

**СЕГМЕНТАЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ  
В РАСТВОРАХ И ГЕЛЯХ ПОЛИАКРИЛАМИДА**

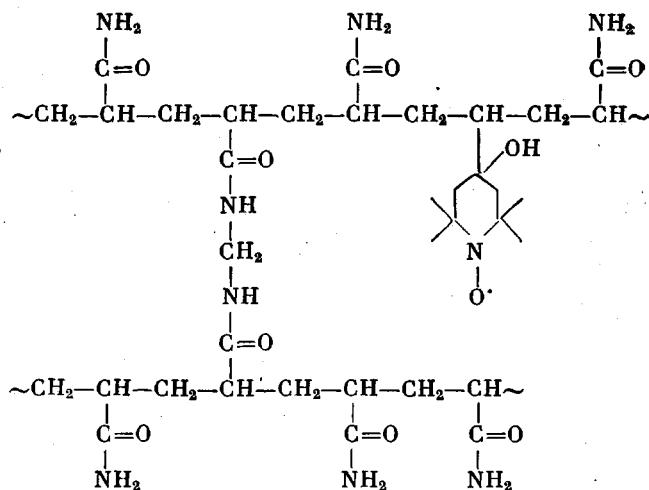
*Александрова Т. А., Вассерман А. М., Стародубцев С. Г.,  
Павлова Н. Р.*

Характеристические времена вращения сегментов макромолекул в растворах, определенные методом спиновых меток, зависят от структуры и гибкости полимерной цепи, качества растворителя, температуры и других факторов [1–5]. При химическом сшивании полимерных цепей в растворах и образовании сетки следует ожидать, по-видимому, не только изменения физико-химических свойств системы (переход раствор — гель), но также изменения подвижности полимерных цепей между узлами сетки. Цель данной работы — сравнить сегментальную подвижность линейного неспицкого полимера с его подвижностью в трехмерной сетке, образованной химическими связями, и оценить влияние на сегментальную подвижность макромолекул густоты сшивания и условий синтеза геля.

В качестве объекта исследования взят полиакриламид (ПАА) и его гели, синтезированные при разных концентрациях мономера в исходной полимеризующейся смеси. Методика определения молекулярной подвижности (характеристических времен вращения сегментов) аналогична использованной ранее [1–5].

Спин-меченные ПАА получали сополимеризацией акриламида (АА) (0,2 г) с 2,2,6,6-тетраметил-4-окси-4-винилпиперидином (СМ) (0,0514 г) в присутствии персульфата аммония (ПС) (0,0064 г) и тетраметилэтilenдамина (ТМЭДА) (0,006 мл) в воде (10 мл). Полимеризацию проводили в инертной атмосфере в течение 6 ч при 25°. Методика окисления пиперидиновых групп в полимерах дана в работе [3]. ММ полимера, определенная из характеристической вязкости в ДМФА при 25° по формуле  $[\eta] = 6,31 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0.8}$  [6], равна  $3,3 \cdot 10^5$ .

Гели синтезировали в тех же условиях, что и ПАА; спин-меченные гели имеют следующее строение:



Состав полимеризующихся систем при синтезе гелей представлен в табл. 1. Равновесная степень набухания гелей I–IV в воде составляла 92–97 вес.%; степень набухания каждого из гелей в растворах сахарозы отличалась от степени набухания в воде не более чем на 2 вес.%. Вязкость растворителя  $\eta$  изменяли в широких пределах, добавляя к воде от 20 до 70 вес.% сахарозы. Измерения подвижности всех систем проведены при концентрации полимера в растворе (или в геле) 8 вес.%. Полученные полимеры содержат очень небольшое количество СМ — 1 метка на 200–300 звеньев полимерной цепи (определенено по спектрам ЭПР).

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре ERS-220 X-диапазона с частотой модуляции 100 кГц при амплитуде модуляции 0,5 Гс. Точность термостатирования образца в резонаторе спектрометра  $\pm 0,5^\circ$ .

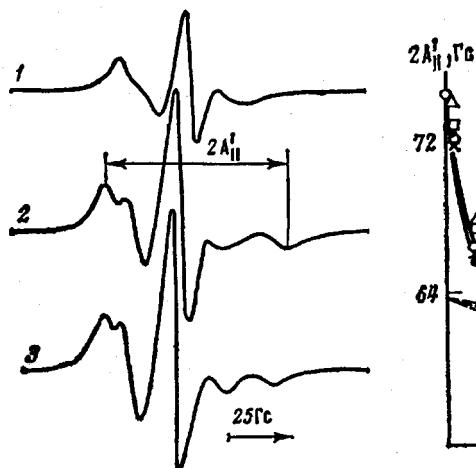


Рис. 1

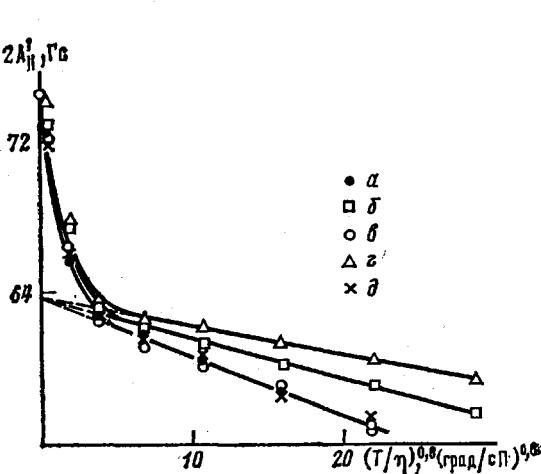


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР раствора ПАА (1), гелей I (2) и III (3) в 45%-ных водных растворах сахарозы при 20°

Рис. 2. Зависимость  $2A_{\parallel}'$  от  $(T/\eta)^{0.8}$ . Температура 20°. Здесь и на рис. 4:  $a$  – растворы ПАА;  $b$ – $d$  – гели I (б), II (в), III (з), IV (д)

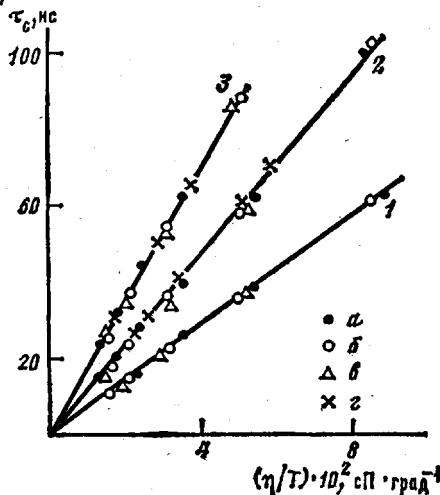


Рис. 3

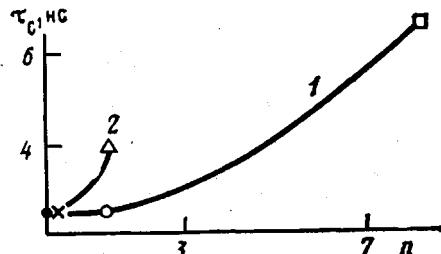


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $\tau_c$  от  $(\eta/T)$  для растворов ПАА, гелей II, IV (1), III (2), I (3) при 0 (а), 10 (б), 20 (в) и 40° (г)

Рис. 4. Зависимость  $\tau_c$  от степени сшивания  $n$  (БАА/АА, мол.%) для гелей, полученных из растворов с содержанием мономеров ~10 (1) и ~40 вес.% (2)

На рис. 1 представлены спектры ЭПР раствора ПАА и гелей I и III в 45%-ных водных растворах сахарозы при 20°. Спектры ЭПР гелей II и IV в тех же условиях практически не отличаются от спектра 8%-ного раствора ПАА (рис. 1, спектр 1). Зависимость рассчитанного из спектров параметра  $2A_{\parallel}'$  от  $(T/\eta)^{0.8}$  при постоянной температуре (20°) приведена на рис. 2. Экспериментальные точки для раствора ПАА, гелей II и IV лежат на одной кривой. Это означает, что сегментальная подвижность полимера в обоих гелях существенно не отличается от его подвижности в растворе.

Линейные участки зависимостей  $2A_{\parallel}'$  от вязкости для гелей I и III имеют другой угол наклона, и при экстраполяции всех трех линейных

участков к  $(T/\eta)^{0.8} \rightarrow 0$  получаем значения  $2\bar{A}_{\parallel}=63,8$  Гс. Рассчитанное из  $2\bar{A}_{\parallel}$  значение параметра  $S=0,735$  для раствора и для гелей ПАА. Параметр  $S$  характеризует пространственные ограничения вращению СМ [1, 7, 8] и чувствителен к подвижности и расположению соседних с меткой боковых групп макромолекулы [3]. Однаковое значение  $S$  для всех гелей и раствора ПАА свидетельствует об одинаковом локальном окружении СМ в растворе и в гелях, независимо от условий их синтеза и густоты сшивания. Поскольку количество введенных в полимерную цепь СМ мало, то, очевидно, подавляющее большинство СМ находятся не в узлах полимерной сетки, а в отрезках цепей полимера между сшивками.

Аналогичные результаты (постоянство параметра  $S$  для всех исследуемых систем) получены и при других температурах:  $S=0,81$  ( $0^{\circ}$ );  $0,78$  ( $10^{\circ}$ ) и  $0,71$  ( $40^{\circ}$ ), т. е. величина  $S$  уменьшается при повышении температуры, как это наблюдается обычно [1, 3, 5] из-за увеличения амплитуды быстрого вращения СМ.

На рис. 3 представлены зависимости эффективного времени корреляции вращения сегментов  $\tau_c$  для растворов и гелей ПАА при разных температурах от вязкости в координатах уравнения Стокса; величины  $\tau_c$  и эффективные размеры сегментов ПАА в растворе и в гелях, рассчитанные по уравнению Стокса, приведены в табл. 2.

Из данных рис. 3 и табл. 2 следует, что сшивание не влияет на сегментальную подвижность полимера в случае геля II (БАА/АА=1,35, гель получен в 10%-ном растворе мономера) и в случае геля IV, синтезированного в 40%-ном растворе мономера, но имеющего малую степень сшивания (БАА/АА=0,23). Эффективные размеры сегментов для этих гелей много меньше, чем число сегментов полимера в отрезках цепей между сшивками ( $\sim 100$  звеньев для геля II и  $\sim 400$  звеньев для геля IV). Для геля III (БАА/АА=1,39) густота сшивания примерно такая же, как и для геля II, но его сегментальная подвижность примерно вдвое меньше. Для геля I  $\tau_c$  в  $\sim 3$  раза больше, чем для растворов ПАА; густота сшиваний геля I велика — промежутки цепей между узлами сетки содержат всего 10–12 звеньев полимерной цепи, т. е. соизмеримы с эффективными

Таблица 1  
Содержание компонентов полимеризующихся систем при синтезе гелей ПАА (вес. %)

Гель	АА	БАА *	ПС	ТМЭДА	СМ	Вода	БАА/АА, мол. %
I	6,8	1,2	0,2	0,2	1,75	89,75	8,20
II	6,8	0,2	0,2	0,2	1,75	90,85	1,35
III	40,0	1,2	0,2	0,2	1,75	56,55	1,39
IV	40,0	0,2	0,2	0,2	1,75	57,65	0,23

\* Метилен-бис-акриламид.

Таблица 2

Значение  $\tau_c$  ПАА в 8%-ном растворе и гелях при степени набухания 92% и эффективные размеры сегментов ПАА в растворе и в гелях ( $2r$ ) при  $20^{\circ}$

Система	$\tau_c \pm 0,5$ нс	$2r$ , звеньев ПАА	Система	$\tau_c \pm 0,5$ нс	$2r$ , звеньев ПАА
Раствор ПАА	15/2,5	10,4	Гель III	23,5/4,0	12
Гель I	36/6,5	14	Гель IV	15/2,5	10,4
Гель II	15/2,5	10,4			

Примечание. Значения  $\tau_c$  в числителе получены для 40%-ного раствора сахарозы в воде. в знаменателе — для чистой воды.

размерами сегмента (табл. 2). Из полученных результатов следует, что в общем случае сегментальная подвижность полимера в гелях может быть значительно меньше, чем в растворах с той же концентрацией полимера.

На рис. 4 приведены зависимости  $\tau_c$  от количества спивающего агента (БАА) для двух групп гелей, полученных при содержании мономеров в растворе  $\sim 10$  и  $\sim 40$  вес.%. Начальный участок этих зависимостей, когда  $\tau_c$  не зависит от густоты сшивания, для гелей I и II больше, чем для гелей III и IV. При одинаковой густоте сшивания ( $BAA/AA \approx 1,4$ ) присутствие химических сшивок значительно уменьшает сегментальную подвижность в геле, полученном из более концентрированного раствора (гель III) и не влияет на  $\tau_c$  в геле, полученном из разбавленного раствора (гель II). Эти особенности вызваны, по-видимому, тем, что макромолекулы в сильно набухших гелях имеют напряженные конформации, отличающиеся от тех, какие они имели в условиях синтеза.

Таким образом, на сегментальную подвижность полимера в геле влияет не только густота сшивания при образовании сетки, но и условия (концентрация раствора), при которых получен гель.

Авторы благодарят А. Б. Шапиро за предоставление 2,2,6,6-тетраметил-4-окси-4-винилпиперидина.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вассерман А. М., Александрова Т. А., Дудич И. В., Тимофеев В. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1428.
2. Buchachenko A. L., Wasserman A. M. Pure Appl. Chem., 1982, v. 54, p. 507.
3. Александрова Т. А., Карапутадзе Т. М., Шапиро А. Б., Кирш Ю. Э., Вассерман А. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2373.
4. Александрова Т. А., Вассерман А. М., Гамзазаде А. И., Рогожин С. В., Сименел И. А., Тимофеев В. П. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 219.
5. Sundholm F., Wasserman A. M., Barasch'kova I. I., Timofeev V. P., Buchachenko A. L. Europ. Polymer J., 1984, v. 20, № 7, p. 733.
6. Браун Д., Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М.: Химия, 1976.
7. Метод спиновых методов. Теория и применение/Пер. с англ. под ред. Розанцева Э. Г. М.: Мир, 1979, с. 512.
8. Дудич И. В., Тимофеев В. П., Волькенштейн М. В., Мишарин А. Ю. Молек. биология, 1977, т. 11, с 685.

Институт химической физики АН СССР  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт глазных болезней

Поступила в редакцию  
7.XII.1984

УДК 541.64 : 547.259

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ТРИАЛКИЛВИСМУТ — ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЙ ПЕРОКСИД ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Додонов В. А., Старостина Т. И., Гришин Д. Ф.,  
Зинина Л. М.

Системы на основе металлоорганических соединений (МОС) и элементоорганических пероксидов (ЭОП) — эффективные инициаторы низкотемпературной полимеризации виниловых мономеров. Так, композиция боралкил — ЭОП вызывает полимеризацию акриловых мономеров в широком интервале температур с высокой скоростью и до глубоких конверсий [1, 2]. Образование свободных радикалов, инициирующих процесс, происходит в результате взаимодействия МОС с пероксидом в присутствии мономера [2].

Цель настоящей работы — исследование инициирующей способности систем на основе три-*n*-бутилвисмута (ТБВ) и три-изобутилвисмута