

УДК 541.64:678.664:544.77:532.125

Т.Т. АЛЕКСЕЕВА, Ю.С. ЛИПАТОВ, Л.А. СОРОЧИНСКАЯ, Н.В. ЯРОВАЯ

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОЛУ-ВПС НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ГЕЛЕЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ ВОДОНАБУХАНИЯ

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

Исследованы особенности водопоглощения полу-ВПС на основе гидрофильных полиуретанов и полиметакриловой кислоты в зависимости от плотности сшивки ПУ сетки, а также от рН раствора и температуры набухания. Показано, что с увеличением M_c ПУ сетки наблюдается симбатная зависимость степени набухания полу-ВПС в воде. Содержание связанной воды в гидрогелях полу-ВПС, определенное методом ДСК, имеет аналогичную закономерность. Показано, что при уменьшении рН и с увеличением температуры происходит контракция геля вследствие образования межмолекулярного комплекса между ПМАК и ПЭГ, на основе которого получены ПУ.

В последние годы все больший научный и практический интерес вызывают водонабухающие полимерные сетки — гидрогели. Интенсивные исследования полимерных гидрогелей показали эффективность их применения во многих областях — на их основе получают синтетические высокоselectивные мембраны, ионообменные композиции, носители физиологически активных веществ и лекарств, суперабсорбенты [1–3]. Особое внимание вызывают взаимопроницающие полимерные сетки (ВПС) на основе таких водонабухающих полимеров [4–6]. Возрастание интереса в данной области закономерно, поскольку ВПС позволяют совместить в себе различные по природе полимеры, что дает возможность получать материалы с разнообразным комплексом свойств в зависимости от применения. Изменение структуры гидрофильных сеток позволяет варьировать их сенсорные свойства в широком диапазоне. Особенно перспективными являются гидрогели на основе поликарбонновых кислот, поскольку физико-химические и физико-механические свойства таких гелей зависят не только от густоты сшивки сетки, но и от величины рН, температуры и ионной силы окружающей среды, что позволяет регулировать свойства гелей в широком диапазоне [7–9].

Исследование поведения в воде гелей на основе линейной и сшитой полиметакриловой кислоты (ПМАК) в присутствии полиэтиленгликолей (ПЭГ) вызывает интерес многих ученых. Стародубцев с сотрудниками исследовали поведе-

ние геля ПМАК в водных растворах ПЭГ различной молекулярной массы [8,9]. Обнаружено, что ПМАК способна поглощать ПЭГ из растворов, при этом происходит образование интерполимерного комплекса за счет водородных связей между карбоксильными группами кислоты и атомами эфирного кислорода ПЭГ. В результате происходит контракция геля, величина которой изменяется в зависимости от молекулярной массы ПЭГ, а также от его концентрации в растворе. В работе [10] также наблюдали изменение размеров мембран на основе сшитой ПМАК, погруженных в водные растворы ПЭГ различной молекулярной массы (ММ), в зависимости от температуры. С увеличением температуры прогрессировало образование комплексообразования ПМАК с ПЭГ, при этом присутствие ПЭГ с наибольшей ММ приводило к наиболее быстрой и сильной контракции геля, в результате чего значительно уменьшалось набухание и, следовательно, размеры мембран.

Известно, что физико-химические свойства и характеристики макромолекул полиэлектролитов в растворах весьма чувствительны к изменению природы и состава растворителя. По сравнению с обычными неионогенными полимерами в случае полиэлектролитов появляется целая гамма дополнительных факторов (диссоциация, специфическое и неспецифическое связывание ионов, электростатические и гидрофобные взаимодействия и т.п.). В зависимости от внешней среды изменяется конформация полярных макромолекул — макромолекулы неионизированной ПМАК в водном

растворе свернуты в клубки, стабилизированные внутри- и межмолекулярными водородными связями, вандерваальсовыми взаимодействиями, особенно гидрофобными взаимодействиями неполярных метильных групп. По мере ионизации раствора происходит разворачивание клубков вследствие электростатического отталкивания ионизированных карбоксильных групп, что приводит к увеличению степени набухания таких полимеров в растворе. Исходя из вышеизложенного, следует ожидать, что такой же эффект внешней среды должен сохраняться для ПМАК и в составе полу-ВПС.

Как известно, ПМАК обладает невысокими значениями термодинамической гибкости, фактор жесткости σ для нее равен 4,11 [15]. Этим обусловлен выбор ПМАК в качестве линейного жесткоцепного полимера при исследовании полу-ВПС на основе сетчатого полиуретана (ПУ), полиэфирной составляющей которого является термодинамически "гибкий" полиэтиленгликоль ($\sigma=1,63$) [15].

Ранее [11] нами были получены последовательные полу-ВПС на основе сетчатых гидрофильных полиуретанов с различной степенью сшивки и линейной ПМАК при набухании ПУ сетки в мономере до равновесного состояния. Обнаружено, что содержание ПМАК в синтезированных полу-ВПС симбатно зависит от M_c ПУ сетки. Калориметрическим методом была исследована кинетика полимеризации метакриловой кислоты (МАК) в составе полу-ВПС. Показана зависимость кинетических параметров образования ПМАК от величины пространственных ограничений (M_c), образуемых ПУ сеткой с различной плотностью сшивки.

Исходя из вышеизложенного, в данной работе представляло интерес исследовать влияние жесткоцепного синтетического полимера (ПМАК) на структуру и свойства полу-ВПС на основе гидрофильных ПУ с различной плотностью пространственной сшивки, их поведение в воде при различных температурах, в буферных растворах с различными значениями рН, а также состояние сорбированной гидрогелями воды.

С этой целью были получены полу-ВПС последовательным методом синтеза. На I стадии были получены сетчатые ПУ на основе ПЭГ ММ 4500, 6000, 10000 и триизоцианатного аддукта (2,4-,2,6-толуилендиизоцианата (соотношение изомеров 80:20 мас.%) и триметилпропана в растворе бутилацетата) при $T=100^{\circ}\text{C}$ до полного превращения функциональных групп (контролировали ИК-спектроскопией). Концентрация катализатора (дибутилловодилаурат) составляла $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Полученные ПУ сетки отмывали от золь-фракции в дистиллированной воде при комнатной температуре, сушили и вакуумировали до постоянного веса.

На II стадии в ПУ сетки вводили второй компонент при равновесном набухании последних в метакриловой кислоте с растворенным инициатором радикальной полимеризации — 2,2'-азобис-изобутиронитрилом (АИБН), с последующей полимеризацией при $T=60^{\circ}\text{C}$ до полного завершения реакции (контролировали ИК-спектроскопией). Концентрация инициатора составляла $7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Полученные пленки полу-ВПС вакуумировали до постоянного веса. Значения соотношения компонентов ПУ/ПМАК соответствуют усредненным значениям не менее 5 опытов. Погрешность не превышает $\pm 10\%$.

Для характеристики исходных ПУ сеток определяли молекулярную массу отрезков цепей между узлами сшивки (M_c) по методу Флори-Ренера.

Содержание линейного компонента (лин., %) в полу-ВПС и степень равновесного набухания (q , %) в мономере МАК определяли, используя следующие уравнения:

$$\text{лин., \%} = [(m_{\text{ВПС}} - m_{\text{ПУ}}) / m_{\text{ВПС}}] \cdot 100,$$

$$q, \% = [(m_{\text{ВПС}} - m_{\text{ПУ}}) / m_{\text{ПУ}}] \cdot 100,$$

где $m_{\text{ВПС}}$, $m_{\text{ПУ}}$ — массы образцов ПУ, набухших в мономере до состояния равновесия, и исходных ПУ соответственно.

Структуру и свойства исходных ПУ и полу-ВПС исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), используя дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК-Д) в температурном интервале от -50 до 200°C при скорости сканирования 2 град/мин. Из температурных зависимостей $C_p=f(t)$ определяли температуру и теплоту плавления (T_m , ΔH). Кристалличность полиуретана связана со способностью сегментов ПЭГ образовывать упорядоченные структуры, в результате чего при формировании ПУ сетки происходит сегрегация с выделением кристаллической фазы. Степень кристалличности (K , %) определяли из соотношения [12]:

$$\% K = \Delta H / \Delta H^0 \cdot 100 \%,$$

где ΔH^0 — теплота плавления для кристаллического (100 %) ПЭГ, которая равна 219,24 Дж/г [12]; ΔH — теплота плавления кристаллической фазы, образованной сегментами ПЭГ, в ПУ и ПУ компоненты в полу-ВПС. Значения M_c , степени кристалличности и степени равновесного набухания приведены в табл. 1.

Метод ДСК был также использован для определения фазовых переходов, характерных для связанной и свободной воды, входящей в набухшие ПУ и полу-ВПС гидрогели в температурном интервале от -50 до 50°C .

Метод НПВО в ИК-области использовали

Значения M_c , теплофизические свойства, степень (q , %) и время (τ , ч) равновесного набухания для исходных ПУ сеток

Образец	M_c	Метакриловая кислота		Соотношение ПУ/ПМАК в полу-ВПС	$T_{пл}^{\circ}C$	ΔH , Дж/г	К, %
		q, %	τ , ч				
ПУ-4500	6300	376	25,5	21/79	62	114,2	52,0
ПУ-6000	14800	614	25,8	14/86	66	120,0	55,0
ПУ-10000	22260	733	25,2	12/88	70	126,1	57,5

для подтверждения межмолекулярных взаимодействий между ПМАК и ПУ. Спектры были получены на ИК-спектрометре TENSOR-38 с Фурье преобразованием фирмы BRUKER.

Для исследования водопоглощения синтезированных ПУ и полу-ВПС проводили набухание их в дистиллированной воде при различных температурах и в буферных растворах с различными значениями pH (на основе солей карбоната и гидрокарбоната натрия – буферный раствор с pH=9; гидрофосфата и дигидрофосфата натрия – буферный раствор с pH=7; гидрофосфата натрия и лимонной кислоты – буферный раствор с pH=3) при температуре 20°C. Степень набухания полу-ВПС (α , %) и равновесное содержание воды (EWC, %) в гидрогелях рассчитывали, используя следующие уравнения [13]:

$$\alpha, \% = [(m - m_{сух.}) / m_{сух.}] \cdot 100,$$

$$EWC, \% = [(m - m_{сух.}) / m] \cdot 100,$$

где m и $m_{сух.}$ – масса образца набухшего до равновесного состояния и исходная масса сухого образца, соответственно. Значение времени (τ) и степени (α_{max} , %) максимального набухания ПУ и полу-ВПС в буферных растворах с различными pH приведены в табл. 2.

Содержание свободной воды, входящей в набухшие ПУ и полу-ВПС гидрогели, и промежуточно-связанной воды, входящей только в набухшие ПУ, вычисляли по соотношению площади эндотермического пика плавления замерзающей воды в набухших гидрогелях (Q_{endo}) к площади эндотермического пика плавления льда ($Q_f=334$ Дж/г). Содержание связанной воды рассчитывали по следующему уравнению [12,14]:

$$W_b(\%) = W_t - (W_f + W_{fb}) = W_t - (Q_{endo} / Q_f) \cdot 100,$$

где W_b – содержание связанной (незамерзающей) воды, %; W_f и W_{fb} – содержание свободной и промежуточно-связанной (замерзающей) воды, соответственно; W_t – равновесное содержание воды, EWC, %. Результаты представлены в табл. 3.

Проанализируем полученные результаты. Как видно из приведенных данных (табл. 1), степень набухания ПУ в мономере закономерно повышается с возрастанием M_c ПУ сетки, соответственно

увеличивается и содержание МАК в полу-ВПС от 79,0% (ПУ-4500) до 88,0% (ПУ-10000). При этом время достижения равновесного состояния практически не изменяется и составляет 25–26 часов для всех ПУ.

Термограммы ДСК показывают, что полученные ПУ сетки проявляют пик плавления в диапазоне 62–70°C, характерный для плавления ПЭГ (69–75°C), на основе которых синтезированы ПУ (рис. 1, кривые 1–3; табл. 1). С увеличением ММ ПЭГ температура плавления исходных ПУ сеток изменяется незначительно, при этом степень кристалличности в ПУ закономерно увеличивается от 52,0% для ПУ на ПЭГ-4500 до 57,5% для ПУ на ПЭГ-10000 (табл. 1), однако остается значительно ниже, чем для исходных ПЭГ (91–95%). Это характерная особенность для сшитых полимеров [12].

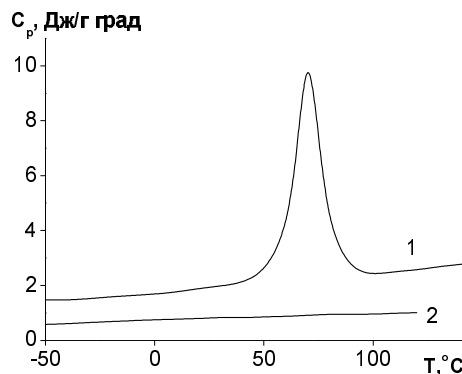


Рис. 1. ДСК-термограммы плавления: 1 – ПУ-10000; 2 – полу-ВПС ПУ-10000/ПМАК

Введение высокого содержания ПМАК в состав полу-ВПС, как было указано выше, от 79,0 до 88,0%, значительно влияет на структуру полученных систем. Известно, что ПМАК не плавится, не имеет релаксационных переходов и не детектируется методом ДСК. Поэтому преобладающее содержание ПМАК в полученных полу-ВПС, которая заполимеризована в ограниченных внутрисеточных объемах ПУ сетки, кардинально изменяет структуру данных систем. Как видно из рис. 1 (кривая 2), на термограммах полу-ВПС с ПМАК не проявляется пик плавления, характерный для исходных ПУ, содержание которых составляет от 21 до 12% в составе полу-ВПС. Вероятно, при

формировании полу-ВПС происходит разрушение упорядоченных структур, образованных сегментами ПЭГ, в результате чего на рисунке ДСК отсутствуют какие-либо переходы. Это можно объяснить наличием сильных межмолекулярных взаимодействий между полярными карбоксильными группами ПМАК и эфирным кислородом ПЭГ с карбонилем С=О и NH уретановой группы, в результате чего существенно ограничивается молекулярная подвижность, что делает невозможным образование упорядоченных структур макромолекулами ПЭГ. Поэтому кривая ДСК полу-ВПС сохраняет особенности чистой ПМАК, которая вследствие высокой полярности и значительной жесткости макромолекулы (как уже упоминалось, $\sigma=4,11$) не имеет релаксационных переходов и пиков плавления.

Наличие сильных межмолекулярных взаимодействий между полярными группами ПМАК и ПУ можно подтвердить методом ИК-спектроскопии. На рис. 2 приведены фрагменты ИК-спектров области валентных колебаний С=О групп ПМАК, ПУ-10000 и полу-ВПС на их основе. В ИК-спектре исходного ПУ-10000 присутствует полоса поглощения при 1730 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям свободных С=О групп, образованных полиуретаном. В ИК-спектре ПМАК наблюдается симметричная полоса поглощения при 1690 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям связанных водородными связями С=О групп. Для ИК-спектра полу-ВПС характерно наличие интенсивной ассиметричной полосы поглощения при 1690 см^{-1} , что свидетельствует о наличии связанных С=О групп, при этом полоса при 1730 см^{-1} , соответствующая свободным

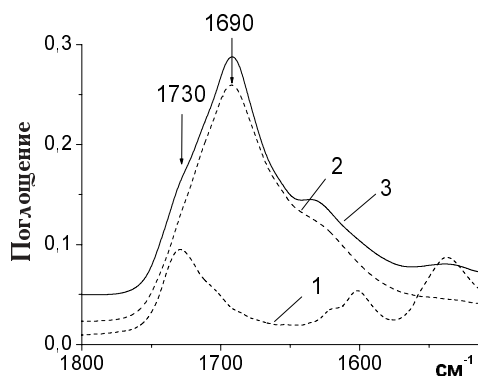


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров: 1 – исходного ПУ-10000; 2 – ПМАК; 3 – полу-ВПС на основе ПУ-10000 и ПМАК

С=О группам ПУ, практически отсутствует. Это может говорить о том, что в свободном состоянии С=О группы в полу-ВПС находятся в незначительном количестве, а большая их часть связана сильными межмолекулярными взаимодействиями.

В дальнейшем представляло интерес рассмотреть результаты исследований поведения полученных полу-ВПС в дистиллированной воде при различных температурах, в буферных растворах с различными значениями рН, а также состояние сорбированной гидрогелями воды.

Сопоставляя особенности набухания полу-ВПС с водопоглощением исходных ПУ сеток видно, что степень равновесного набухания для ПУ значительно выше, чем для полу-ВПС на их основе (табл. 2). Причем степень максимального набухания (α , %) в воде при всех температурах, а также в растворах с различным значением рН повышается с увеличением M_c ПУ сеток. Вероятно,

Таблица 2

Значение времени (τ , ч) и степени (α_{\max} , %) максимального набухания ПУ и полу-ВПС в буферных растворах с различными рН

Образец	рН=3,2		рН=7,0		рН=9,7	
	α_{\max} , %	τ , ч	α_{\max} , %	τ , ч	α_{\max} , %	τ , ч
ПУ-4500	419	21	330	21	334	21
ПУ-6000	607	24	760	26	640	24
ПУ-10000	867	28	739	28	665	24
ПУ-4500/ПМАК	42	46	330	31	457	24
ПУ-6000/ПМАК	84	46	596	31	750	24
ПУ-10000/ПМАК	122	46	778	31	926	24

Таблица 3

Значение времени (τ , ч) и степени (α , %) равновесного набухания ПУ и полу-ВПС в воде при различных температурах

Образец	20°C		40°C		60°C	
	α , %	τ , ч	α , %	τ , ч	α , %	τ , ч
ПУ-4500	446	22,6	329	3,7	245	2,7
ПУ-6000	695	22,6	561	7,0	413	3,0
ПУ-10000	925	23,8	729	6,0	547	3,5
ПУ-4500/ПМАК	102	31,0	35	21,0	42	22,0
ПУ-6000/ПМАК	165	31,0	80	23,0	75	23,0
ПУ-10000/ПМАК	218	30,0	102	28,0	78	24,0

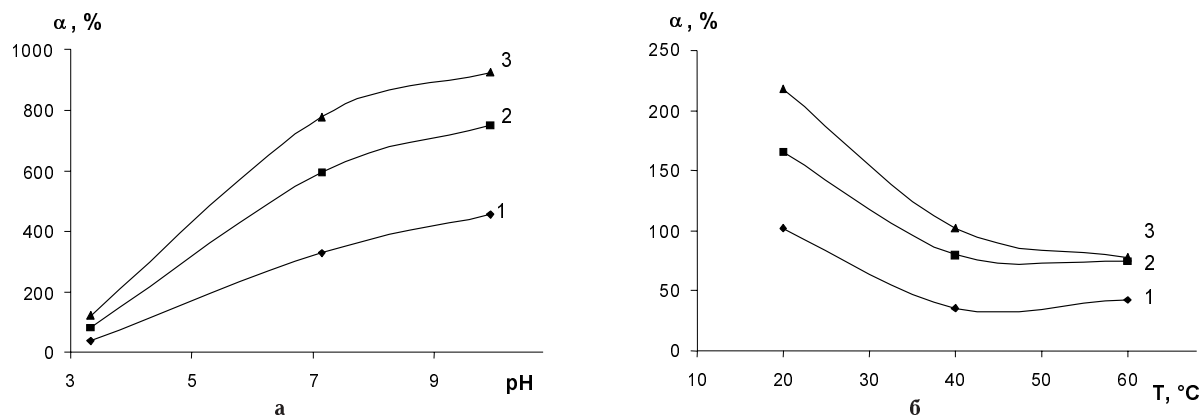


Рис. 3. Набухание полу-ВПС ПУ/ПМАК в воде при различном рН раствора (а); равновесная степень набухания в зависимости от температуры (б): 1 – ПУ-4500/ПМАК; 2 – ПУ-6000/ПМАК; 3 – ПУ-10000/ПМАК

причиной такого уменьшения степени набухания полу-ВПС является наличие жесткоцепных макромолекул ПМАК и образование сильных межмолекулярных связей между компонентами полу-ВПС. Это и приводит к заметному уменьшению степени набухания, что проявляется как при изменении рН растворов, так и при варьировании температуры набухания.

Как видно из рис. 3,а и табл. 2, степень набухания полу-ВПС при низких значениях рН=3,2 невысокая, в то время как с увеличением величины рН до 9,7 наблюдается значительное повышение степени набухания. Это можно объяснить кооперативным конформационным переходом макромолекул ПМАК из плотного в более развернутый клубок при увеличении степени ионизации раствора, что обнаруживается в узком интервале рН. Очевидно, наличие пространственных ограничений, создаваемых сеткой ПУ, не препятствует этому процессу. Как можно видеть из приведенных данных, при этом сохраняется симбатная зависимость от M_c ПУ сеток, характерная для исходных ПУ. Это объясняется тем, что при кислых рН набухание полу-ВПС сдерживается комплексообразованием внутри сетки между ПМАК и ПЭГ. Комплекс устойчив в кислой среде и начинает распадаться при рН 6–7 [7]. Диссоциация комплекса усиливается по мере роста ионизации поликислоты, образующиеся при распаде комплекса отрицательно заряженные COO^- группы начинают отталкиваться, в результате чего значительно возрастает степень набухания (табл. 2). Следует отметить, что при рН=7,0 (значение, при котором начинает распадаться интерполимерный комплекс ПМАК×ПЭГ) степень набухания повышается, а время набухания уменьшается до 31 часа. Подобное взаимодействие поликарбоновых кислот с молекулами полиэтиленгликолей наблюдали многие авторы при изучении процесса набухания полиэлектролитных гидрогелей [7,9,10]. При полном распаде комплекса (рН=9,7) конформация молекул ПМАК изменяется на

более разрыхленную, что облегчает диффузию молекул воды в гидрогели и приводит к значительному увеличению степени набухания полу-ВПС. Время достижения равновесного состояния независимо от M_c ПУ сетки сокращается до 24 ч (рис. 3,а, табл. 2).

При исследовании влияния температуры на процесс набухания полу-ВПС ПУ/ПМАК обнаружено, что степень набухания с повышением температуры резко уменьшается, однако сохраняется симбатная закономерность с увеличением M_c ПУ сеток при трех исследуемых температурах (рис. 3,б, табл. 3). Так, для ПУ-10000/ПМАК при 20^oC набухание составляет 218%, а при 60^oC степень набухания понижается до 78%. Вероятно, при данных условиях ПМАК находится в состоянии интерполимерного комплекса с ПЭГ, как уже упоминалось выше. Из приведенных данных следует, что комплексообразование между ПМАК и ПЭГ прогрессирует с увеличением температуры, что сопровождается контракцией геля. Подобный эффект наблюдали авторы [8] при исследовании поведения геля ПМАК в водном растворе ПЭГ. Несмотря на значительные различия между M_c сеток, содержание ПМАК в ВПС на основе ПУ-6000 и ПУ-10000 отличается незначительно (табл. 1). Вероятно, поэтому наблюдаются небольшие отличия степени набухания этих полу-ВПС при 60^oC – в условиях, когда взаимодействия полярных групп макромолекул проявляются наиболее сильно. Время набухания при этом практически не изменяется с повышением температуры и составляет 22–24 ч во всех случаях (табл. 3).

Кроме параметров набухания, зависящих от различных внешних факторов, важной характеристикой является также состояние воды в гидрогелевой матрице.

Известно, что в набухшем гидрогеле вода находится в трех состояниях [12–14]: I тип воды – это свободная вода, которая не образует водородных связей с молекулами полимера. Такой тип воды плавится при температуре 0±3^oC, что

сравнимо со свойствами обычной воды в собственной массе. II тип воды — промежуточно-связанная замерзающая вода, ее также называют межфазной. Такая вода участвует в слабых межмолекулярных взаимодействиях с полярными группами полимера и плавится при температурах ниже 0°C. Оба этих типа воды можно определить по величине пика плавления на кривых ДСК. III тип воды — связанная незамерзающая вода, такая вода не имеет фазового перехода, который бы фиксировался ДСК, поскольку она связана сильными межмолекулярными связями с полярными группами полимера. Этот тип воды можно определить лишь по разности между общим содержанием воды и содержанием замерзающей воды (свободной и промежуточно-связанной).

Исследования состояния сорбированной гидрогелями воды показали более низкое содержание воды в полу-ВПС ПУ/ПМАК по сравнению с соответствующими ПУ сетками (табл. 4), что связано с особенностью ПМАК образовывать межмолекулярный комплекс с молекулами ПЭГ, в результате уменьшается степень набухания и, соответственно, содержание воды в гидрогелях. С увеличением M_c ПУ сетки повышается содержание общего количества воды (EWC) от 81,7 до 90,2% для ПУ и от 50,5 до 68,5% для полу-ВПС на их основе. Из данных табл. 4 следует, что содержание свободной воды (W_f) для ПУ сеток увеличивается от 71,3 до 86,3% в зависимости от M_c , в то время, как для полу-ВПС содержание последней значительно уменьшается, но сохраняется закономерность в ряду ПУ-4500 < ПУ-6000 < ПУ-10000. ПУ гидрогели кроме свободной воды содержат промежуточно-связанную замерзающую воду (W_{fb}), характеризующуюся невысоким пиком плавления ниже 0°C, доля которой составляет 1,6–2,1% (рис. 4, кривая 1). Однако в образцах гидрогелей полу-ВПС отсутствует данный тип воды, как можно видеть на кривых ДСК (рис. 4, кривая 2).

Таблица 4

Состояние сорбированной воды гидрогелями исходных ПУ и полу-ВПС на их основе

Образец	EWC, %	W_f , %	W_{fb} , %	W_b , %
ПУ-4500	81,7	71,3	1,9	8,5
ПУ-6000	87,4	74,9	2,1	10,4
ПУ-10000	90,2	86,3	1,6	2,3
ПУ-4500/ПМАК	50,5	16,1	—	34,4
ПУ-6000/ПМАК	62,2	16,4	—	45,8
ПУ-10000/ПМАК	68,5	19,5	—	49,0

С увеличением M_c содержание связанной незамерзающей воды (W_b) в гидрогелях полу-ВПС увеличивается (табл. 4) и значительно выше, чем в чистых ПУ гелях. Причем для полу-ВПС содержание связанной незамерзающей воды выше, чем воды в свободном состоянии (табл. 4), что

является подтверждением образования сильных межмолекулярных связей интерполимерного комплекса, образованного ПМАК и ПЭГ в процессе набухания.

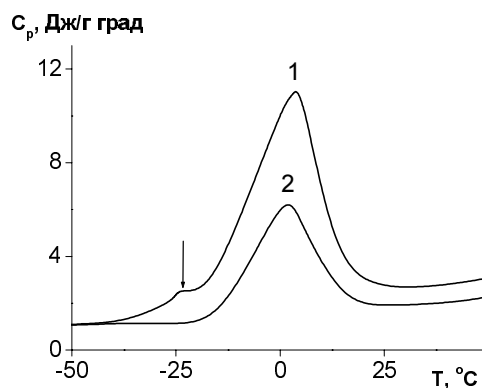


Рис. 4. ДСК термограммы гидрогелей: 1 — исходного ПУ-10000; 2 — полу-ВПС на основе ПУ-10000

Обобщая полученные результаты, приходим к выводу, что наличие жесткоцепного линейного полимера в составе гидрофильных полу-ВПС кардинально изменяет структуру данных систем, что в свою очередь в значительной степени влияет на поведение исследованных полу-ВПС в воде по сравнению с исходными полиуретанами. В силу того, что полиметакриловая кислота является полиэлектролитом, значительное влияние на параметры набухания оказывает рН среды и температура набухания. Исследование влияния температуры на степень набухания полу-ВПС показало, что с увеличением температуры набухания образование интерполимерного комплекса между ПМАК и ПЭГ прогрессирует, что приводит к коллапсу геля полу-ВПС и, соответственно, уменьшению степени набухания. Подобный эффект наблюдается при низких значениях рН буферного раствора. Следует также отметить, что для всех полу-ВПС степень набухания значительно меньше, чем для исходных сеток, что объясняется образованием сильных физических связей с макромолекулами ПМАК. Это вносит дополнительный вклад в плотность сетки, за счет чего может уменьшаться степень набухания. Количество связанной воды в гидрогелях полу-ВПС значительно больше, чем в исходных ПУ, что подтверждает участие связанной воды в комплексообразовании между макромолекулами ПМАК и ПЭГ. Показано, что с увеличением внутрисеточного пространства наблюдается симбатная зависимость степени набухания полу-ВПС от M_c в буферных растворах с различным рН и в дистиллированной воде при уменьшении температуры. Аналогичная закономерность характерна и для параметров водопоглощения (EWC, W_f и W_b) гидрогелей полу-ВПС на основе ПМАК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Synthesis of N-hydroxymethyl acrylamide with β -methyl hydrogen itaconate and itaconic acid hydrogels: effects of the pH, composition, and ionic strength on the swelling behavior* / Jeria-Orell M., Pizarro G. del C., Marambio O.G., Huerta M., Geckeler K.E. // *J. of Appl. Polym. Science.* – 2006. – Vol.100. – P.1735-1741.
2. *A study on polyurethane/acrylate crosslinked gel polymer electrolytes* / H. Xiaobin, R. Tianbin, Z. Xian, T. Xiaozhen // *Polymer International.* – 2003. – Vol.52. – № 8. – P.1294-1299.
3. *Wang L.F., Wang J.M., Chiang Y.L.* Insolubilization of sodium chondroitin sulfate by forming a semi-interpenetrating polymer network with acrylic acid: a potential carrier for colon-specific drug delivery // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2002. – Vol.85. – P.114-122.
4. *Interpenetrating Polymer Networks Based on Poly (acrylic acid) and Gelatin. I: Swelling and Thermal Behavior* / K. Burugapalli, D. Bhatia, V. Koul, V. Choudhary // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. – № 82. – P.217-227.
5. *Hydrogel-Like Elastic Membrane Consisting of Semi-Interpenetrating Polymer Networks Based on a Phosphorylcholine Polymer and a Segmented Polyurethane* / Y. Iwasaki, K. Shimakata, N. Morimoto, K. Kurita // *J. Polym. Sci. Part A: Pol.Chem.* – 2003. – № 41. – P.68-75.
6. *pH/Temperature-Responsive Semi-IPN Hydrogels Composed of Alginate and Poly(N-isopropylacrylamide)* / H.K. Ju, S.J. Kim, S.Y. Kim, Y.M. Lee // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2002. – № 83. – P.1128-1139.
7. *Гидрогели на основе полиакриловой кислоты и изофорондиизоцианата* / Досева В.Н., Шенков С.Д., Брычков Хр.И., Барановский В.Ю., Димитров М.В., Ламбов Н.Г. // *Высокомолек. Соед. Б.* – 2002. – Т.44. – № 8. – С.1444-1449.
8. *Карибьянц Н.С., Филиппова О.Е., Стародубцев С.Г.* Конформационные переходы в интерполимерных комплексах геля полиметакриловой кислоты – полиэтиленгликоль // *Высокомолек. соед. Сер. Б.* – 1995. – Т.37. – № 8. – С.1386-1391.
9. *Philippova O.E., Karibyants N.S., Starodubtsev S.G.* Conformational changes of hydrogels of poly(methacrylic acid) induced by interaction with poly(ethylene glycol) // *Macromolecules.* – 1994. – Vol.27. – № 9. – P.2398-2401.
10. *Osada Y., Sato M.* Conversion of chemical into mechanical energy by contractile polymers performed by polymer complexation // *Polymer.* – 1980. – Vol.21. – № 9. – P.1057-1061.
11. *Алексеева Т.Т., Сорочинская Л.А.* Влияние пространственных ограничений на кинетику образования полиметакриловой кислоты в составе полу-ВПС // *Полимерный журнал.* – 2007. – № 2. – С.122-126.
12. *Synthesis, properties, and permeation of solutes through hydrogels based on poly(ethylene glycol)-co-poly(lactones) diacrylate macromers and chitosan* / Cho S.M., Kim S.Y., Lee Y.M., Sung Y.K., Cho C.S. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1999. – Vol.73. – P.2151-2158.
13. *Swelling characterizations of chitosane and polyacrylonitrile semi-interpenetrating polymer network hydrogels* / S.J. Kim, S.R. Shin, Y.M. Lee, S.I. Kim // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2003. – Vol.87. – P.2011–2015.
14. *Water behavior of poly(vinyl alcohol)/poly(vinylpyrrolidone) interpenetrating polymer network hydrogels* / Kim S.J., Park S.J., An K.H., Kim N.G., Kim S.I. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2003. – Vol.87. – P.24-27.
15. *Нестеров А.Е.* Справочник по физической химии полимеров. – К.: Наук. думка, 1984. – 375 с.

Поступила в редакцию 16.10.2007