

соединения, объясняет значительное увеличение адгезионной прочности при введении ПАВ (рис. 4). При этом наблюдается симбатность изменения степени превращения эпоксидных групп в тонком слое и адгезионной прочности от времени отверждения (рис. 3, 4).

В случае термообработки образцов при степени превращения эпоксидных групп в граничном слое 50%, как и в случае введения ПАВ при степени превращения 20%, достигается одинаковое значение адгезионной прочности – 30 МПа. Видимо, при введении ОАБ в граничном слое образуется более равновесная структура полимера вследствие значительного уменьшения радиуса действия поверхностных сил высокогенергетической подложки [8].

Таким образом, при формировании эпоксидного полимера на высокогенергетической подложке образуется недоотверженный слой эпоксидной смолы, что предопределяет низкие значения адгезионной прочности для эпоксидных kleев холодного отверждения. Повышение адгезионной прочности эпоксиполимеров путем термообработки и введения ПАВ связано с увеличением степени превращения эпоксидных групп в граничном слое.

Полученные результаты показывают, что регулирование структуры граничного слоя полимерной композиции позволяет увеличить адгезионную прочность эпоксидного клея.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Филиппович А. Ю., Веселовский Р. А. Влияние твердой поверхности на процесс формирования эпоксидного клея. Докл. АН СССР, 1984, т. 275, № 1, с. 118.
2. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 304.
3. Семенович Г. М., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2375.
4. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980, с. 255.
5. Кардашов Д. А. Синтетические клеи. М.: Химия, 1976, с. 502.
6. Нуфури А. Д., Липатова Т. Э., Веселовский Р. А. В кн.: Физическая химия полимерных композиций/Под ред. Липатова Ю. С. Киев: Наук. думка, 1974, с. 25.
7. Михайлова С. С., Саламанов Б. А. В кн. Тр. VII Междунар. конгресса по поверхностно-активным веществам. М.: Внешторгиздат, 1978, т. 3, с. 752.
8. Щукин Е. Д. В кн.: Тр. VII Междунар. конгресса по поверхностно-активным веществам. М.: Внешторгиздат, 1978, т. 2, с. 15.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
25.VI.1984

УДК 541.64 : 539.199

#### КОЛЛАПС ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК, СОДЕРЖАЩИХ ЗАРЯЖЕННЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

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

Явление коллапса полимерных сеток было обнаружено в 1978 г. в работе [1] для поликарбамидных гелей, набухающих в смеси ацетон – вода. Это явление состоит в резком, часто скачкообразном сокращении размеров образца геля при понижении температуры или ухудшении качества растворителя, в котором набухает сетка. Согласно развитой в работе [2] теории, коллапс есть следствие перехода клубок – глобула в составляющих сетку субцепях; он может осуществляться посредством дискретного скачка (если цепи сетки достаточно жесткие или если образец подвергается одноосному растяжению) и непрерывным (хотя и весьма резким) образом.

Дальнейшее экспериментальное и теоретическое изучение показало [3–7], что важную роль в возможности реализации дискретного кол-

лапса играет частичная заряженность цепей сетки (чем больше концентрация заряженных звеньев, тем больше резкость и амплитуда скачка). Этот факт обусловлен присутствием в заряженной сетке подвижных противоионов, которые создают добавочное осмотическое давление, всесторонне растягивающее образец сетки и тем самым способствующее обострению коллапса [7].

К настоящему времени дискретный коллапс гелей наблюдался лишь для заряженных сеток. Представляет принципиальный интерес выяснить, возможно ли скачкообразное изменение размеров также и для нейтральных гелей. Об одном примере систем такого рода и пойдет речь в данной работе. Основная идея состоит в том, что если внутрь образца нейтрального полимерного геля внедрить некоторое количество заряженных макромолекул, то попадающие при этом внутрь сетки противоионы будут создавать такое же добавочное осмотическое давление, как и система противоионов в непосредственно заряженном геле. В результате, если теоретические выводы работы [7] верны, коллапс сетки должен становиться все более и более резким по мере увеличения содержания заряженных макромолекул, внедренных внутрь образца нейтральной полимерной сетки.

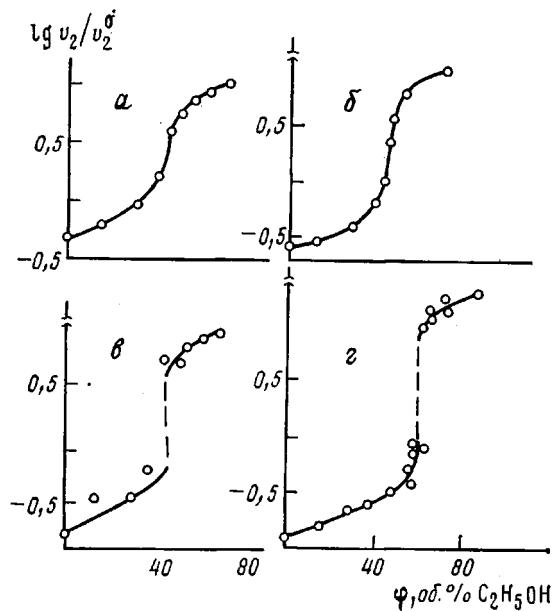
Для проверки этого предсказания были синтезированы три серии нейтральных полимерных гелей, содержащих различное количество поли-4-винилпиридинина, алкилированного бромистым этилом (степень алкилирования, определенная методом ПМР, составляла 100%). Поли-4-винилэтилпиридинийбромид (ПВПЭ) получали по методике, описанной в работе [8]. Синтез полиакриламидных гелей, содержащих ПВПЭ, осуществляли в смесях следующего состава: 0,24 г акриламида, 0,004 г N,N'-метилен-бис-акриламида, 0,0008 г персульфата аммония, 0,005 мл N,N,N',N'-тетраметилендиамина, 4 мл воды и различных количеств ПВПЭ, 0,008 г (серия I), 0,016 г (серия II), 0,032 г (серия III). Синтез проводили в среде аргона при 25° в течение 12 ч. Полученные образцы (диаметр 3–4 мм, длина 50–60 мм) отмывали в дистиллированной воде в течение 7 сут, подсушивали на воздухе, а затем помещали в различные смеси этанол – вода (перегнанный спирт-ректификат, бидистиллат). Оценки показывают, что за время отмывания большая часть макромолекул ПВПЭ остается внутри геля. Содержание растворителя в гелях определяли гравиметрически.

На рисунке приведены зависимости коэффициента набухания геля  $v_2/v_2^0$  ( $v_2$  – объемная доля полимера в равновесно набухшем геле,  $v_2^0$  – объемная доля полимера в геле в условиях синтеза) от состава  $\phi$  смеси этанол – вода для гелей всех трех серий. Видно, что по мере увеличения количества заряженных макромолекул внутри геля амплитуда перехода из набухшего состояния в сколлапсированное растет, а сам переход из непрерывного становится дискретным.

На рисунке, *г* представлена также зависимость  $v_2/v_2^0(\phi)$  в смеси этанол – вода для непосредственно заряженных полиакриламидных гелей. При этом число зарядов в геле выбрано таким, чтобы оно было меньше числа зарядов на ПВПЭ, внедренных в гели серии II (1,4 и 2,2 мол. % соответственно), а концентрация спивателя в гелях совпадала. Видно, что коллапс геля в этом случае дискретный, тогда как на рисунке, *б* он еще непрерывный. Следовательно, для осуществления дискретного коллапса при заряжении геля внедренными макромолекулами требуется большая степень заряженности, чем при непосредственном заряжении цепей сетки: экспериментальные данные показывают, что в первом случае дискретный коллапс появляется при средней объемной плотности заряда (после синтеза)  $\rho=3,7 \cdot 10^{-2}$  м/л, а во втором случае при  $\rho=1,04 \cdot 10^{-2}$  м/л. Этот факт связан, очевидно, с более интенсивной конденсацией противоионов на линейных сильно заряженных макромолекулах ПВПЭ, чем на единичных зарядах, распределенных по цепям сетки в случае непосредственно заряженных гелей. В результате при той же исходной степени заряженности в нейтральных гелях с внедренными макромолекулами концентрация свободных противоионов, создающих дополнительное растягивающее давление, которое делает переход более резким, оказы-

вается меньше, чем в непосредственно заряженных гелях (в работе [9] обсуждается влияние полярности растворителя на коллапс заряженных полимерных сеток). Проведенное нами количественное теоретическое рассмотрение полностью подтвердило этот качественный вывод.

Таким образом, дискретный коллапс нейтральных полиакриламидных гелей может быть индуцирован внедрением заряженных макромолекул



Зависимость  $v_2/v_2^0$  от  $\phi$  для гелей серий I (a), II (b) и III (c), а также для непосредственно заряженных гелей на основе сополимеров акриламида с метакрилатом натрия (d)

в образец геля. Полагаем, что это обстоятельство может иметь важные следствия для ГПХ полиэлектролитов. Действительно, если гель находится вблизи точки коллапса, то при прохождении сквозь него заряженных макромолекул возможны резкие изменения конформации геля в областях максимумов (или минимумов) концентрации полиэлектролита. По-видимому, это обстоятельство можно использовать для дополнительной фокусировки хроматограмм. Подробно эти вопросы будут рассмотрены в отдельной публикации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tanaka T. Phys. Rev. Letters, 1978, v. 40, № 12, p. 820.
2. Khokhlov A. R. Polymer, 1980, v. 21, № 4, p. 376.
3. Tanaka T., Fillmore D., Sun S. T., Nishio I., Swislow G., Shan A. Phys. Rev. Letters, 1980, v. 45, № 20, p. 1656.
4. Tanaka T., Sun S. T., Nishio I. In: Scattering techniques in application to supramolecular and nonequilibrium system. N. Y.: Acad. Press, 1981, p. 321.
5. Ilavsky M. Polymer, 1981, v. 22, № 3, p. 1687.
6. Nicoli D., Young C., Tanaka T., Pollak A., Whitesides G. Macromolecules, 1983, v. 16, № 6, p. 887.
7. Василевская В. В., Хохлов А. Р. В кн.: Математические методы для исследования полимеров. Пущино: НЦБИ, 1982, с. 45.
8. Starodubtzev S. G., Kirsch Yu. E., Kabanov V. A. Europ. Polymer. J., 1974, v. 10, № 5, p. 739.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт глазных болезней

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
26.VI.1984