ЛИТЕРАТУРА

1. *Sessler G. M.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1981. V. 70. № 6. P. 1596.
2. *Кочервинский В. В., Ромадин В. Ф., Соколов В. Г.* // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов». М, 1984. С. 142.
3. *Sussner H., Horne D. E., Yoon D. Y.* // Appl. Phys. Letters. 1978. V. 32. № 1. P. 137.
4. *Зеленев Ю. В., Ивановский В. А.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2131.
5. *Broussoux D., Servet B., Micheron T.* // Rev. techn. Thomson-CSF. 1980. V. 12. № 3. P. 795.

Московский текстильный институт им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию 1.VII.1986

УДК 541.64 : 539.199

КОЛЛАПС ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ: КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ, МИКРОНЕОДНОРОДНЫЕ И НЕЙТРАЛЬНЫЕ СЕТКИ

Стародубцев С. Г., Рябина В. Р.

Коллапс сшитых набухших полимерных сеток, впервые открытый Танакой [1, 2], заключается в резком, часто скачкообразном уменьшении их равновесной степени набухания при плавном изменении внешних условий: добавлении осадителя [1, 2], понижении [1] или повышении [3, 4] температуры, снижении pH среды [5], увеличении ионной силы [6], введении в гель ионов переходных металлов [7]. Скачкообразные изменения набухших сеток (фазовые переходы первого рода) могут быть индуцированы также введением в сетку заряженных макромолекул [8] и путем механических воздействий на образец [9, 10]. Явление коллапса гелей открыто недавно, и многие его стороны изучены недостаточно. Анализ уже опубликованных данных позволяет сделать вывод о том, что оно может найти целый ряд важных практических приложений [11].

До настоящего времени круг сшитых систем, в которых возможны фазовые переходы, ограничивался нейтральными гелями полиизопропилакриламида [4], одноименно заряженными [3, 4, 12] и полиамфолитными [11] гелями на основе сополимеров акриламида или его производных с заряженными мономерами, набухшими сетками, содержащими заряженные макромолекулы [8]. Все указанные гели были получены в разбавленных растворах мономеров при низкой концентрации заряженных групп. Образующиеся гели были достаточно однородны (прозрачны для видимого света).

Цель настоящего исследования — поиск новых систем, в которых осуществляются фазовые переходы первого рода. В задачи работы входило выяснение возможности осуществления скачкообразного коллапса в заряженных сетках, полученных в концентрированных растворах мономеров, заряженных микрогетерогенных сетках и нейтральных гелях.

Исследовали сетки сополимеров МАК с метакрилатом натрия (**ПМАК**), сшитые сополимеры метакриламида (**МАА**) с метакрилатом натрия и МАК (**ПМАА**), нейтральные сетки поли-N-винилпирролидона (**ПВП**).

Гели получали радикальной сополимеризацией водных растворов мономеров в присутствии сшивателя, N,N′-метилен-*бис*-акриламида (**БАА**), и редокс системы тетраметилэтилендиамин — персульфат аммония [10]. Сополимеризацию МАК с БАА и МАА с МАК и БАА осуществляли при 37°, а N-винилпирролидона с БАА — при 0°. Образцы отмывали в дистиллированной воде в течение 7 сут, подсушивали на воздухе, а затем помещали в термостатируемую смесь осадителя (ацетона, изопропанола или 0,6 м. водного раствора сульфата алюминия с водой). Состав растворителя

характеризовали объемной долей осадителя φ, рассчитанной в предположении об аддитивности объемов при смешении. Растворы меняли несколько раз в течение 3–4 недель до достижения равновесия между гелем и средой. Изменение объема геля при достижении равновесной степени набухания характеризовали величиной $\Phi = V_0/V$, где V_0 и V – объем синтезированного образца и образца, достигшего равновесия. Величины V_0 и V рассчитывали из значений первоначального диаметра во время синтеза и равновесного диаметра цилиндрических образцов. Последние определяли для гелей, погруженных в растворитель, путем прямого измерения на компараторе (с точностью 0,05 мм).

Коллапс гелей ПМАК. Известно, что для сеток с высокой концентрацией химических сшивок [13] или топологических зацеплений [14] коллапс не является фазовым переходом. По этой причине фазовые переходы наблюдали лишь в сетках, синтезированных при большом разбавлении, когда количество топологических зацеплений между цепями мало [14]. Задача этого раздела работы состояла в том, чтобы реализовать фазовые переходы в сетках, полученных в концентрированных растворах, в условиях, когда цепи сильно перепутаны.

Из экспериментальных данных и теоретических соображений следует, что резкость перехода набухший гель — сколлапсировавший гель должна возрастать с увеличением плотности заряда на цепях сетки [5, 15] и жесткости цепей [16]. Поэтому для исследования были выбраны гели ПМАК. Цепи ПМАК обладают большей жесткостью, чем цепи ранее исследованных сеток ПАА [5, 15, 17], кроме того их легко зарядить путем нейтрализации карбоксильных групп.

Эксперименты проводили с образцами двух серий, различающихся по содержанию БАА (1 : 200 и 1 : 1000 звеньев) и концентрации мономеров при синтезе. Нейтрализацию карбоксильных групп осуществляли на стадии синтеза путем добавления NaOH.

При добавлении в воду осадителя (ацетона) все сетки коллапсируют (рис. 1). Как и для известных сеток на основе ПАА, разбавление геля на стадии синтеза и снижение степени сшивания цепей способствует протеканию скачкообразного коллапса сеток ПМАК. В гелях с низкой концентрацией химических сшивок фазовый переход наблюдается, даже если синтез осуществляли в 40%-ном растворе мономеров (рис. 1, *б*, кривая *1*). Как показано в работе [18], при таких концентрациях содержание собственных звеньев макромолекул полиэлектролитов в клубках уже намного ниже, чем звеньев макромолекул «гостей», т. е. клубки сильно перепутаны друг с другом.

Таким образом, фазовые переходы в гелях могут наблюдаться не только в сетках, синтезированных в условиях большого разбавления, но и в концентрированных системах с сильно перепутанными клубками. Необходимыми условиями протекания скачкообразного коллапса в этом случае являются высокая плотность заряда на цепях и жесткость макромолекул.

Коллапс микрогетерогенных гелей. Первоначальной задачей при исследовании гидрогелей на основе слабозаряженных сеток ПМАА явилось расширение круга систем, подвергающихся дискретному коллапсу. Были изучены сетки ПМАК, различающиеся по соотношению мономеров, концентрации сшивателя, степени разбавления на стадии синтеза. В качестве растворителя в этих экспериментах служила вода, а в качестве осадителя — изопропанол.

Гели сополимеров МАА с МАК, нейтрализованной бикарбонатом натрия, в исследованной области составов (до 8% МАК) прозрачны для видимого света как после синтеза, так и при достижении равновесного набухания в хорошем растворителе. При коллапсе эти гели мутнеют. Так же, как известные слабозаряженные гели ПАА, набухшие сетки МАА — МАК способны скачком изменять свой объем при плавном изменении соотношения между растворителем и осадителем в растворе. Для примера

на рис. 2 (кривая *1*) приведена зависимость параметра Ф от объемной доли φ изопропанола в смеси с водой. При содержании изопропанола в смеси 41 об.% наблюдается фазовый переход, при котором объем сетки уменьшается почти в 10 раз. При разбавлении сетки на стадии синтеза или увеличении содержания заряженных групп амплитуда скачка возрастает.

Существенно более важные результаты были получены при исследовании набухания сеток МАА, содержащих как нейтрализованные, так и протонированные звенья МАК. При достаточно большой концентрации

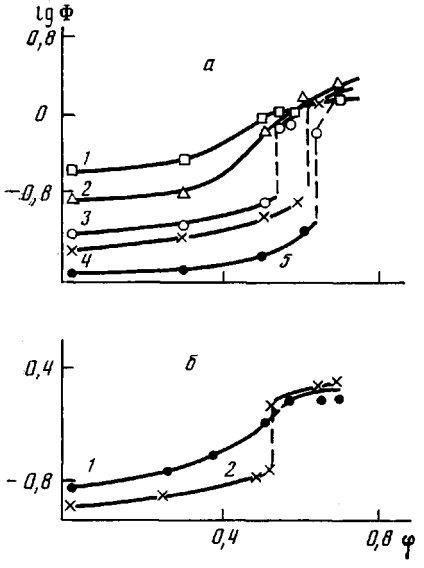

Рис. 1

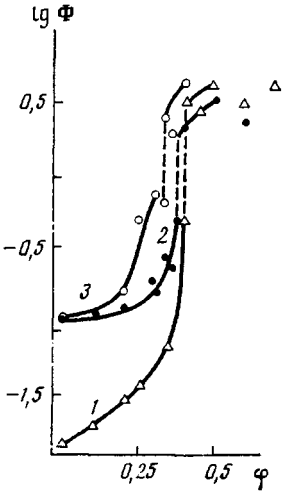

Рис. 2

Рис. 1. Влияние степени разбавления при синтезе на коллапс сеток ПМАК в водноацетоновых растворах: *а* — концентрация МАК при синтезе 50 (*1*), 40 (*2*), 30 (*3*), 20 (*4*) и 10% (*5*); степень нейтрализации 30%; содержание БАА 0,5 мол.%; 25°; *б* — концентрация МАК при синтезе 50 (*1*) и 40% (*2*); степень нейтрализации 30%; содержание БАА 0,1 мол.%; 25°

Рис. 2. Коллапс сеток на основе гелей МАА (при содержании МАК 6,0 (*1*) и 13,0 мол.% (*2*)), набухших в смесях вода — изопропанол, и гелей ПВП в смесях воды и 0,6 м. раствора сернокислого алюминия (*3*) при 25°. Содержание БАА 0,25 (*1*, *2*) и 0,5 мол.% (*3*). Степень нейтрализации звеньев МАК 100 (*1*) и 46% (*2*); концентрация мономера при синтезе 20 (*1*, *2*) или 28% (*3*)

последних исходные гели после синтеза начинают опалесцировать. Набухание или коллапс гелей сопровождается заметным увеличением опалесценции. Можно было ожидать, что коллапс таких микрогетерогенных систем будет протекать как непрерывное изменение объема образца при изменении внешних условий из-за того, что условия фазового перехода будут выполняться для различных микрообластей геля неодновременно. Эксперименты показывают, что в действительности для микрогетерогенных гелей возможны скачкообразные изменения объема, хотя амплитуда перехода для них меньше, чем для гомогенных гелей с тем же содержанием нейтрализованных звеньев МАК (рис. 2, кривая *2*).

Для того чтобы понять возможность протекания фазовых переходов в микронеоднородных гелях, необходимо обратиться к результатам экспериментальных работ и теоретических исследований [9, 10, 19, 20]. Было показано, что сжатие полимерного геля способно индуцировать его коллапс, а растяжение — набухание сколлапсировавшего образца. В таком случае из-за связанности полимерной сетки набухание или коллапс различных областей микрогетерогенного геля должно происходить как своеобразный

кооперативный процесс — набухание одних частей должно вызывать растяжение и индуцировать деколлапс в других и, наоборот, сжатие одного фрагмента сетки индуцирует коллапс соседних участков.

Коллапс незаряженных сеток. Теоретический анализ проблемы коллапса незаряженных сеток показывает, что фазовые переходы в них представляют собой скорее исключение, чем правило [19, 21]. Действительно, коллапс производных ПАА, исследованный Танакой и Илавски, а также коллапс гелей ПВС, изученный в работе [22], не сопровождается скачкообразным изменением объема гелей. Единственным описанным в литературе примером фазового перехода в незаряженных набухших сетках является недавно обнаруженный дискретный коллапс полиизопропилакриламида [4]. Нами показано, что аналогичной особенностью обладают нейтральные гели на основе поливинилкапролактама.

В данном исследовании внимание было сосредоточено на сетках, образованных полимерами, способными высаливаться из водных растворов. Для подобных систем энергия взаимодействия ионов соли с молекулами воды при добавлении соли в раствор выше, чем их энергия взаимодействия с полимерными звеньями. Поэтому при достижении критической концентрации соли гель должен переходить в сколлапсированное состояние.

На основе высказанных соображений были проведены эксперименты, позволившие обнаружить дискретный коллапс для гелей ПВП в концентрированных водных растворах сульфата алюминия (рис. 2, кривая *3*).

Авторы благодарят В. А. Кабанова и А. Р. Хохлова за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tanaka T.* // Phys. Rev. Letters. 1978. V. 40. № 12. P. 820.
2. *Tanaka T.* // Polymer. 1979. V. 20. № 11. P. 1404.
3. *Ilavsky M., Hrauz J., Ulbrich K.* // Polymer Bull. 1982. V. 7. № 2/3. P. 107.
4. *Hirokawa Y., Tanaka T.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. P. 6379.
5. *Tanaka T., Fillmore D., Shao-Tang Sun, Nishio I., Swislov G., Shah A.* // Phys. Rev. Letters. 1980. V. 45. № 20. P. 1636.
6. *Ohmine I., Tanaka T.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 11. P. 5725.
7. *Rička J., Tanaka T.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 1. P. 83.
8. *Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р., Павлова Н. Р., Василевская В. В.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 500.
9. *Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р., Павлова Н. Р., Василевская В. В.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 392.
10. *Стародубцев С. Г., Павлова Н. Р., Хохлов А. Р., Василевская В. В.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. № 7. С. 485.
11. *Хохлов А. Р., Василевская В. В., Стародубцев С. Г., Павлова Н. Р., Рябина В. Р.* // Процессы студнеобразования в полимерных системах. Саратов, 1985. С. 78.
12. *Katayama S., Hirokawa Y., Tanaka T.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2641.
13. *Ilavsky M.* // Macromolecules. 1982. V. 15. № 7. P. 782.
14. *Ilavsky M., Hrauz J.* // Polymer Bull. 1982. V. 8. № 9/10. P. 387.
15. *Ilavsky M., Hrauz J.* // Polymer Bull. 1983. V. 9. № 1–3. P. 153.
16. *Хохлов А. Р.* Статистическая физика макромолекул. М., 1985.
17. *Anufrieva E. V., Birshtein T. M., Nekrasova T. M., Ptitsyn O. B., Sheveleva T. V.* // Polymer Sci. C. 1968. V. 6. № 16. P. 3519.
18. *Вассерман А. М., Александрова Т. А., Кирш Ю. Э.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 275.
19. *Хохлов А. Р.* // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 10. С. 736.
20. *Василевская В. В., Хохлов А. Р.* // Математические методы для исследования полимеров. Пущино, 1982. С. 45.
21. *Khokhlov A. R.* // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 376.
22. *Zrinyi M., Horkay F.* // Makromolekules. 1984. V. 17. № 12. P. 2805.

Всесоюзный научно-исследовательский институт глазных болезней

Поступила в редакцию 4.VII.1986