

## ДЕКОЛЛАПС АКРИЛАМИДНЫХ ГЕЛЕЙ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

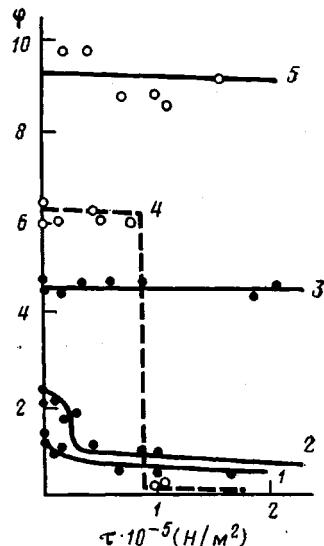
*Стародубцев С. Г., Павлова Н. Р., Василевская В. В.,  
Хохлов А. Р.*

Созданная в последнее время теория набухания и упругости полимерных сеток, синтезированных в условиях сильного разбавления (сеток второго рода), предсказывает, что их свойства будут существенно отличаться от свойств сеток, сформированных в расплаве цепей [1, 2]. В частности, для таких сеток должны наблюдаться фазовые переходы первого рода типа набухший гель — сколлапсированный гель. Это явление, получившее название коллапса полимерных сеток, было открыто в экспериментах Т. Танаки для слабозаряженных сеток [3].

В настоящей работе осуществлена экспериментальная проверка одного из важнейших выводов теории сеток второго рода, касающегося их равновесных упругих свойств. Согласно теории [2], растяжение сколлапсированных сеток способно индуцировать их переход из сколлапсированного состояния в набухшее, причем введение одноименно заряженных групп в сетку приводит к обострению и увеличению амплитуды перехода.

Объектами исследования служили цилиндрические образцы полиакриламидных гелей — акриламид : N,N'-метилен-бис-акриламид = 99,79 : 0,21 мол. % (I) и акриламид : N,N'-метилен-бис-акриламид : метакрилат натрия = 97,96 : 0,21 : 1,83 мол. % (II). Гель II содержал звенья метакрилата натрия, введенные на стадии синтеза. Синтез гелей описан в работе [4]. Время нагружения составляло 3 сут. Качество растворителя задавалось составом смесей воды (хороший растворитель) с этанолом (осадитель). Измерения проводились при температуре  $25 \pm 0,1^\circ$ .

На рисунке представлена зависимость степени набухания геля  $\varphi = V_r/V_0$ , где  $V_r$  и  $V_0$  — объемная доля полимера в равновесно набухшем геле и геле, находящемся в состоянии начала отсчета [1] ( $V_0 = 0,051$  (I),  $V_0 = 0,039$  (II)), от растягивающей силы, отнесенной к площади сечения ненагруженного образца  $\tau$ . При определенном постоянном составе растворителя и температуре при растяжении оба геля самопроизвольно всасывают в себя огромные количества растворителя, причем для незаряженного геля зависимость степени набухания образца от величины приложенного напряжения носит непрерывный характер, а для заряженного переход в набухшее состояние осуществляется скачком. В области очень плохого растворителя величина  $\varphi$  не зависит от приложенного напряжения, а на границе перехода в деколлапсованное состояние даже весьма малые значения напряжения способны вызывать заметное увеличение набухания образцов. Вблизи точки коллапса зависимости равновесной деформации от напряжения могут иметь резкие изгибы или разрывы в точках, отве-



Зависимости  $\varphi(\tau)$  для слабозаряженных полимерных гелей. Точки — экспериментальные данные, кривые — теоретические зависимости из работы [2]. 1–3: параметры сетки  $x = -0,89$  (1);  $-0,90$  (2);  $-1,11$  (3);  $y = -0,18$ ;  $S = 1,7$ ;  $\lambda = 0,005$ ;  $n_0 T = 4,1$ ; 4, 5:  $x = -1,17$  (4);  $-1,63$  (5);  $y = 0,18$ ;  $S = 3,15$ ;  $\lambda = 1$ ;  $n_0 T = 3,4$ .

Концентрация этанола в смеси 40 (1); 42,5 (2); 45 (3); 48 (4) и 55 об. % (5). Темные точки — гель I, светлые II

чающих набуханию гелей, индуцированному механическим воздействием. Сопоставление полученных результатов с предсказаниями теории (рисунок) показывает, что теоретические кривые могут адекватно описывать экспериментальные данные при разумных параметрах сетки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Khokhlov A. R. Polymer*, 1980, v. 21, № 4, p. 376.
2. *Vасилевская В. В., Хохлов А. Р. В кн.: Математические методы для исследования полимеров*. Пущино: НЦБИ АН ССР, 1982, с. 45.
3. *Tanaka T. Polymer*, 1979, v. 20, № 11, p. 1404.
4. *Plavsky M. Macromolecules*, 1982, v. 15, № 7, p. 782.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило в редакцию  
6.II.1985

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
глазных болезней

УДК 541.64:535.6

### О СВЯЗИ ЦВЕТНОСТИ С МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ В ПОЛИМЕРАХ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ

*Лиогонький Б. И., Тугов И. И., Вайнштейн Э. Ф.*

Нами обнаружено, что полимеры с системой сопряжения, такие как полигидрохинон, полифенол и полинафтолы, имеющие интенсивную окраску от коричневых до черных тонов, после растворения в растворителе, смешивающемся с водой, и последующем высаживании в солянокислый водный раствор (без доступа воздуха) образуют мелкодисперсную взвесь белого цвета. После длительного выдерживания полимер осаждается и приобретает окраску, аналогичную исходному продукту.

Учитывая отсутствие химических реакций в данных условиях, можно предположить, что в момент высаживания отсутствуют агрегаты, размер которых достаточен для образования областей коллективного взаимодействия электронов, обусловливающих хромофорные свойства. При длительном выдерживании размер агрегатов, в которых происходит коллективное взаимодействие электронов, увеличивается, что и приводит к появлению глубокой окраски, характерной для полимеров с системой сопряжения.

Зависимость оптической плотности раствора полифенола в бензоле (1) и раствора смеси полифенола и ПЭГ в бензоле (2) от концентрации полифенола

Для доказательства данного предположения проведены спектральные (УФ) и калориметрические исследования растворов полифенола ( $M_n=910$ ,  $M_w/M_n=1,3$ ) и смеси полифенола с ПЭГ в бензоле ( $M_n=6000$ ,  $M_w/M_n=$