

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Банзырев, И. М. Щербакова, М. И. Черкашин, И. Д. Калихман, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1762.
2. М. Г. Чаусер, Ю. М. Родионов, М. И. Черкашин, Докл. АН СССР, 230, 1120, 1976.
3. M. G. Chauser, Yu. M. Rodionov, M. I. Cherkashin, J. Macromolec. Sci., A11, 1113, 1977.
4. А. И. Кузнецов, С. Д. Колесникова, А. А. Брикенштейн, Высокомолек. соед. A17, 1327, 1975.
5. T. Provder, M. T. Jackson, 6th International Seminar on Gel Permeation Chromatography, Miami Beach, 1968, p. 181.
6. П. С. Шантарович, И. А. Шляпникова, Высокомолек. соед., 3, 363, 1961.
7. Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972, стр. 23.

УДК 541.64:543.422.27

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ СПИНОВОГО ЗОНДА В ГИДРОГЕЛЯХ СПИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

*Стародубцев С. Г., Георгиева В. Р., Павлова Н. Р.,
Кабанов В. А.*

Гидрогели спицких синтетических гидрофильных полимеров находят все более широкое практическое применение в качестве материалов для эндопротезирования, контактных линз, полупроницаемых мембран для гемодиализа, носителей иммобилизованных ферментов и т. д. В настоящее время наибольшее распространение получили гели на основе монометакрилата этиленгликоля (МЭГ) [1] и композиции из сополимеров МЭГ с более гидрофильными мономерами: N-винилпирролидоном (ВП), метакриловой кислотой и др.

В ряде случаев первостепенное значение для практических применений приобретает проницаемость подобных гелей для различных низкомолекулярных соединений. В частности, одним из параметров, определяющих пригодность контактных линз для постоянного ношения, является их проницаемость для кислорода воздуха [2]. В связи с этим значительный теоретический и практический интерес представляет количественная оценка влияния химической природы гидрогеля, степени его спшивания и содержания в нем воды на молекулярную подвижность растворенных в геле низкомолекулярных соединений.

Результаты ранее проведенных исследований показали, что коэффициенты поступательной диффузии растворенных в геле веществ возрастают при увеличении степени гидратации и размеров пор образца [3, 4]. Увеличение концентрации спицующего агента в геле в пределах от 0,02 до 3% приводит лишь к незначительному уменьшению коэффициентов поступательной диффузии низкомолекулярных соединений [3]. В то же время в литературе отсутствуют данные, позволяющие судить о влиянии химической природы гидрогелей на молекулярную подвижность их низкомолекулярных компонентов.

Для решения поставленной задачи в данной работе был применен метод спинового зонда, интенсивно развивающийся в последние годы для исследования полимеров (особенно в работах советских авторов) [5]. В качестве спинового зонда использован гидрофильный иминоксильный стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил, из спектров ЭПР которого рассчитывались времена корреляции и коэффициент вращательной диффузии. Интенсивность вращательных движений молекул спинового зонда характеризует микровязкость среды в окрестности радикала

и, следовательно, подвижность молекул низкомолекулярных веществ в среде геля.

В качестве объектов исследования были выбраны бинарные спищие сополимеры ВП с метакриловыми мономерами: метилметакрилатом (ММА), метилдиэтиленгликольметакрилатом (МДЭМ) и МЭГ. В качестве спишающего мономера использовали диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ). Звенья метакриловых мономеров характеризуются различной гидрофильностью, которая увеличивается в ряду MMA — МДЭМ — МЭГ, и различной способностью к образованию водородных связей: звенья MMA и МДЭМ — акцепторы, а МЭГ — доноры и акцепторы водородной связи. Вариация природы сомономера и количества вводимого ДМЭГ позволяют в широких пределах изменять состав гидрогелей и содержание в них воды, получать оптически прозрачные и опалесцирующие гели.

Сополимеры ВП с MMA, МЭГ и МДЭМ были получены сополимеризацией в масле свежеперегнанных мономеров в запаянных стеклянных ампулах под аргоном [6] под действием γ -излучения (^{60}Co , 2,5 Mrad, 4 час), как это описано в патенте [6]. Степень конверсии, определяемая по количеству примесей, вымываемых из полученных полимеров в воде, составляет 97–98%. Содержание ДМЭГ в исходном МЭГ составляло 0,25%. Полученные твердые прозрачные блоки бледно-желтого цвета разрезали алмазным кругом на диски толщиной 3–4 мм и помещали в дистиллированную воду. После набухания до постоянного веса они выдерживались дополнительно 3–5 суток в воде при комнатной температуре. Далее из них вырезались образцы для ЭПР размером $0,7 \times 0,7 \times 7$ мм, которые высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 40° в течение 5 час. Полученные стержни выдерживали 3–5 суток в растворе радикала с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ M при 20° и запаивали в ампулы для ЭПР. Спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре ($22 \pm 1^\circ$). Из спектров рассчитывали время корреляции τ_c в секундах.

$$\tau_c = 6,6 \cdot 10^{10} \Delta H_{+1} \left(\sqrt{\frac{I(+1)}{I(-1)}} - 1 \right)$$

и параметр ε , характеризующий степень анизотропии вращательного движения метки [5]

$$\varepsilon = [T_2^{-1}(1) - T_2^{-1}(0)] / [T_2^{-1}(-1) - T_2^{-1}(0)]$$

Равновесную весовую долю воды в гидрогелях α определяли гравиметрически.

На рис. 1 приведена зависимость величины α , измеренной при комнатной температуре, от состава * сополимеров ВП с MMA и МЭГ, отличающихся содержанием ДМЭГ. При одинаковом содержании спишивок сополимеры более гидрофобного MMA меньше набухают в воде, чем сополимеры МЭГ, особенно при высокой концентрации MMA. Кроме того, гели, содержащие МЭГ и МДЭМ, были оптически прозрачны, а содержащие 60% MMA — мутные (остальные образцы с MMA слабо опалесцировали). Поскольку реакционные способности MMA и ВП в радикальной сополимеризации существенно различаются ($r_1=4,7$; $r_2=0,005$ соответственно [7]), образующаяся при полимеризации макромолекулярная метка композиционно неоднородна и содержит участки с высокой концентрацией гидрофобных метилметакрилатных звеньев. При набухании геля, по-видимому, осуществляется частичная ассоциация звеньев MMA таких участков и происходит образование достаточно крупных кластеров, рассеивающих свет.

Увеличение числа спишивок в сополимерах приводит к значительному уменьшению степени набухания. Особенно большие различия в содержании воды при изменении концентрации спишающего агента в геле наблюдаются для гидрофильных полимеров с высоким содержанием ВП. Как следует из данных, приведенных на рис. 1, варьирование концентрации

* Здесь и далее приводятся составы исходных мономерных смесей, которые с учетом высокой степени конверсии при полимеризации (97–98%) должны быть близки истинным составам сополимеров.

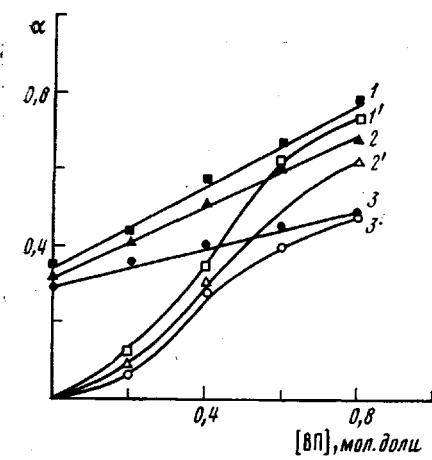


Рис. 1

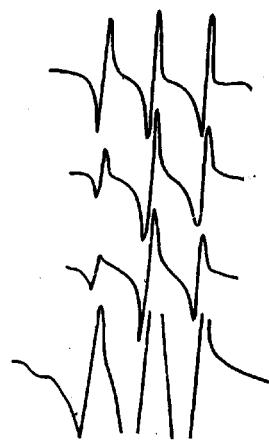


Рис. 2

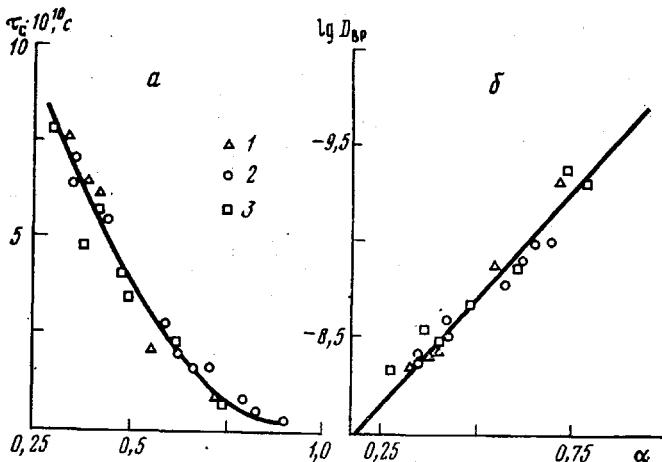


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость равновесного весового содержания воды α от содержания ВП в сополимерах с МЭГ (1–3) и ММА (1'–3')

Содержание ДМЭГ, вес.%: 0,4 (1, 1'), 1,5 (2, 2') и 4,8 (3, 3'); $T=22\pm 2^\circ$

Рис. 2. Спектры ЭПР 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксила в гидрогелях сополимеров ВП:

1 — ВП — 79,8; МЭГ — 19,8 и ДМЭГ — 0,4%; $\alpha=0,79$; 2 — ВП — 57,1; ММА — 38,1 и ДМЭГ — 4,8%; $\alpha=0,41$; 3 — ВП — 38,1, ММА — 57,1 и ДМЭГ — 4,8%; $\alpha=0,28$; 4 — увеличенное изображение спектра 3

Рис. 3. Зависимость времени корреляции τ_c (а) и $\lg D_{bp}$ (б) от содержания воды в растворах поли-N-винилпирролидона (1) и в сплошных гидрогелях ВП с содержанием ДМЭГ 0,4 (2) и 4,8% (3); $T=22\pm 1^\circ$

ДМЭГ в реакционной системе позволяет синтезировать гели с одинаковым равновесным содержанием воды, несмотря на существенное различие в химическом составе макромолекулярной сетки.

На рис. 2 приведены спектры ЭПР парамагнитного зонда в гидрогелях, отличающихся составом и содержанием воды, снятые при комнатной температуре. Видно, что вращательная подвижность зонда в исследованных гелях в области относительно невысоких степеней набухания (30–70%) затруднена, причем увеличение весовой доли полимера в образцах (уменьшение степени набухания) приводит к уменьшению вращательной подвижности иминоксильного радикала. Это выражается в уширении линий

с $t = -1$. Времена корреляции радикала в гелях лежат в области 0,1–0,8 нсек. Это соответствует временам корреляции, определенным в работе [8] для иминоксильных радикалов, химически пришитых к макромолекулам поли-4-винилпиридина, которые образовывали осадки в водно-этанольной смеси ($\tau_c = 0,2\text{--}0,7$ нсек в зависимости от состава смеси). Спектр радикала в образце с $\alpha = 28\%$ (57% MMA) обладает более сложной структурой. В этом случае проявляются дополнительные уширенные линии (рис. 2, нижняя кривая). Последний результат, по-видимому, означает, что наряду с сравнительно быстро вращающимися радикалами в этом образце присутствует значительная доля заторможенных радикалов, для которых $\tau_c \geq 10^{-8}$ сек. Поскольку, как указывалось выше, структура данного геля является неоднородной, наличие в образце сильно заторможенных радикалов может быть объяснено тем, что дифильный 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил сорбируется на границе малогидратированных областей геля с повышенной локальной концентрацией гидрофобных звеньев MMA. В спектрах ЭПР остальных образцов подвижность меток также может различаться и они могут являться суперпозицией спектров радикалов с различающейся подвижностью, однако в них нельзя выделить сигналы от двух групп радикалов.

На рис. 3, а представлена зависимость времени корреляции зонда в гидрогелях различного химического состава от содержания в них воды. Аналогичные данные приведены также для растворов поливинилпирролидона ($M=40\,000$). Видно, что при заданном содержании воды в образцах вариация химической структуры гидрогелей и наличие в них до 5% химических спивок не оказывают заметного влияния на вращательную подвижность молекул спинового зонда. Кроме того, оказалось, что параметр анизотропии вращения радикала практически также не зависит от указанных изменений в строении гелей.

Зная величины времен корреляции зонда τ_c , легко рассчитать коэффициенты вращательной диффузии радикала D_{bp} в гелях [5]. Из рис. 3, б видно, что зависимость D_{bp} от α спрямляется в координатах $\lg D_{bp} - \alpha$. Таким образом, из приведенных данных следует, что увеличение содержания воды в исследуемых полимерах приводит к экспоненциальному возрастанию коэффициента вращательной диффузии молекул спинового зонда.

Полученные в настоящей работе результаты по изучению вращательной подвижности зонда были сопоставлены с результатами работы [2], в которой исследовалась проницаемость гидрогелей спищих сополимеров ВП с МЭГ и некоторыми другими мономерами для растворенного в воде кислорода. Оказалось, что коэффициент проницаемости P_d , так же как и величина D_{bp} радикала, не зависит от природы геля, а определяется содержанием воды в образцах, причем наблюдается экспоненциальный рост величины P_d при увеличении α . Кроме того, значения тангенсов углов наклона прямых $\lg P_d(\alpha)$ и $\lg D_{bp}(\alpha)$ оказываются практически одинаковыми ($1,9 \pm 0,1$ и $2,2 \pm 0,1$ * соответственно).

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают, что интенсивность вращательных движений молекул зонда в изученных гидрогелях практически не зависит от химического строения полимерной основы геля, а определяется содержанием воды в образцах. Обнаружено также экспоненциальное возрастание коэффициента вращательной диффузии зонда с ростом содержания воды и тесная корреляция в изменении величины коэффициента вращательной диффузии зонда в гелях и коэффициента кислородной проницаемости гелей.

Авторы выражают благодарность В. Б. Голубеву за помощь при постановке экспериментов и обсуждение результатов данной работы.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3 X 1978

* Рассчитано по результатам, приведенным в работе [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Wichterle, D. Lim, Nature, 165, 73, 1960.
2. O. Ng. Chiong, B. J. Tighe, Brit. Polymer J., 8, 118, 1976.
3. P. Spacec, M. Kubin, J. Polymer Sci., C 16, 705, 1967.
4. S. Rosenbaum, H. I. Mahon, O. Cotton, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2041, 1967.
5. А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 31.
6. Англ. Пат. 1439132, 1976.
7. I. F. Borc, L. E. Cileman, J. Polymer Sci., 25, 19, 1957.
8. А. И. Кокорин, Ю. Э. Кирш, К. И. Замараев, В. А. Кабанов, Докл. АН ССР, 208, 1391, 1973.

УДК 541.64:539.3

СВЯЗЬ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ С ХИМИЧЕСКИМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА ПРИ ПИРОЛИЗЕ

Толкес А. М., Керч Г. М., Карлсоне Г. А., Ирген Л. А.

Пиролиз ПАН-волокна сопровождается либо его усадкой, если нагревание волокна проводить в свободном состоянии [1], либо ростом внутренних напряжений, если нагревать волокно в фиксированном состоянии [2, 3]. Эти явления обусловлены реакциями термического превращения

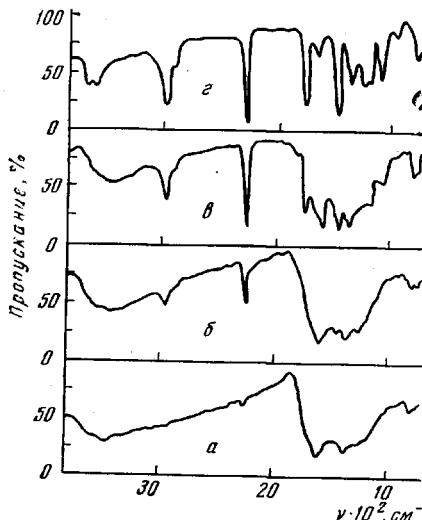


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры исходного (а) и термообработанного при 230° в течение 60 (б), 180 (в) и 390 мин (г) ПАН-волокна

Рис. 2. Характерные области изменения внутренних напряжений при термообработке ПАН-волокна (230°)

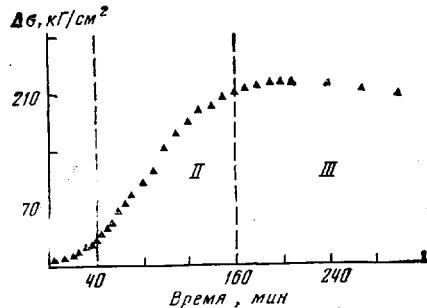


Рис. 2

ПАН. Установлено, что при температурах до 300° доминирующими являются реакции циклизации нитрильных групп с образованием участков цепи с сопряженными двойными углерод-азотными связями, реакции между звеньями соседних молекулярных цепей с образованием валентных связей между ними, частичное дегидрирование, приводящее к образованию в некоторых участках основной цепи полимера сопряженных углерод-углеродных связей [4]. Кроме того, в атмосфере воздуха происходит окисление ПАН с образованием кислородсодержащих функциональных групп [5, 6].

В настоящей работе предпринята попытка определить, какие реакции являются ответственными за возникновение внутренних напряжений в разных временных интервалах термообработки волокна в изотермическом режиме в воздушной среде.