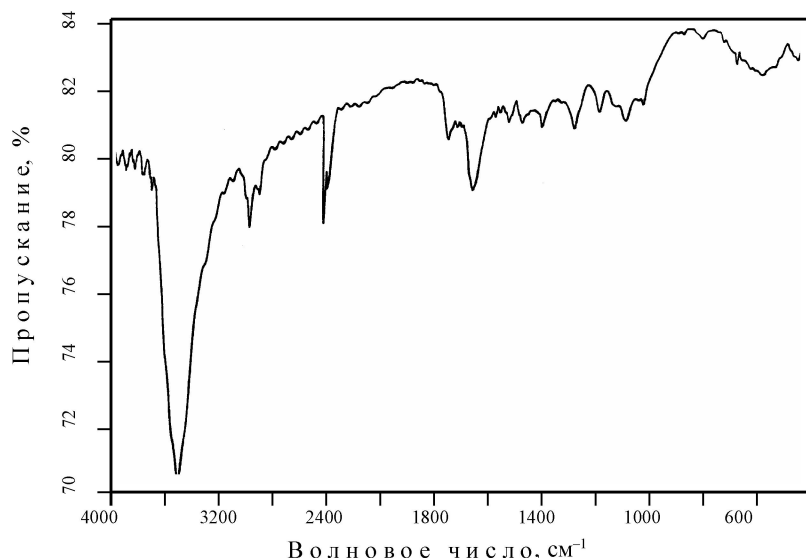


Рис. 1. ИК-спектр с Фурье-преобразованием гелей ВЭМЭА-АК

Таблица 1. Колебательные спектры гелей ВЭМЭА-АК

Полоса	Отнесение полосы
3420-3440 с.	$RNH_2 \nu_a(NH)$
1710-1730 ср.	-COOH
1570 ср., с.	$RNH_2 \delta(NH)$
1500 ср.	$R_2NH \delta(NH)$ $RNH_3^+ \delta(NH)$
1470 ср.	$-CH_2- \delta(CH)$
1420-1430 ср.	-COOH $\delta(CO_2^-)$
1390 пл.	$-CH_2-CO- \omega_a(CH_2)$
1130 ср.	$t_a(C-O-C)$
1080-1100 сл., ср.	

Таблица 2. Химические сдвиги в ЯМР <sup>13</sup>C-спектрах СПА-2

D <sub>2</sub> O	Буфер с pH среды			Отнесение
	3,6	4,2	4,8	
187,2	185,4	186,0	185,7	7
66,1	66,8	66,9	66,4	2
60,0		60,0	60,3	3
46,7	~47	~47	~47	6
43,6				6
41,9	42,1	42,2	42,5	6
41	39,8	40,0	40,6	1
	32,2			4, 5

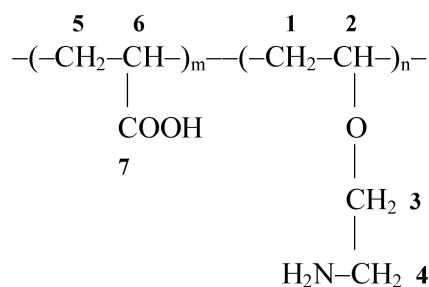


Рис. 2. Химическая структура сополимера ВЭЭА-АК

Сдвиговую вязкость измеряли как функцию скорости сдвига в области 10<sup>-3</sup>–50 с<sup>-1</sup>. Сохраненный модуль (G'), модуль потерь G'' и динамическую вязкость (h\*) определяли при осцилляционных измерениях воздействием на образец периодической синусоидальной нагрузки с частотой 2–10 Гц.

Термограммы ДСК записывали на калориметре Perking Elmer DSC7 при двух интервалах температур [2] – вначале от 263 до 353 К, затем от 223 до 283 К. В первой серии измерений требовалось обнаружить наличие упорядоченных структур в образцах. Во втором интервале термограммы нагрева записывали для определения количества незамерзающей воды в полимерах.

Эксперименты по широкоуголовому рентгеновскому рассеянию (ШУРР) и малоугловому рентгеновскому рассеянию (МУРР) проведены в лаборатории физического департамента Хельсинского университета (Финляндия).

**Результаты и их обсуждение.** В табл. 3 показано содержание кислотных и основных групп в сополимерных гелях, степени набухания, а также ИЭТ полиамфолитных гелей. Степень набухания СПА-3 минимальна в ИЭТ. Очевидно, что в этой точке электростатическое притяжение между кислотными и основными фрагментами сжимает цепи в компактные глобулы. Следует упомянуть, что благодаря обогащению состава сополимера карбоксильными группами форма кривых имеет асимметричный характер; так, степень набухания более резко уве-

Таблица 3. Состав мономерной смеси при синтезе, состав сополимеров, степень набухания и ИЭТ полиамфолитных гелей

Образец	Молярное отношение ВАЭЭ:АКNa при синтезе, мол. %	Состав сополимеров, мол. %	Степень набухания, г/г	ИЭТ
СПА-1	90:10	42:58	57,1	4,8
СПА-2	80:20	32:68	57,0	4,4-4,5
СПА-3	70:30	28:72	60,3	4,2

личивается при pH<sub>ИЭТ</sub> < pH, чем при pH > pH<sub>ИЭТ</sub>. Количество незамерзающей воды, определенной ДСК для СПА-3, зависит от pH раствора и равно 1,57; 0,73 и 0,96 г/г при pH = 3,6; 4,2 (ИЭТ) и 4,8 соответственно. Количество незамерзающей воды минимально в ИЭТ, потому что фазовый переход сжатие-набухание, происходящий в этой точке, приводит к выталкиванию молекул воды из объема геля.

Структурные характеристики и морфология гидрогелей ВАЭЭ-АКNa были исследованы методами ШУРР и МУРР. На рис. 3 представлены зависимости интенсивности ШУРР от вектора рассеивания при pH = 3,6; 4,2 и 4,8, отвечающих катионному, анионному и изоэлектрическому состояниям полиамфолитного геля СПА-3. В трех состояниях гель имел аморфную, неупорядоченную структуру. Максимумы интенсивности, найденные при значениях вектора рассеивания 1,9 и 2,8 Å<sup>-1</sup>, типичны для молекул воды. Максимум, расположенный при значениях вектора рассеивания 0,5–0,6 Å<sup>-1</sup>, соответствует сетке геля. Размер ячеек сетки, рассчитанный при пиковой интенсивности, составляет 10, 2–3 и 5–6 Å

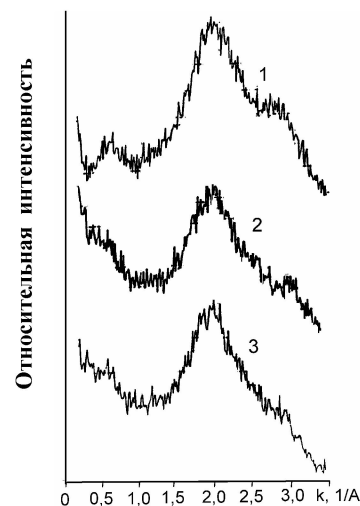


Рис. 3. Кривые ШУРР полиамфолитного геля СПА-3 при pH = 3,6 (1), 4,2 (2), 4,8 (3)

при рН 3,6; 4,2 и 4,8 соответственно. Размер ячеек самый большой при рН=3,6 и самый маленький при рН=4,2, что хорошо согласуется с данными ДСК, которые также указывают на максимальное и минимальное количество связанной воды при этих условиях. Зависимости интенсивности МУРР от вектора рассеивания были интерпретированы с помощью моделей степенного закона, персистентной длины и слабозаряженного полимера. Данные по МУРР СПА-3 подчиняются степенному закону  $k^{-a}$ . Экспонента  $a$  для рН, 3,6 и 4,2 оценивается как 1,2. При рН 4,8 значение  $a$  равно 1,7 и отражает состояние полимеров в хороших растворителях. Возможным объяснением значения экспоненты 1,2 являются более стержнеобразное состояние клубков при рН 3,6 и 4,2. Существование стержнеобразных структур наблюдалось для ДНК и полистиролсульфоната. Таким образом, модель разбавленного раствора стержней адаптирована к кривым интенсивности сшитых полиамфолитов и получено хорошее соответствие при рН = 3,6 и 4,2. Согласно этому анализу длина стержня составляет приблизительно  $400 \text{ \AA}$ , а радиус вращения стержня –  $5 \text{ \AA}$  для обоих значений рН.

Модель персистентной длины разделяет структуру цепи на два уровня, один подчиняется гауссовому, а другой персистентному режиму. Персистентная длина  $l_p$ , число сегментов Куна  $N_k$ , фактор  $a$ , отражающий различия между полимером и растворителями, а также число цепей в рассеивающем объеме являются операционными параметрами данной модели. Персистентная длина и число сегментов Куна образца СПА-3 при рН = 3,6 и 4,2 (ИЭТ) равны  $l_p = 629$  и  $581 \text{ \AA}$  и  $N_k = 13$  и  $15$  соответственно.

Результаты экспериментов МУРР могут также быть проанализированы в терминах модели, примененной к слабо заряженным полимерным гелям. Согласно этой модели кривая интенсивности представляет собой линейную комбинацию модели Онзагера–Зернике

$$I_{OZ}(k) = (1 + k^2 \zeta_{OZ}^2)^{-1} \quad (1)$$

и модели Дебая–Бунче

$$I_{DB}(k) = (1 + k^2 \zeta_{DB}^2)^{-2}, \quad (2)$$

где  $\zeta_{OZ}$  и  $\zeta_{DB}$  – длины корреляции. Модель Онзагера–Зернике используется для описания корреляционных флуктуаций в системах подобных жидкости. Модель Дебая–Бунче применяется для описания плотной сшитой части геля. Длины корреляции  $\zeta_{OZ}$  и  $\zeta_{DB}$ , полученные из экспериментальных кривых интенсивности

с использованием соответствующих моделей, приведены в табл. 4.

Таблица 4. Корреляционные длины сшитых полиамфолитных цепей		
рН	$\zeta_{OZ}, \text{ \AA}$	$\zeta_{DB}, \text{ \AA}$
3,6	8	20
4,2 (ИЭТ)	8	17
4,8	39	65

Значения  $\zeta_{OZ}$  и  $\zeta_{DB}$  для сшитых полиамфолитов минимальны в ИЭТ и резко увеличиваются при рН=4,8, приблизительно в 5 раз.

Внутренняя структура амфотерных гелей как функция рН может быть понята на основе неоднородности, возникающей в объеме геля. Вероятно, микрофазовое разделение происходит в ИЭТ из-за дальнедействующих электростатических притяжений между кислыми и основными группами. Расстояние между областями (доменами) хорошо соответствует оцененному размеру ячеек амфотерного геля в ИЭТ ( $2-3 \text{ \AA}$ ). Отклонение от ИЭТ ведет к избытку положительных или отрицательных зарядов, и пространственная структура сетки имеет тенденцию к гомогенности. Резкое увеличение длин корреляции  $\zeta_{OZ}$  и  $\zeta_{DB}$  для амфотерного геля является результатом электростатического отталкивания между отрицательно заряженными карбоксилат-ионами. Интересно отметить, что структурная неоднородность, наблюдаемая для полиамфолитного геля с фиксированными зарядами, состоящего из МАДКУАТ- $\text{NaAMPC}$ , как функция ионной силы и для полиамфолита с переменными зарядами, составленного из  $\text{AKNa-ВЭМЭА}$ , в зависимости от рН может иметь общую природу и связана с явлением микрофазового разделения.

Существование структурной неоднородности гидрогелей СПА подтверждается данными реологических и динамомеханических исследований (рис. 4, 5). В ходе экспериментов были изучены зависимости сдвиговой вязкости от скорости сдвига, а также сохраненного модуля  $G'$ , модуля потерь  $G''$ , динамической вязкости  $h^*$  от частоты приложенной нагрузки. Сдвиговая вязкость гидрогелей ВАЭЭ- $\text{AKNa}$  (см. рис. 2) показывает неньютоновское поведение в области скорости сдвига ( $1,3 \times 10^{-3}$ – $2 \times 10^{-2}$ )  $\text{с}^{-1}$ . Сопоставление ее со значением динамической вязкости позволяет сделать заключение о слабых интермолекулярных взаимодействиях в данной

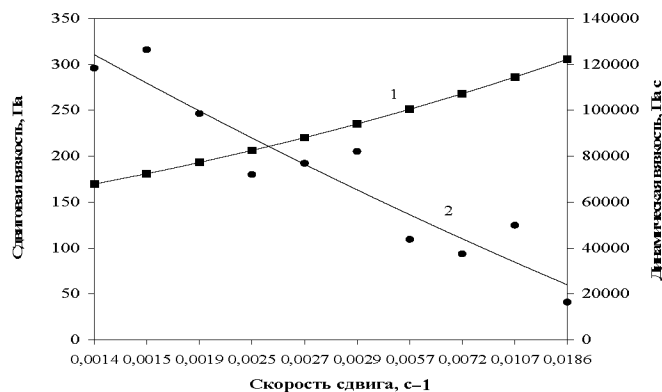


Рис. 4. Зависимость сдвиговой (1) и динамической вязкости (2) гелей СПА-2 ( $\alpha=85$  г/г) от скорости сдвига

системе. Прочностные характеристики  $G'$  и  $G''$  незначительно изменяются во всей изученной области частот (рис. 4), что свидетельствует о низкой способности полиамфолитной сетки к поглощению внешней энергии вследствие высокой компактизации ее структуры. Кроме этого отмечено, что напряжение сдвига меняется после проведения осцилляционных измерений. Если образец был нагружен до измерения частотной зависимости, то  $G' > G''$ ; это указывает на преимущественно твердофазное состояние для всей области частот. Такое поведение может быть объяснено уменьшением содержания воды в структуре образца. Десорбция воды, наблюдаемая визуально в ходе эксперимента, обеспечивает исчезновение гелеобразного характера у полиамфолитных образцов. Если образец до осцилляционного исследования не подвергался нагрузке, то  $G' < G''$ . В этом случае поведение сетки отвечает гелеобразному состоянию и может быть описано вязкостными характеристиками. Относительно низкие абсолютные значения  $G'$  и  $G''$  для гелей амфотерных сополимеров при данных степенях набухания указывают на существенно неомогенную структуру гелей. Причиной неоднородности структуры полиамфолитных сеток ВАЭЭ-АКNa является низкая активность ВЭМЭА по сравнению с АКNa в процессе радикальной сополимеризации. При сопоставлении прочностных характеристик гелей различного состава видно, что неоднородность усиливается с повышением содержания ВЭМЭА в составе сополимера.

Таким образом, динамомеханическое тестирование подтверждает вывод о структурной гетерогенности полиамфолитных гелей СПА и указывает на наличие слабых межмолекулярных взаимодей-

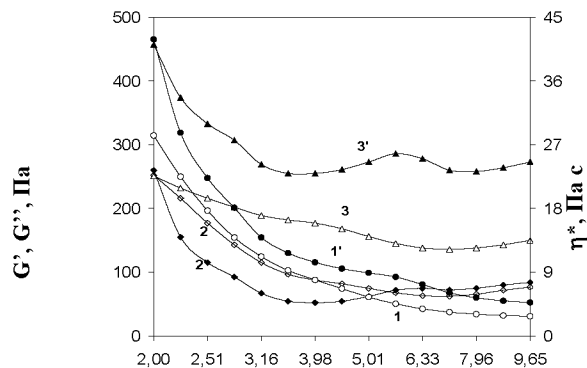


Рис. 5. Зависимость сохраненного модуля  $G'$  (1, 1'), модуля потерь  $G''$  (2, 2') динамической вязкости  $\eta^*$  (3, 3') гелей СПА-2 от частоты приложенной нагрузки при первичной (1–3) и повторной нагрузке (1'–3')

ствий между полимерными цепями, а также между полимерными цепями и молекулами растворителя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tenhu H., Serimaa R., Koetz J., Sigitov V.B., Kudaibergenov S.E. Structural studies on polyampholytes // Trans. Kazakh-American Univ. 2000. V. 1. P. 48-54.
2. Tenhu H., Serimaa R., Koetz J., Sigitov V.B., Kudaibergenov S.E. Structural studies on polyampholytes // Problem of Evolutions of Open Systems. Almaty, 2000. V. 2. P. 41-50.
3. Фрейберг Ю.А., Сигитов В.В. Кинетика рН-индуцированного коллапса полиамфолитных гидрогелей на основе винилового эфира моноэтаноламина и акриловой кислоты // Вестн. КазГУ. Сер. хим. 1998. № 10(2). С. 61-63.
4. Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Shaikhutdinov E.M. Deformation of Gels of Vinyl Ether of ethanolamine and Acrylic acide under the influence of DC electric field // Вестн. КазГУ. 1996. № 5-6. С. 278-290.

#### Резюме

Моноэтаноламиннің винилді эфирі мен акрил қышқылы негізіндегі сызқты және тігілген полиамфолиттердің құрылымы ісіну және реологиялық өлшеулермен, ДСК, ИК және ЯМР-спектроскопия, ШУРР, МУРР әдістерімен зерттелген. Полиамфолиттердің құрылымдық және реологиялық қасиеттерімен физикалық-химиялық қасиеттерінің өзара байланыстылығы анықталған.

#### Summary

The structure of crosslinked polyampholytes on the basis of vinyl 2-aminoethyl ether and potassium acrylate has been studied by swelling and rheological measurements, DSC, IR-, NMR-spectroscopy, as well as by SAXS and WAXS. Correlation was found the between structural and rheological characteristics of polyampholytes and their physico-chemical behavior.

Институт полимерных материалов  
и технологии, г. Алматы

Поступила 22.09.05г.