

УДК 678.5.01

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИСИЛОКСАНА МЕТОДАМИ ИК И УФ СПЕКТРОСКОПИИ

Н. И. Базанова¹, Г. П. Жданова

Приведены результаты ИК спектрального анализа и ИК МНПВО модифицированной УФ излучением композиции полисилоксана для искусственного хрусталика глаза. Показано, что в результате УФ обработки на поверхности материала образуются лиофильные группы, что способствует повышению биосовместимости хрусталика.

Возможность получения полимеров с заданными свойствами путем направленного изменения их структуры и состава на различных этапах технологического процесса в последнее время привлекает все большее внимание. Различным способам модификации полимерных материалов посвящено множество работ [1]. Путем модификации поверхности удается создавать эффективные защитные покрытия, улучшать механические свойства, сорбционные, адгезионные, электрические характеристики материалов, изменять в нужном направлении смачиваемость и т.д. Было показано, что физические методы пригодны для модификации практически всех полимеров как в объеме, так и в поверхностном слое, с различными целями, в том числе для повышения биосовместимости [1].

Полисилоксан – элементарорганический полимер $-R_2SiO-$]_n, который отличается высокой стабильностью в биологических средах, что обусловило его широкое использование в медицине, в частности, в офтальмохирургии для изготовления искусственного хрусталика глаза. Однако в процессе экспериментальных и клинических исследований был отмечен ряд таких недостатков силиконовой интраокулярной линзы (СИОЛ), как

¹ГОСНИИ экстремальной медицины, полевой фармации и медицинской техники, МО РФ ГОСНИИ ЭМФТ МО РФ.

гидрофобность и несоответствие спектральных характеристик материала спектру пропускания глаза в УФ области, что обусловило проведение исследований по повышению биосовместимости СИОЛ.

На сегодняшний день преобладающим путем при совершенствовании полимерных материалов для медицинских целей является направленное изменение их состава и структуры. Для СИОЛ применение способов физико-химической модификации может быть эффективным, поскольку не удается обычными методами получить кремнийорганические соединения, в радикале которых содержится гидроксильная группа [2].

Фотохимические методы модификации полимерных материалов в последнее время привлекают внимание исследователей. Это обусловлено избирательностью поглощения света веществом, что позволяет вводить энергию в отдельные связи или молекулы, и возможностью осуществления таких процессов, которые при термической активации не протекают совсем или происходят крайне медленно. Причем даже незначительные изменения, которые происходят в полимере под действием света, могут существенно повлиять на его физико-химические свойства [3]. Однако круг работ по изучению эффективности действия среднего ультрафиолета на полимеры крайне ограничен не только по ряду исследованных материалов, но и по технологическим и прикладным вопросам. Результаты исследований по фотохимии силиконов свидетельствуют о недостаточной изученности фотореакций полисилоксанов [4].

Исследовалась разработанная специально для офтальмологии силиконовая двухкомпонентная композиция силикона СИЭЛ 1,46² (полидиметилметилфенилсилоксан) с показателем преломления n_D^{20} 1,46, представляющая вулканизат α, ω -бис-тривинилсилокси-олигодиметил(метилфенил)метилвинилсилоксана и олигодиметилметилфенилметилгидридсилоксана с концевыми триметилсилокси и диметилгидридсилоксигруппами (компаунд содержит 20-30 мол.% метилфенилсилоксановых звеньев).

Образцы получали полимеризацией олигомерной композиции между лабораторными стеклами, обернутыми металлической фольгой, в термостате при температуре 200 °С (20 мин). Отверждение композиций проводилось в присутствии каталитических количеств соединений платины. Смешение частей композиции было 10:1. Затем образцы облучали под УФ излучателем на воздухе на расстоянии 0,1 м и в течение 30 мин. Термообработку осуществляли в термостате при температуре 250 °С (30 мин).

²Гос. НИИ хим. технологии элементоорг. соединений, г. Москва.

В эксперименте исследовалось влияние УФ-излучения на изменение химического состава поверхностного слоя силиконового материала, а также влияние термообработки. С этой целью проведено сопоставление ИК спектров поглощения пленок силиконового материала толщиной около 300 мкм и 100 мкм с ИК спектрами МНПВО поверхностных слоев этого материала до и после обработки.

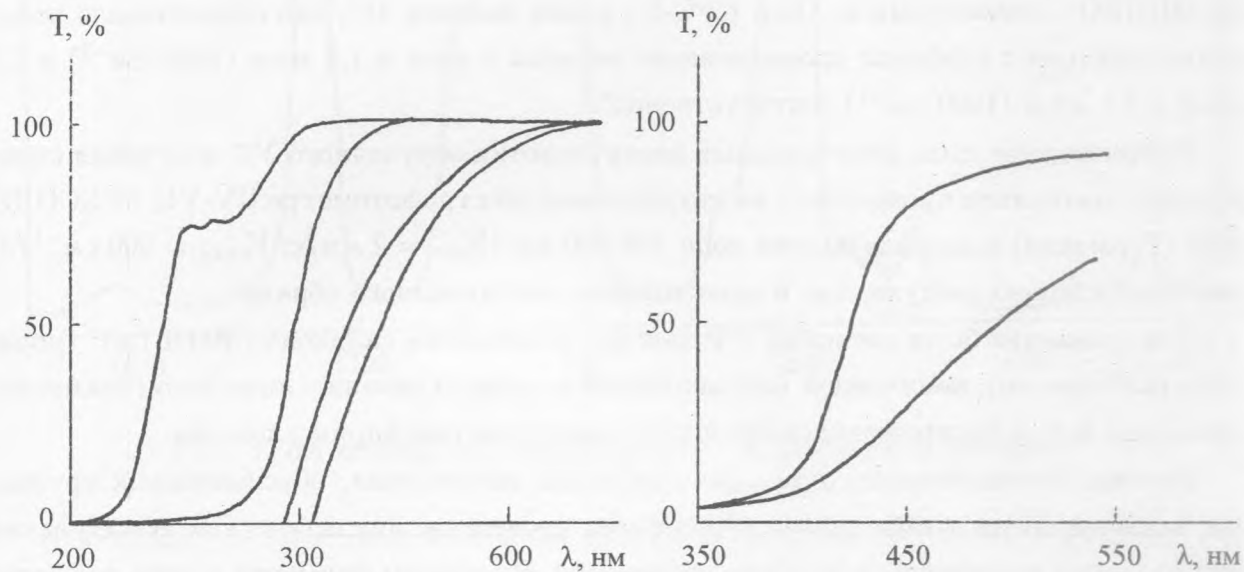


Рис. 1. УФ спектры поглощения образцов силоксана $d=0,2$ мм: 1 – СИОЛ 1,41; 2 – СИЭЛ 1,46 без обработки; 3, 4 – после УФ облучения 30, 45 мин.

Рис. 2. Спектр поглощения хрусталика молодого (1) и пожилого (2) человека [5].

Выбор источника излучения для изменения физико-химических свойств силикона был обусловлен спектрами поглощения, приведенными на рис. 1 (спектры записаны на спектрофотометре UV-VIS SPECORD M40).

Поскольку диапазон поглощения материала имеет вид широкой полосы, использование узкополосного источника не будет эффективным, поэтому имеет смысл выбрать ртутную лампу высокого давления с линейчатым спектром излучения в УФ области. В качестве источника УФ излучения был выбран бактерицидный облучатель, широко используемый для медицинских целей, источником УФ излучения в котором является ртутная лампа высокого давления ДРТ 220 с цилиндрическим отражателем.

Спектральное распределение энергетической освещенности от источника определялось образцовым приемником ПП-1 (погрешность измерения 1,5%) на установке КСВУ-

23³ на расстоянии 1 м от облучателя. Суммарное значение энергетической освещенности составило $6,046 \text{ Вт/м}^2$, в том числе по областям: УФ-С – $1,386 \text{ Вт/м}^2$ (определялось расчетным методом по спектральному распределению); УФ-И – $2,41 \text{ Вт/м}^2$ (УФ-В выделялась светофильтрами УФС2 и ЖС20; УФ-А – $2,25 \text{ Вт/м}^2$ (УФ-А выделялась светофильтрами УФ6 и СЗС23).

ИК-спектры снимались на приборе "Perkin – Elmer" 580В. Использовались приставки МНПВО с элементами из Ge и КРС-5 с углом падения 45° , что обеспечивало получение спектров с глубиной проникновения порядка 1 мкм и 1,5 мкм (3000 см^{-1}) и 1,9 мкм и 3,1 мкм (1600 см^{-1}) соответственно⁴.

Изучение изменения спектральных характеристик облученного УФ излучения силиконового материала проводилось на двухлучевом спектрофотометре UV-VIS SPECORD M40 (Германия) в диапазоне длин волн 195-900 нм ($V_{зан} = 2 \text{ мм/с}$; $V_{скан} = 200 \text{ см}^{-1}/с$) как относительно воздуха, так и относительно необлученного образца.

Для сравнения были записаны УФ спектры композиции силикона СИОЛ 1,41⁵ (полидиметилсилоксан), полученной вулканизацией α, ω -бис-тривинилсилоксиолигодиметилсилоксана и α, ω -бистриметилсилоксиолигодиметилметилгидридсилоксана.

Высокая интенсивность инфракрасных полос поглощения, обусловленных группами, включающими атомы кремния, облегчает проведение аналитических исследований при изучении кремнийорганических соединений. Их полосы примерно в пять раз более интенсивны, чем полосы соответствующих углеводородных связей [6].

На рис. 3 представлен ИК спектр поглощения тонкой (порядка 100 мкм) пленки исследуемого полисилоксана. В интервале от 1500 см^{-1} до 400 см^{-1} можно выделить наиболее интенсивные полосы:

1429 см^{-1} – группа $\text{Si} - \text{C}_6\text{H}_5$;

1250 см^{-1} ($1266\text{-}1250 \text{ см}^{-1}$ [7]) – деформационные колебания концевой группы $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$;

1150-1000 см^{-1} – пики $\text{Si} - \text{C}_6\text{H}_5$, наложенные на широкую полосу поглощения $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$;

841 см^{-1} – валентные колебания $(\text{CH}_3)_3$;

814 – 800 см^{-1} – пик $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, маятниковые колебания метильной группы;

³Выполнено В. И. Брусницким.

⁴Выполнено совместно с Ю. М. Боярчуком (ИВС АН РФ).

⁵ВНИИСК, г. Санкт-Петербург.

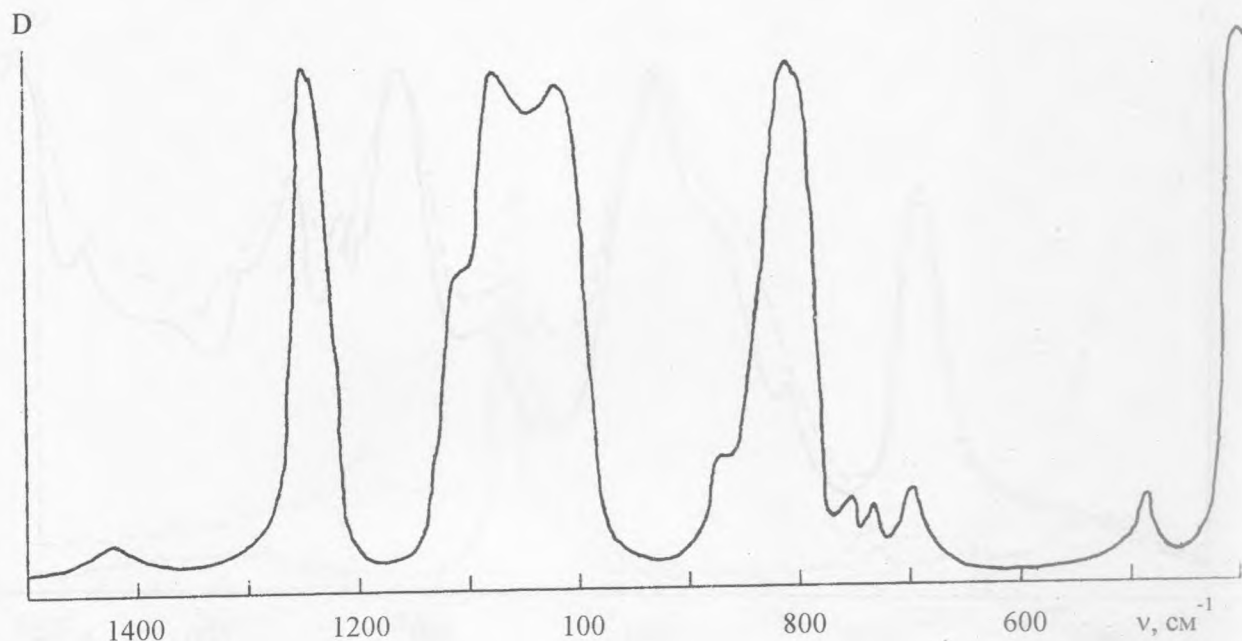


Рис. 3. ИК спектр поглощения пленки СИЭЛ 1,46, $d \approx 100$ мкм.

$760-740 \text{ см}^{-1}$ – валентные колебания $\text{Si} - \text{C}$, пики групп $\text{Si} - \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$;

482 см^{-1} – деформационные колебания $\text{Si} - \text{O}$;

400 см^{-1} – деформационные колебания $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$.

Для наблюдения $\text{C} - \text{H}$ валентных колебаний алкильных и фенильных радикалов в области $3000 - 2800 \text{ см}^{-1}$ использовались пленки толщиной до 300 мкм (рис. 5, 6).

Идентификация полос поглощения проводилась по данным, приведенным в литературе [6 – 8].

При сопоставлении ИК спектров поглощения пленок с ИК спектрами МПВО поверхностных слоев можно выявить ряд различий, которые обусловлены как особенностями метода ИК МПВО, так и особенностями исследуемого материала. Даже в тех случаях, когда химический состав и структура поверхностного слоя и объема полимера совпадают, ИК спектры МПВО отличаются от ИК спектров поглощения вследствие зависимости глубины проникновения от длины волны, дисперсии показателя преломления в области сильного поглощения и т.д. Учет указанных явлений часто затруднен из-за неидеального контакта исследуемой поверхности с элементом МПВО.

В данном исследовании, когда структура поверхности может отличаться от структуры объема по содержанию функциональных групп, изменение интенсивностей полос

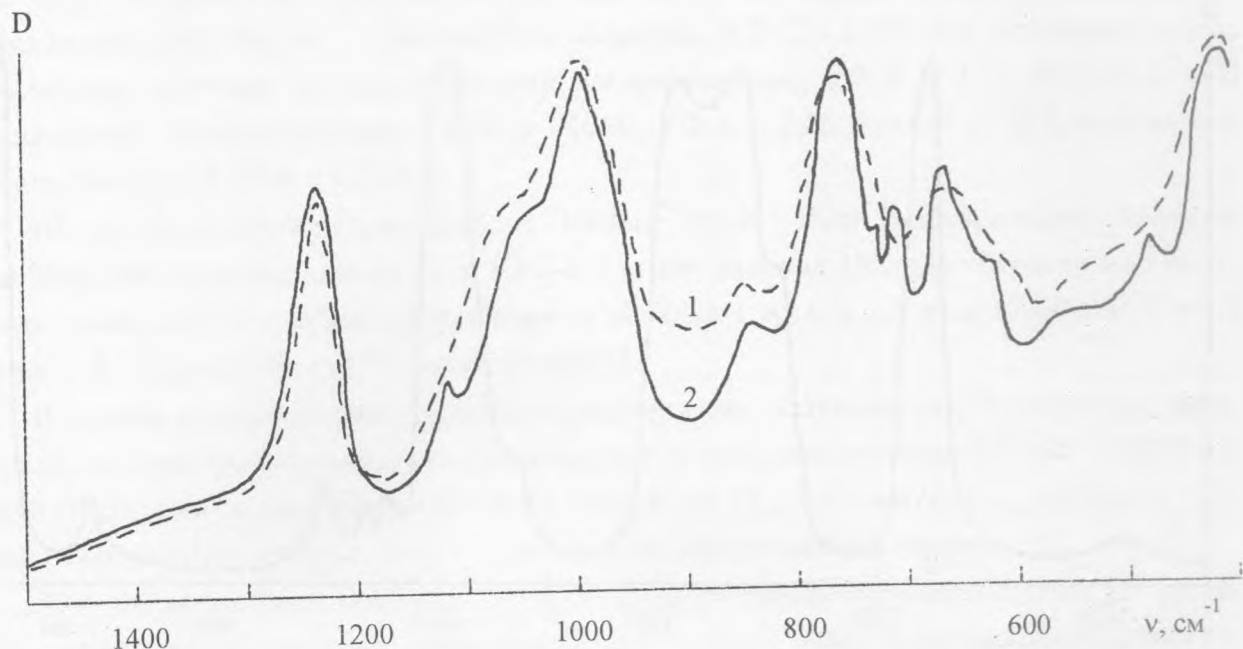


Рис. 4. ИК спектры МНПВО (KRS-5) пленки силоксана СИЭЛ 1,4б: 1 – после УФ облучения, 30 мин на расстоянии 0,1 м; 2 – без обработки.

поглощения может быть связано и с различной концентрацией этих групп в объеме и поверхностном слое.

Несмотря на отмеченные особенности метода, при сопоставлении спектров поглощения (рис. 3-6) обработанной и необработанной поверхностей силикона можно выявить ряд различий, которые указывают на изменение химического состава и структуры поверхности. Выявляется сильное увеличение поглощения валентных колебаний связанных водородной связью *ОН*-групп в области $3400-3200\text{ см}^{-1}$. Одновременно с этим увеличивается поглощение в области $1740 - 1650\text{ см}^{-1}$, где лежат полосы *C = O* валентных колебаний карбоксильных групп (1720 см^{-1}) и карбонилсодержащих групп, а также полосы деформационных колебаний воды (1650 см^{-1}).

При увеличении толщины поглощающего слоя относительное увеличение интенсивности поглощения оказывается существенно меньше. Эти данные соответствуют представлению о том, что образующиеся при обработке гидрофобного силикона лиофильные карбоксильные и карбонильные группы вместе с физически адсорбированной на них водой локализуются на поверхности материала.

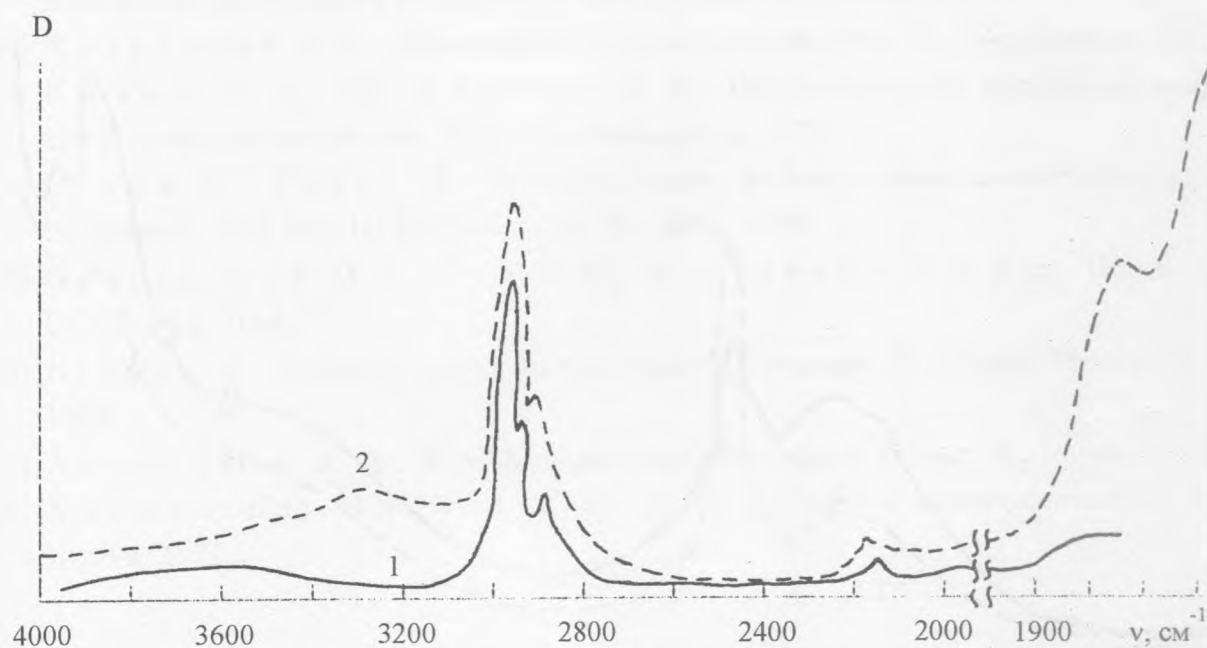


Рис. 5. Спектры поглощения пленки СИЭЛ 1,46, $d \approx 300$ нм: 1 – ИК спектр; 2 – ИК спектр МНПВО (Ge).

Помимо появления дополнительного поглощения обработка УФ излучением приводит к уменьшению интенсивности полос 2187 см^{-1} (валентные колебания Si-H) и 730 см^{-1} . Если первую из них можно вполне однозначно связать со снижением количества "незащитных" Si-H групп, то последнюю можно отнести либо к поглощению циклических структур, возникающих при сшивке основных линейных структур, либо к "спутникам" основных полос соответствующих колебаний. В последнем случае их исчезновение можно связывать с разрушением какой-то специфической, отличной от основной, вторичной структуры в организации полимерных цепей. В связи с этим, независимо от природы уменьшающихся по интенсивности полос, можно сделать заключение, что при УФ облучении полисилоксана разрушаются наименее устойчивые деформированные структуры, происходит дополнительная "сшивка" связей Si-H , и образуются на поверхности лиофильные кислородсодержащие группы, удерживающие адсорбированную воду. Тепловая обработка на воздухе также влияет на состояние поверхности полимера. Наблюдается исчезновение "незащитных" Si-H связей, в то время как структуры, характеризующиеся полосой 730 см^{-1} , сохраняются. Образование карбоксильных групп (1720 см^{-1}) не обнаруживается.

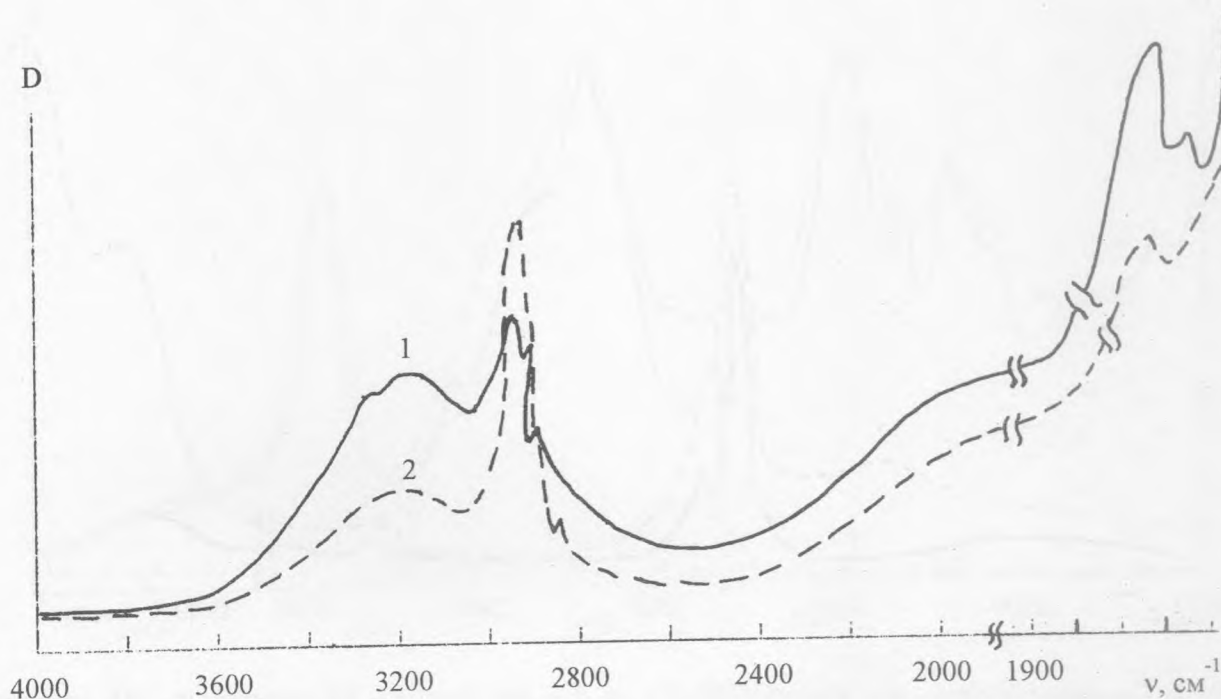


Рис. 6. ИК спектры МНПВО (Ge) пленки силоксана СИЭЛ 1,46: 1 – после УФ облучения, 30 мин на расстоянии 0,1 м; 2 – выдержанной при 25°C на воздухе 30 мин.

Сравнение УФ спектров поглощения двух композиций силиконового материала и экспериментальных данных по УФ обработке показывают, что модификация поверхности в использованном диапазоне УФ излучения возможна только для композиций, содержащих фенильные группы (рис. 1).

Спектр поглощения модифицированного силикона близок к спектру поглощения естественного хрусталика глаза (рис. 2).

Результаты биологических исследований, проведенных на культуре клеток роговицы, свидетельствуют об отсутствии адгезии клеток на поверхности полимера при сохранении нормальной жизнеспособности. По-видимому, полученная структура поверхности модифицированного силикона будет наиболее адекватна глазу.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Повстугар Г.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С. Структура

- и свойства поверхности полимерных материалов. М., Химия, 1988.
- [2] Андрианов К. А. Кремнийорганические соединения. М., Госхимиздат, 1955.
- [3] Качан А. А., Шрубович В. А. Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров. Киев, Наукова думка, 1973.
- [4] Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. Под ред. Н. М. Эмануэля. М., Мир, 1978.
- [5] Островский М. А., Зак П. П., Федорович И. Б. и др. Вестн. АН СССР. N 2, 1988.
- [6] Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., Издат. иностр. лит., 1963.
- [7] Андрианов К. А. Методы элементоорганической химии. М., Наука, 1968.
- [8] Хаслам Дж., Виллис Г. А. Идентификация и анализ полимеров. М., Химия, 1971.

Поступила в редакцию 28 апреля 1998 г.