

© 1991 г. Л. Н. Грушевская, Р. Э. Алиев, Л. Н. Куриленко,  
В. Я. Кабанов

## СВОЙСТВА ВОДЫ В ГИДРОГЕЛЯХ ПОЛИАКРИЛАМИДА, РАДИАЦИОННО-ПРИВИТОГО НА ПОЛИЭТИЛЕН

Методами ДСК и ИК-фурье-спектроскопии исследовано состояние воды в гидрогелях полиакриламида, полученных радиационной прививочной полимеризацией акриламида на ПЭНП. Вода, содержащаяся в полиакриламидных гелях, не замерзает вплоть до  $-50^{\circ}$ , а ее количество на единицу поверхности равновесно набухшего модифицированного полимера или на 1 моль привитого полиакриламида зависит от способа проведения радиационной прививки. Часть избыточной воды на поверхности модифицированного полимера с величиной прививки  $>40\%$  замерзает при  $-7^{\circ}$ . Определены силовые постоянные ОН-связей и энергии водородных связей молекул воды в привитых полиакриламидных гелях, отличающиеся от этих же характеристик для жидкой воды.

Полимерные гидрофильные материалы используются в биологии и медицине, контактируя в набухшем состоянии с кровью и другими тканями живых организмов. Состояние воды в набухших полимерах исследовано в ряде работ [1–3], где методом ДСК обнаружена ее неоднородность: часть воды в полимерных гидрогелях не замерзает при охлаждении до низких температур. Методом ИК-спектроскопии [4–6] установлено наличие различных типов водородных связей молекул воды с функциональными группами полимерных матриц, что также свидетельствует о существенном влиянии последних на свойства воды.

Одним из перспективных способов получения новых биоматериалов является радиационная прививка на различные полимеры мономеров, в частности акриламида и его производных, образующих гидрофильные привитые цепи [7–14]. Вместе с тем практически отсутствуют сведения о состоянии воды в радиационно-привитых гидрогелях. Цель настоящей работы — исследование состояния воды в гидрогелях полиакриламида (ПАА), полученного радиационной прививочной полимеризацией акриламида на ПЭ.

Исследование проводили на образцах пленок ПЭНП марки 10803–020 толщиной 60 мкм с привитым ПАА, полученных методом прямой радиационной жидкокфазной прививочной полимеризации акриламида при мощности дозы 0,01 кГр/ч из 40%-ного раствора мономера в воде, концентрация соли Мора 0,05 моль/л; то же с добавкой сульфита натрия 0,01 моль/л ( $\text{pH}=1$ ); из 20%-ного раствора акриламида в ацетоне. Прививку осуществляли в диапазоне поглощенных доз 0,2–1,2 кГр. Величину прививки определяли в процентах по отношению к массе исходной пленки. Методика проведения прививки акриламида на ПЭ этими способами подробно описана ранее [14]. Набухание модифицированных пленок проводили в дистиллированной воде при комнатной температуре.

Свойства воды в набухших образцах изучали методом ДСК (термометр «Mettler» (модель TA-3000) и ИК-фурье-спектроскопии (спектрофотометр «Perkin – Elmer» (модель 1720 X)). При исследовании свойств воды методом ДСК пленки, как равновесно набухшие, так и с избытком воды на их поверхности (масса этой воды была или равна массе воды, содержащейся в равновесно набухшей пленке, или значительно ее превосходила) быстро охлаждали в тиглях жидким азотом до  $-50^{\circ}$ , а затем нагревали со скоростью 10 К/мин до  $30^{\circ}$ . На термограммах набухших образцов с избытком воды на поверхности (в отличие от равновесно набухших) появлялись эндотермические пики плавления воды, по площади которых судили о количестве закристаллизованной воды  $w_f$ . Для определения количества незакристаллизованной воды  $w_{nf}$  эти образ-

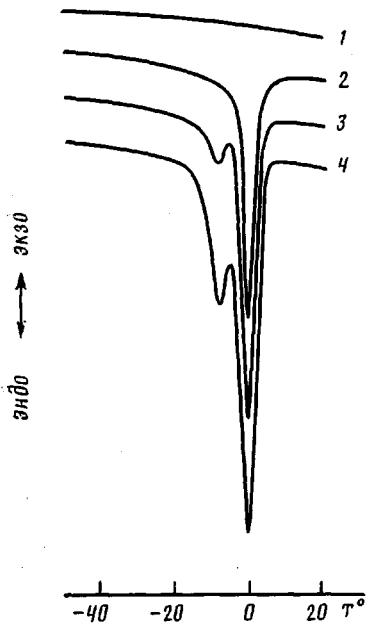


Рис. 1

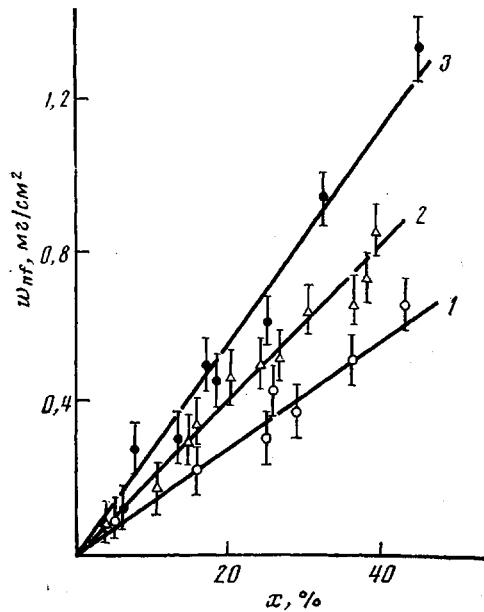


Рис. 2

Рис. 1. Термограммы ДСК полиэтилена с привитым ПАА (прививка из раствора мономера в ацетоне): 1 – образец, равновесно набухший в воде; 2–4 – набухшие образцы с избытком (150%) воды на поверхности. Величина прививки 60 (1), 40 (2), 50 (3), 60% (4)

Рис. 2. Зависимость количества незамерзающей воды на единицу поверхности ПЭ с привитым ПАА от величины прививки  $x$ . Здесь и на рис. 3 способы прививки: 1 – из раствора акриламида в ацетоне, 2 – из водного раствора с добавкой соли Мора, 3 – то же с добавкой сульфита натрия

цы далее быстро нагревали до 130°, по разнице масс набухшего с избытком воды и высушенного таким способом образца находили общее количество воды  $S$  в нем, а затем по формуле  $w_n = S - w$ , определяли искомое количество незакристаллизованной воды. Методом ИК-фурье-спектроскопии исследовали свойства воды как в равновесно набухших модифицированных пленках, так и в образцах с существенно меньшим содержанием воды. Количество воды в набухших образцах, предназначенных для спектроскопического исследования, определяли предварительно гравиметрическим методом. Интервал времени от окончания приготовления равновесно набухшего образца до помещения его в прибор и получения спектра не превышал 30 с, в течение которых уменьшением концентрации воды в образце вследствие ее испарения можно пренебречь. Затем образец выдерживали в течение нескольких минут для частичного испарения содержащейся в нем воды и производили повторное получение спектра, после чего эту процедуру повторяли еще один раз. Время непосредственного получения каждого спектра составляло 1–2 с. Спектры исходных и набухших образцов записывали в память встроенного в спектрофотометр процессора, который производил их графическое вычитание с целью получения спектров воды, содержащейся в модифицированных пленках.

Термограммы ДСК (рис. 1) равновесно набухших образцов и содержащих избыток воды на их поверхности существенно различны. В случае равновесно набухших образцов (кривая 1) на термограмме отсутствуют какие-либо пики в диапазоне величин прививки от 5 до 60%. Для образцов с избытком воды установлена зависимость вида термограммы от

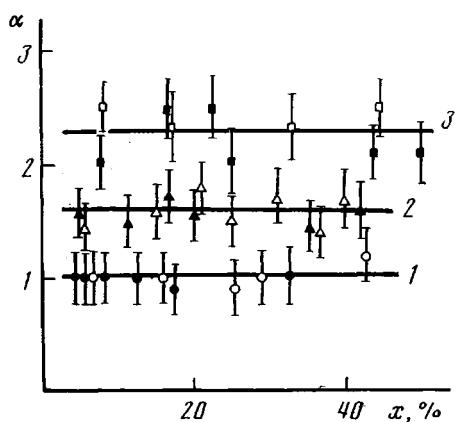


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость мольного соотношения вода : привитой ПАА в равновесно набухшей пленке  $\alpha$  от величины прививки  $x$ . Светлые точки – результаты, полученные по ДСК, темные – из определения количества воды в пленке

Рис. 4. ИК-спектр воды в образце ПЭ с привитым ПАА (прививка из раствора мономера в ацетоне). Величина прививки 25%. Содержание воды в набухшей пленке: 1 – 4% (равновесное набухание), 60 (2) и 45% (3) от величины равновесного набухания

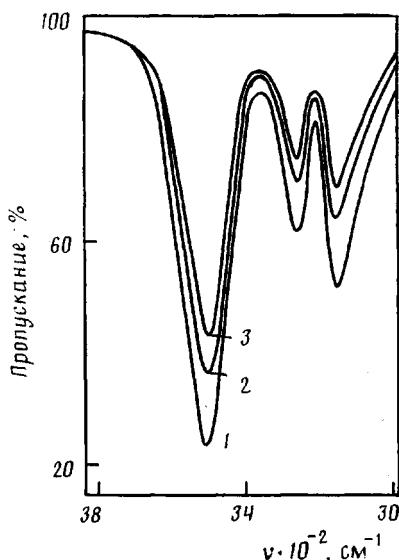


Рис. 4

величины прививки. При прививке до  $\sim 40\%$  (кривая 2) наблюдается только один эндотермический пик при  $0^\circ$ , а с увеличением прививки появляется второй пик при более низкой температуре (кривые 3, 4), причем существенно важно то, что отсутствие или появление второго эндотермического пика не зависит от количества избыточной воды на поверхности, а определяется только величиной прививки. Эта закономерность наблюдается и в случае образцов, полученных другими способами прививки, примененными в настоящей работе. Таким образом, при использовании равновесно набухших пленок ПЭ с привитым ПАА обнаружена только незамерзающая вода, наличие замерзающей воды установлено лишь в случае пленок с избытком воды на поверхности, а свойства этой воды, начиная с определенной величины прививки, существенно отличаются.

Количество незамерзающей воды совпадает в пределах ошибки эксперимента в равновесно набухших пленках и в пленках с избытком воды на поверхности при одинаковых условиях их получения и величинах прививки. Однако количество воды на единицу поверхности модифицированного полимера линейно возрастает с величиной прививки (рис. 2), что

#### Положение максимумов в ИК-спектрах поглощения воды, силовые постоянные ОН-связей и энергии водородных связей

Параметр	$v_{uf}$	$v_{sf}$	$v_{2\alpha}$	$K_{OH_1} \cdot 10^{-6}$	$K_{OH_2} \cdot 10^{-6}$	$E_{H_1}$	$E_{H_2}$
	$\text{см}^{-1}$			$\text{см}^{-2}$		$\text{кДж/моль}$	
Жидкая вода [15]	$3490 \pm 10$	$3420 \pm 10$	$3250 \pm 10$	$11,1 \pm 0,5$	$10,9 \pm 0,5$	$15,7 \pm 4,6$	$17,4 \pm 4,1$
Вода в ПАА геле	$3500 \pm 10$	$3150 \pm 10$	$3250 \pm 10$	$11,3 \pm 0,5$	$9,1 \pm 0,5$	$13,9 \pm 4,1$	$34,2 \pm 6,8$

однозначно объясняется увеличением количества воды, сорбированной пленкой, с ростом толщины привитого слоя. Также видно, что количество незамерзающей воды при одинаковых величинах прививки существенно зависит от условий получения привитого материала. Мольные соотношения воды: привитой ПАА, полученные из экспериментальных результатов по ДСК, а также отдельно из определения количества воды в равновесно набухших пленках, совпадают и зависят от способа прививки (рис. 3). Проведение прививочной полимеризации в неодинаковых условиях приводит к различию как ММ привитого ПАА [14], так, возможно, и конформации макромолекул, что в свою очередь обуславливает неодинаковое влияние модифицированных полимеров на свойства содержащейся в них воды.

В ИК-спектре воды, находящейся в модифицированной пленке, наблюдаются три полосы поглощения (рис. 4, таблица). Следует отметить, что не происходит появления новых полос или смещения имеющихся в случае других величин прививки (8–25%) при использовании иных способов прививки, а также при существенном уменьшении содержания воды в образцах. Известно, что в ИК-спектре жидкой воды в данном интервале волновых чисел также имеются три полосы [15]. Из таблицы видно, что в равновесно набухших гидрогелях имеет место значительный сдвиг полосы синфазных валентных колебаний  $\nu_{sf}$  воды в область более низких частот. Этот сдвиг объясняется образованием сильной водородной связи между молекулами воды и карбонилами амидных групп ПАА.

На основании полученных экспериментальных результатов и известных литературных данных [15] по положению максимумов в ИК-спектрах поглощения воды были рассчитаны силовые постоянные двух ОН-

связей ( $K_{\text{ОН}_1}$  и  $K_{\text{ОН}_2}$ ) молекул воды  $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{H}_1 \quad \text{H}_2 \end{array}$ , а также энергии водородных связей  $E_{\text{H}_1}$  и  $E_{\text{H}_2}$  атомов  $\text{H}_1$  и  $\text{H}_2$ , где  $\text{H}_1$  образует водородную связь с карбонильной группой амида, а  $\text{H}_2$  – соответственно с молекулами воды. Расчеты выполнены по методике [16].

$$\Delta\lambda = \lambda_{uf} - \lambda_{sf}, \quad (1)$$

где  $\lambda_{uf}$  и  $\lambda_{sf}$  – квадраты частот противофазных и синфазных валентных колебаний ассоциированной воды ( $\lambda = v^2$ ),

$$\bar{\lambda} = 0,5(\lambda_{uf} + \lambda_{sf}) \quad (2)$$

Определив по формулам (1) и (2) величины  $\Delta\lambda$  и  $\bar{\lambda}$ , по nomogramme находили значение  $\Delta K = K_{\text{ОН}_1} - K_{\text{ОН}_2}$ , что позволяет определить  $K_{\text{ОН}_1} = (\bar{\lambda} + 0,48\Delta K - 1,413 \cdot 10^6)/0,957$  и  $K_{\text{ОН}_2} = K_{\text{ОН}_1} - \Delta K$ . Энергии водородных связей  $E_{\text{H}_1}$  и  $E_{\text{H}_2}$  определяли по формуле:  $E_{\text{H}} = (12,879 \cdot 10^6 - K_{\text{ОН}})/51,78 \cdot 10^4$ .

По всей вероятности, наличие незамерзающей воды объясняется образованием сильной водородной связи между молекулами воды и карбонильной группой ПАА.

Полученные в настоящей работе результаты указывают на то, что вся вода, содержащаяся в ПАА, радиационно привитом на ПЭ, проявляет необычное свойство, не замерзая при низких температурах вплоть до  $-50^\circ$ , причем существенно важным является различие в количествах этой воды в зависимости от способа проведения радиационной прививочной полимеризации. Часть избыточной воды на поверхности модифицированного полимера с достаточно большой величиной прививки ( $\sim 40\%$ ) замерзает при  $-7^\circ$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Железнова И. В., Калюжная Р. И., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 295. № 5. С. 1156.
2. Hatakeyama T., Yamauchi A., Hatakeyama H. // Europ. Polymer J. 1987. V. 23. № 5. P. 361.

3. *Takigami S., Ohyama M., Nakamura Y.* // J. Soc. Fiber and Techn. Japan. 1987. V. 43. № 5. P. 223.
4. *Torpak C., Agar J. N., Falk M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1979. V. 75. № 4. P. 803.
5. *Chatzi E. G., Ishida H., Koenig J. L.* // Appl. Spectroscopy. 1986. V. 40. № 6. P. 847.
6. *Hartauer K. J., Matheson L. E., Guillory J. K.* // Appl. Spectroscopy. 1988. V. 42. № 4. P. 699.
7. *Hoffman A. S., Ratner B. D.* // Radiat. Phys. and Chem. 1979. V. 14. № 3–6. P. 831.
8. *Postnikov V. A., Lukin N. Yu., Maslov B. V., Plate N. A.* // Polymer Bull. 1980. V. 3. № 1/2. P. 75.
9. *Jansen B., Ellinghorst G.* // Radiat. Phys. and Chem. 1981. V. 18. № 5/6. P. 1195.
10. *Платэ Н. А., Валуев Л. И.* // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1985. № 4. С. 402.
11. *Бражникова Л. Ю., Погодина С. И., Круль Л. П.* // Весн. АН БССР. Сер. физ.-энерг. н. 1985. № 4. С. 125.
12. *Rucinska A., Rostak J., Pekala W.* // Radiat. Phys. and Chem. 1985. V. 24. № 5/6. P. 495.
13. *Hegazi El-S. A., El-Dessouki M. M., El-Sharabasy S. A.* // Radiat. Phys. and Chem. 1986. V. 27. № 5. P. 323.
14. *Грушевская Л. Н., Алиев Р. Э., Кабанов В. Я.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1398.
15. *Золотарев В. М.* // Оптика и спектроскопия. 1967. Т. 23. № 5. С. 816.
16. *Юхневич Г. В.* Инфракрасная спектроскопия воды. М., 1973. С. 80.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11.06.90

УДК 541.64:536.6

© 1991 г. Ю. Ф. Забашта

## МЕХАНИЗМ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Анализируется механизм теплопроводности аморфных полимеров, который заключается в рассеянии фононов на дефектах. В том виде, в каком он представлен в литературе, такой механизм не может объяснить теплопроводность: рассеяние фононов на дефектах является упругим, что не дает возможности ввести представление о локальной температуре. Обнаружена возможность неупругого рассеяния на дефектах в том случае, когда фононы локализованы. На этом основании предлагается уточненный вариант механизма теплопроводности, который состоит в рассеянии локализованных фононов на неоднородностях с размежом порядка длины сегмента. Проведенное сравнение с экспериментом показало согласие этого механизма с наблюдаемым ходом температурной зависимости теплопроводности.

По-видимому, было бы преувеличением утверждать, что механизм теплопроводности аморфных полимеров известен. Действительно, неоднократные попытки [1] связать теплопроводность аморфных полимеров с рассеянием фононов на дефектах оставляют много нерешенных вопросов.

К их числу относится, например, такой: вправе ли мы использовать термин «фонон» по отношению к аморфному полимеру? Дело в том, что кванты колебательной энергии в аморфных веществах нельзя, вообще говоря, назвать фононами в строгом смысле этого слова, поскольку неупорядоченность этих материалов не позволяет приписать указанным квантам «хорошие» волновые векторы.

Другой вопрос: что считать дефектами в аморфных полимерах? Ведь разупорядоченность аморфных веществ столь велика, что говорить об отдельных дефектах, казалось бы, нет смысла.

Еще один вопрос — о локальной температуре. По определению теплопроводность  $\lambda$  связана с существованием градиента температуры  $T$ : известное выражение для плотности потока тепловой энергии  $q$  имеет вид  $q = \lambda \nabla T$ .