

УДК 541.64 : 543.422.27

**ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ СПИНОВОГО ЗОНДА
В ГЕЛЯХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

*Стародубцев С. Г., Бойко О. К., Павлова Н. Р.,
Кабанов В. А.*

Изучено влияние гибкости полимерной цепи на вращательную подвижность молекул спиральных зондов в гидрогелях и водных растворах полимеров. Показано, что в растворах полиэтиленгликоля вращение зондов осуществляется быстрее, чем в растворах и гелях виниловых полимеров и сополимеров, что обусловлено проявлением дополнительного механизма вращения зонда в растворах полиэтиленгликоля, включающего одновременное перемещение молекул растворителя, зонда и сегментов полиэтиленгликоля. В растворах и гидрогелях виниловых полимеров времена релаксации, соответствующие мелкомасштабным движениям макромолекул, существенно превышают времена корреляции зонда, и вращательное движение последних можно рассматривать как движение в неподвижных по отношению к зонду «порах».

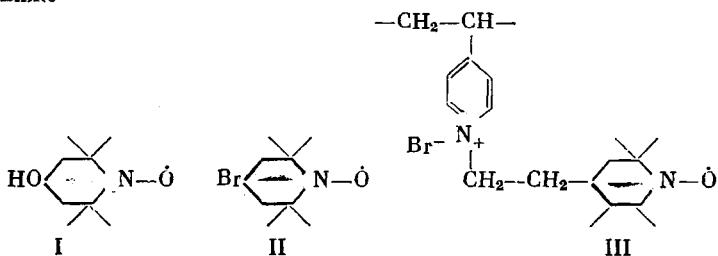
Гидрогели спиральных синтетических полимеров находят все более широкое применение в качестве материалов для эндопротезирования [1], контактных линз [2], мембран, носителей иммобилизованных ферментов [3] и т. д. В настоящее время наибольшее распространение получили гели на основе гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) [4], сополимеров N-винилпирролидона (ВП) [5] и некоторых других соединений.

Во многих случаях первостепенное значение для практических целей приобретает проницаемость подобных гелей для различных веществ. В частности, одним из параметров, определяющим пригодность контактных линз для продолжительного ношения, является их проницаемость для кислорода воздуха [6–8]. В связи с этим значительный интерес представляет изучение влияния химической природы геля, степени его спивания, содержания воды, структуры геля на интенсивность молекулярных движений растворенных в геле соединений различной природы.

Цель данной работы — сравнительная оценка вращательной подвижности молекул-зондов в гидрогелях сополимеров ВП с метакриловыми эфирами с различной концентрацией спивающего агента.

В качестве объектов исследования были выбраны сополимеры ВП с ГЭМА, метилметакрилатом (ММА), метилдиэтиленгликольметакрилатом (МДЭМ), поли-4-винилпиридином (П-4-ВП), кватернизованный бромуксусной кислотой и нейтрализованный бикарбонатом натрия (ПБУК); спин-меченный П-4-ВП, кватернизованный бромистым этилом (ПБЭ); гомополимеры ПВП и полиэтиленгликоль (ПЭГ).

Молекулярная масса ПЭГ составляла 15 000, ПВП — 11 000, П-4-ВП — 42 000. Синтез ПБУК описан в работе [9]. Методика получения ПБЭ приведена в работе [10]. Степень кватернизации ПБУК составляла 60%, а ПБЭ — 35%. Синтез спиральных диметакрилатом этиленгликоля сополимеров ВП с метакриловыми эфирами описан в работе [11]. Состав сополимеров и равновесное содержание в них воды приведены в таблице. Время корреляции зондов рассчитывали как в работе [11] для стабильных радикалов I и II. Структура радикалов и спин-меченого фрагмента П-4-ВП (III) приведена ниже



Состав синтезированных гидрогелей и их равновесное влагосодержание

Химический состав	Содержание метакрилового эфира в сополимере, вес. %	Содержание диметакрилата этиленгликоля в сополимере, вес. %	Содержание воды в геле, вес. %
ГЭМА-ВП	99,6	0,4	37
	80,0	0,4	45
	60,0	0,4	58
	40,0	0,4	66
	20,0	0,4	79
МДЭМ-ВП	80,0	0,4	42
	60,0	0,4	70
	40,0	0,4	83
	20,0	0,4	90
	80,0	5,0	37
	60,0	5,0	47
	40,0	5,0	61
	20,0	5,0	74
ММА-ВП	60,0	0,4	34
	40,0	0,4	62
	60,0	4,5	29
	40,0	4,5	41
	20,0	4,5	49

На рис. 1 показана зависимость времени корреляции зонда I от содержания воды и ДМСО в гелях сополимеров ВП с метакриловыми эфирами. Видно, что вращательная подвижность зонда резко возрастает при увеличении концентрации растворителя в образцах. Аналогичное возрастание коэффициентов поступательной диффузии низкомолекулярных соединений и коэффициентов проницаемости гидрогелей с ростом степени набухания неоднократно отмечалось в литературе [8, 12, 13]. В частности, было установлено, что коэффициенты поступательной диффузии аминокислот и глюкозы в набухших сетчатых полимерных материалах, используемых в производстве контактных линз, увеличиваются с ростом влагосодержания [13].

Зависимость времени корреляции зонда от содержания растворителей экспоненциальна (рис. 1, б). В соответствии с теорией абсолютных скоростей химических реакций [14]

$$1/\tau_c = 6D_{\text{вр}} = kT/h \cdot e^{-\Delta G/kT},$$

где $D_{\text{вр}}$ — коэффициент вращательной диффузии зонда, k — константа Больцмана, h — постоянная Планка, T — абсолютная температура, R — газовая постоянная, ΔG — свободная энергия активации процесса переориентации парамагнитной частицы. Следовательно, в исследованных областях концентрации полимеров свободная энергия активации вращательной диффузии линейно зависит от содержания растворителей.

При одинаковом содержании растворителей в гелях величина τ_c не зависит от концентрации спивающего агента диметакрилата этиленгликоля в интервале 0,2–5,0 %, что согласуется с данными [11]. В работе [12] было показано также, что увеличение длины спивающего агента и его концентрации в гелях ПГЭМА в интервале концентраций 0,02–3 % оказывает лишь слабое влияние на коэффициенты диффузии хлористого калия.

В отличие от прозрачных гидрогелей сополимеров ВП с ГЭМА и МДЭМ гидрогели сополимеров ВП–ММА слабо опалесцируют, причем опалесценция возрастает с увеличением содержания звеньев ММА в сополимерах. Несмотря на заметную микронеоднородность гидрогелей сополимеров ВП–ММА, средние значения τ_c зонда I в этих гелях в области содержания воды выше 35 % практически не отличаются от соответствующих значений τ_c зонда в гелях сополимеров ВП–МЭГ и ВП–МДЭМ (рис. 1, а). Однако как было показано ранее, при низких содержаниях

воды (29%) для сополимеров ВП с ММА отмечается усложнение формы спектров ЭПР зонда I [11]. В этом случае наблюдаются дополнительные уширенные линии, соответствующие большим временам корреляции зонда. Поскольку константы радикальной сополимеризации ММА и ВП резко различаются [15], в результате синтеза образуется сетка, состоящая из гидрофобных участков, обогащенных звеньями ММА, и гидрофильных областей, обогащенных звеньями ВП. В работе [16] предполагалось, что причиной мутности гидрогелей ВП — ММА может быть ассоциация гидрофобных участков полимерной сетки при набухании в воде. При определенных составах микrorасслаивание может приводить к образованию жесткого каркаса геля и к застекловыванию гидрогелей [16]. Можно

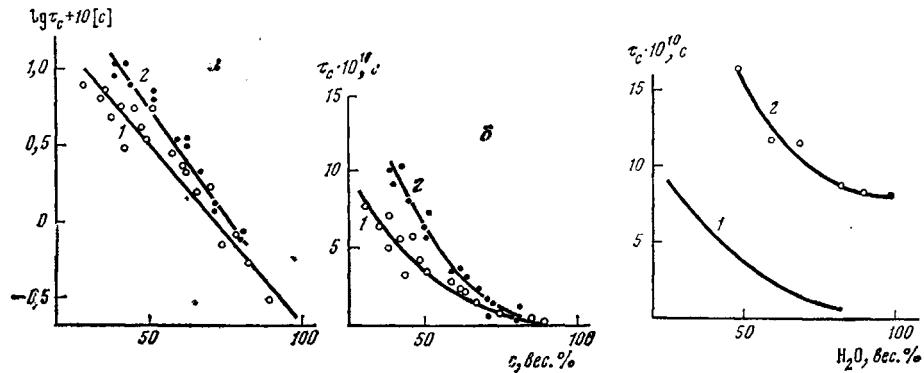


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость времени корреляции зонда I в гелях сополимеров ВП — ММА, ВП — ГЭМА и ВП — МЭДМ в обычных (а) и полулогарифмических координатах (б) от содержания воды (1) и ДМСО (2)

Рис. 2

Рис. 2. Сравнительная оценка времени корреляции спиновой метки III в водных растворах ПБЭ (1) и зонда I в гидрогелях и водных растворах ПВП (2)

предположить, что наличие заторможенных молекул зонда в таких концентрированных микронеоднородных системах обусловлено локализацией некоторых молекул-зондов в гидрофобных областях геля, обогащенных звеньями ММА.

Диффузия газов и паров в ненабухших полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии, связана с гибкостью макромолекул. В этом случае «свободный объем», т. е. флуктуации плотности перемещаются в объеме материала аналогично тому, как это имеет место в жидкостях [17]. В стеклообразных полимерах заторможенность сегментальной подвижности приводит к снижению скоростей диффузии и к проявлению ряда особенностей массопереноса низкомолекулярных веществ [18]. Сопоставление механических свойств гидрогелей, характеризующихся практически одинаковыми значениями степени набухания, показало, что значения модулей упругости сополимеров ВП — ММА намного выше, чем сополимеров ВП — ГЭМА и ВП — МДЭМ [19].

Вместе с тем из приведенных выше данных следует, что для ряда исследованных гелей время корреляции определяется только содержанием в них воды и при заданной степени набухания не зависит от химической природы и состава макромолекул, от размера боковых заместителей, от их способности образовывать водородные связи и от степени спшивания, определяемой количеством спивающего агента. Зависимость времени корреляции от содержания воды для всего семейства изученных гидрогелей описывается одной и той же кривой (рис. 1, а, кривая 1). Аналогичная зависимость наблюдается и для другого растворителя — ДМСО. Полученные результаты можно объяснить тем, что вращение зонда I в указанных системах осуществляется как движение в неподвижной по отношению к нему полимерной сетке, наполненной растворителем и слабо взаимодействующей с зондом. В этом случае вращательная подвижность зонда опре-

деляется лишь концентрацией полимера в системе и не зависит ни от подвижности сегментов макромолекул и боковых групп, ни от наличия в системе межмолекулярных химических связей.

В пользу этого предположения свидетельствуют данные о временах диэлектрической релаксации растворов широкого круга виниловых полимеров. Показано [20], что при концентрациях растворов менее 10%, времена релаксации лежат в области 2–6 нс и увеличиваются с ростом концентрации. Эти значения более чем на порядок превышают значения τ_c зондов. Оценка времен релаксации боковых групп виниловых полимеров в данной работе была проведена с помощью спиновой метки III, химически пришитой к П-4-ВП (рис. 2). Измеренные значения τ_c метки III оказываются в несколько раз выше, чем для свободно «плавающего» в наименее подвижном зонде I, хотя спиновая метка в данном случае отделена от основной цепи четырьмя одинарными связями, следовательно, влияние основной цепи на вращение метки ослаблено. Таким образом, времена релаксации, обусловленные мелкомасштабными движениями макромолекул виниловых полимеров, заметно превышают времена корреляции спинового зонда, что в самом деле позволяет рассматривать вращение последнего как движение в неподвижных порах. Можно ожидать, однако, что с увеличением размеров вращающейся частицы всегда можно перейти к частицам таких размеров, для которых вращение без одновременного перемещения сегментов полимерной сетки уже окажется невозможным. Следовательно, увеличение размера вращающейся частицы в конечном счете должно приводить к проявлению индивидуальной природы винилового полимера, выражаящемуся в ее влиянии на вращательную подвижность зонда. Последнее нуждается в экспериментальной проверке.

Приведенные данные о вращательной подвижности зонда в гидрогелях гомополимеров и сополимеров метакриловых эфиров хорошо коррелируют с результатами исследования кислородной проницаемости гидрогелей виниловых сополимеров [8]. В цитируемой работе отмечалось, что при одинаковом содержании воды химическое строение гелей не оказывало заметного влияния на величину коэффициента их кислородной проницаемости при содержании воды 30–80%. По-видимому, времена элементарных трансляционных перемещений при диффузии кислорода через гидрогели, так же как в случае вращения зонда, оказываются заметно ниже по сравнению с временами сегментальных движений полимерных цепей и боковых групп.

Поскольку в исследованных системах химические сшивки при небольших концентрациях не оказывают заметного влияния на вращательную подвижность зонда, дальнейшее изучение влияния природы полимера на вращательную подвижность зонда проводили в полимерных растворах. Как видно из рис. 3, а, время корреляции зонда I уменьшается при увеличении концентрации воды в растворах ПБУК, ПВП и ПЭГ. Зависимость времени корреляции от содержания воды, также как и в случае гидрогелей экспоненциальна (рис. 3, б). В растворах ионогенного ПБУК, несущего большое количество заряженных групп, время корреляции зонда I выше, чем в растворах незаряженных ПВП и ПЭГ (рис. 3). Этот результат может быть объяснен наличием сильного ион-дипольного взаимодействия между ионогенными группами политетиана и молекулами воды и зонда.

Из сопоставления результатов, приведенных на рис. 1 и 3, следует, что вращательная подвижность зонда I оказывается практически одинаковой в растворах ПВП и гидрогелях сополимеров ВП с метакриловыми эфирами, имеющими различную концентрацию сшивок. Электрофоретическая подвижность различных молекул-маркеров (красителей) в растворах ПВП и акриламидных гелях с низкой концентрацией сшивок также практически одинакова [21]. Эти данные указывают на отсутствие влияния крупномасштабных движений полимерных цепей как на вращательную, так и на поступательную диффузию низкомолекулярных веществ в концентрированных растворах полимеров.

Из данных, приведенных на рис. 3, видно, что времена корреляции

зонда I в растворах ПЭГ при заданном содержании воды оказываются заметно ниже, чем в растворах виниловых полимеров, причем с ростом концентрации полимера это различие увеличивается. Отмеченная относительно высокая подвижность зонда I в водных растворах ПЭГ не связана с особенностями взаимодействия полимер — зонд или с какими-либо особенностями конформационного состояния ПЭГ в водных растворах, поскольку в неводных системах, содержащих ПЭГ, времена корреляции зонда также намного ниже, чем в растворах ПВП (рис. 4). Повышение вращательной подвижности зондов I и II в растворах ПЭГ по сравнению с гелем и растворами виниловых полимеров, видимо, обусловлено существенно более высокой гибкостью полиэтиленоксидной цепи. По всей вероятности, в растворах ПЭГ за счет совместного перемещения его сегментов,

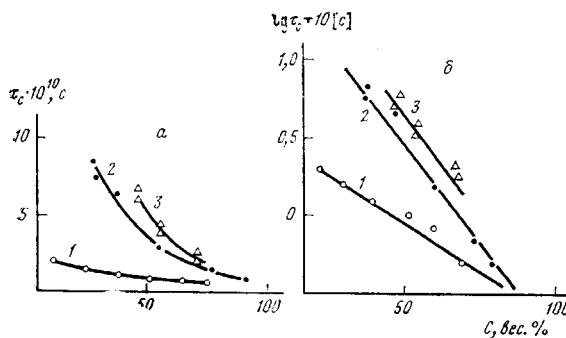


Рис. 3

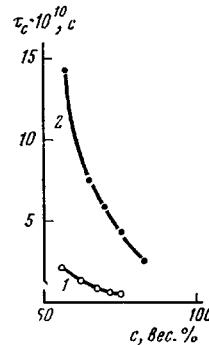


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость времени корреляции зонда I в обычных (a) и полулогарифмических координатах (б) в растворах полимеров ПЭГ (1), ПВП (2) и ПБУК (3) от содержания воды

Рис. 4. Зависимость времени корреляции зонда II в растворах ПЭГ (1) и ПВП (2) от содержания хлороформа

молекул растворителя и зонда, появляется дополнительная возможность переориентации зонда. Это подтверждается данными о временах диэлектрической релаксации в растворах ПЭГ [22], которые на полтора-два порядка ниже, по сравнению с растворами виниловых полимеров и совпадают по порядку величины с временами корреляции зондов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Použitit Polymerù v lécařství/Ed. Drobník G. Praha: Macro, 1977.
2. Tighe B. J. Brit. Polymer J., 1976, v. 8, № 3, p. 71.
3. Иммобилизованные ферменты/Под ред. Березина И. В. М.: Изд-во МГУ, 1976, т. I, с. 88.
4. Wichterle O. Pat. 829565 (Great Britain), 1960.
5. Siederman M. Pat. 792028 (USA), 1974.
6. Yashuda H. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, p. 2952.
7. Fatt I., Helen R. St. Amer. J. Optom., 1971, v. 48, p. 545.
8. Ng C. O., Tighe B. J. Brit. Polymer J., 1976, v. 8, № 4, p. 118.
9. Starodubtsev S. G., Kirsh Yu. E., Kabanov V. A. Европ. Polymer J., 1976, v. 10, p. 739.
10. Стародубцев С. Г., Кириш Ю. Э., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 10, с. 2260.
11. Стародубцев С. Г., Георгиева В. Р., Павлова Н. Р., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 166.
12. Spaček P., Kubin M. J. Polymer Sci. C, 1967, № 16, p. 705.
13. Gumpelmaier T. F., Schwach G. W. Ber. Österreichischen Studiengesellschaft für Atomenergie, 1974, SGAE, Ber. № 2228, S. 17.
14. Glassstone S., Laidler K. J., Eyring H. In: The Theory of Rate Processes. N. Y.—L.: Princeton Univ., 1941.
15. Bore I. F., Cileman L. E. J. Polymer Sci., 1957, v. 25, p. 19.
16. Стародубцев С. Г., Бойко О. К., Павлова Н. Р. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 67.
17. Membrane Separation Processes/Ed. by Meares. P. Amsterdam Neth., 1976, v. 2.
18. Васенин Р. М., Бабаевский П. Г., Чалых А. Е. Пласт. массы, 1977, т. 20, № 4, с. 8.

19. Стародубцев С. Г., Бойко О. К., Павлова Н. Р., Рябина В. Р. Коллоидн. ж., 1982, т. 44, № 2, с. 370.
20. Гоглиб Ю. Я. В кн.: Релаксационные явления в полимерах. Л.: Химия, 1974, с. 7.
21. Стародубцев С. Г., Бойко О. К., Павлова Н. Р. В кн.: Тез. докл. Советско-Французского симп. «Проблемы создания и применения аппаратуры для массового исследования зрения и средств коррекции». М.: Медицина, 1980, с. 36.
22. Stockmayer W. H. Pure Appl. Chem., 1967, v. 15, p. 539.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
16.V.1983

ROTATIONAL MOBILITY OF SPIN PROBE IN GELS
OF SYNTHETIC POLYMERS

*Starodubtsev S. G., Boiko O. K., Pavlova N. R.,
Kabanov V. A.*

Summary

Influence of flexibility of a polymer chain on rotational mobility of molecules of spin probes in hydrogels and aqueous solutions of polymers has been studied. The rotation of probes in polyethylene glycol solutions is shown to proceed faster, than in solutions and gels of vinyl polymers and copolymers. This result is related with existence of additional mechanism of rotation of probes in polyethylene glycol solutions including the simultaneous transference of solvent and probes molecules and polyethylene glycol segments. In solutions and hydrogels of vinyl polymers relaxation times corresponding to small-scale motions of macromolecules are essentially more, than correlation times of the probe, and rotational motion of probes can be presented as motion in immovable «pores».