

тивоионом в гексане и толуоле, являются, как и в случае полистирола, реакции переноса на мономер. Некоторое влияние оказывают также реакции переноса на полимер. Перенос на растворитель практически отсутствует.

ЛИТЕРАТУРА

1. Басова Р. В., Гантмахер А. Р. // Высокомолек. соед. 1962, Т. 4, № 3, С. 361.
2. Brower F. M., McCormick H. W. // J. Polymer Sci. A. 1963, V. 1, № 5, P. 1749.
3. Brocks B. W. // Chem. Communns. 1967, № 2, P. 68.
4. Gehrke K., Roth C. N., Hunerbein G. Plaste und Kautschuk. 1973, V. 20, № 9, P. 667.
5. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Изюмников А. Л., Кристалльный Э. В., Науманович Б. И., Рогожкина Е. Д., Сиднева В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985, Т. 27, № 3, С. 636.
6. Gatzke A. L., Vanzo Ed. // J. Polymer Sci. A-1. 1969, V. 7, № 8, P. 1181.
7. Арест-Якубович А. А. // Матер. Всесоюз. конф. по анионной полимеризации. М., 1984, С. 14.
8. Еремина М. А., Эренбург Е. Г., Згонник В. Н., Меленевская Е. Ю., Левенгаген Е. Н., Пальчик Р. И. // Высокомолек. соед. А. 1985, Т. 27, № 6, С. 1308.
9. Grummitt O., Ardis A. E., Fick I. I. // J. Amer. Chem. Soc. 1950, V. 72, № 11, P. 5267.
10. Zelinski R. P., Wofford C. F. // J. Polymer Sci. A. 1965, V. 3, P. 93.
11. Litt M., Szwarc M. // J. Polymer Sci. 1960, V. 42, № 139, P. 1159.
12. Nanda V. S., Jain S. C. // Europ. Polymer J. 1970, V. 6, № 12, P. 1605.
13. Jain S. C., Nanda V. S. // Europ. Polymer J. 1977, V. 13, № 2, P. 137.
14. Largo-Cabrero J., Guzman J. // Macromolecules. 1979, V. 12, № 3, P. 526.
15. Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1985, Т. 27, № 8, С. 1571.
16. Beasley I. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1953, V. 75, P. 6123.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24.XI.1986

УДК 541.64:539.2

О ВЛИЯНИИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Гринберг В. Я., Гринберг Н. В., Варфоломеева Е. П.,
Бикбов Т. М., Толстогузов В. Б.

Одной из наиболее важных концепций в физике полимеров являются представления об их надмолекулярной структуре [1]. Согласно этим представлениям, в реальных полимерах всегда существуют долгоживущие значительные флуктуации плотности, обусловленные кооперативным характером взаимодействия макромолекул. Эти флуктуации принято называть элементами надмолекулярной структуры полимера. Данные представления получили большое распространение. Вместе с тем прямое обнаружение надмолекулярной структуры, особенно в случае аморфных полимеров, часто затруднено вследствие ограниченности известных структурных методов. Однако о наличии надмолекулярной структуры можно судить также на основании косвенных данных, например данных о вязко-упругом поведении полимеров [2]. Можно ожидать, что существенное влияние характера структуры на релаксационное поведение будет наблюдаться в случае гелей полимеров, так как в указанных системах флуктуации плотности (концентрации) полимерного компонента могут быть особенно значительными.

Одной из удобных моделей для исследования этого вопроса могут служить гели овальбумина (OA), образованные в хорошем (8 м. гидрохлорид гуанидина, GuHCl) и плохом (вода) растворителях. Гели OA в 8 м. GuHCl представляют собой редкие ковалентношитые сетки из гибких полипептидных цепей [3, 4]. Их можно определить как гели молекулярной при-

роды. Термодинамическое поведение гелей адекватно поведению обычных ковалентносшитых гелей полимеров в хорошем растворителе согласно теории Флори – Реннера. Гели ОА, образованные в воде в результате различных физических взаимодействий, имеют развитую надмолекулярную структуру, которая достаточно надежно идентифицирована методом электронной микроскопии [5]. Эти гели можно назвать гелями надмолекулярной природы. В настоящем сообщении приведены данные о релаксационном поведении гелей обоих типов.

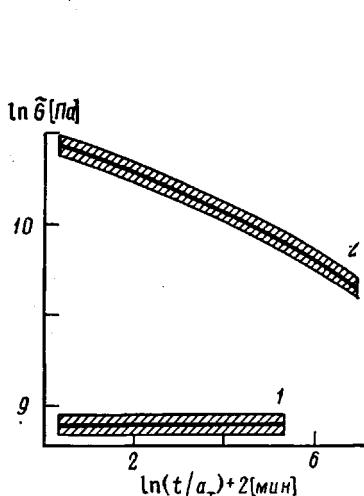


Рис. 1

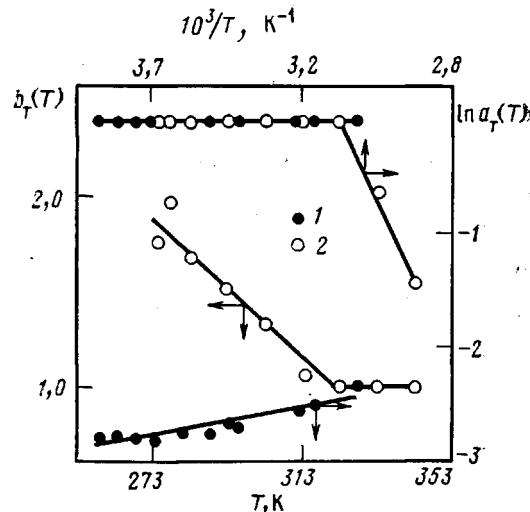


Рис. 2

Рис. 1. Обобщенные релаксационные кривые гелей ОА молекулярной (1) и надмолекулярной природы (2). $T_0=328,4$ (1) и 323 К (2). $c_0=15\%$. Полуширина заштрихованной полосы равна стандартному отклонению экспериментальных точек от средней кривой

Рис. 2. Температурные зависимости параметров приведения модуля упругости b_r и времени a_r по температуре для гелей ОА молекулярной (1) и надмолекулярной природы (2). $T_0=328,4$ (1) и 323 К (2)

Использованы кристаллический ОА ($M=4,5 \cdot 10^4$, «Биохимреактив»), GuHCl квалификации ч. и дистиллированная вода. Гели ОА в 8 м. GuHCl получали по реакции тиол-дисульфидного обмена при pH 5,1 и температуре 20° в течение 98 сут [4]. Гели ОА в воде получали при нагревании (80° , 30 мин) с последующей выдержкой при 4° в течение 1 сут [6]. Вязкоупругие свойства гелей исследовали методом пенетрации сферического индентора на испытательной машине TM-SM («Инстрон», Англия) в режиме релаксации напряжения [6]. При этом было показано, что необратимой деформацией гелей обоих типов в условиях эксперимента можно пренебречь. Концентрацию гелей варьировали от 8 до 40%, а температуру от -14 до 55° или от 2 до 70° в зависимости от типа гелей. Для обобщения релаксационных кривых, полученных при разных концентрациях c и температурах T , использовали метод приведенных переменных [7]. При этом приведенный релаксационный модуль сдвига определяли как $G(t)=G(c, T, t)/b_c(c)b_r(T)$, а приведенное время — как $t/a_r(c)a_r(T)$, где t — время наблюдения; $a_r(c)$, $b_r(T)$, $a_c(c)$ и $a_r(T)$ — эмпирические параметры приведения модуля и времени по концентрации и температуре. Концентрацию ОА, соответствующую гель-точке (порогу гелеобразования) c^* , определяли методом «переворачивания» [6]. Для хорошего растворителя она равна 5%, а для плохого — 7,15%.

Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1–3 в виде обобщенных релаксационных кривых и зависимостей параметров приведения от температуры и концентрации полимера. Гели молекулярной природы не проявляют заметной релаксации модуля в исследованных интервалах времени наблюдения (1–3600 с), температуры (-14 – $+55^\circ$) и концентрации (15–30%) (рис. 1). При этом параметр приведения модуля этих гелей по температуре изменяется с температурой линейно (рис. 2)

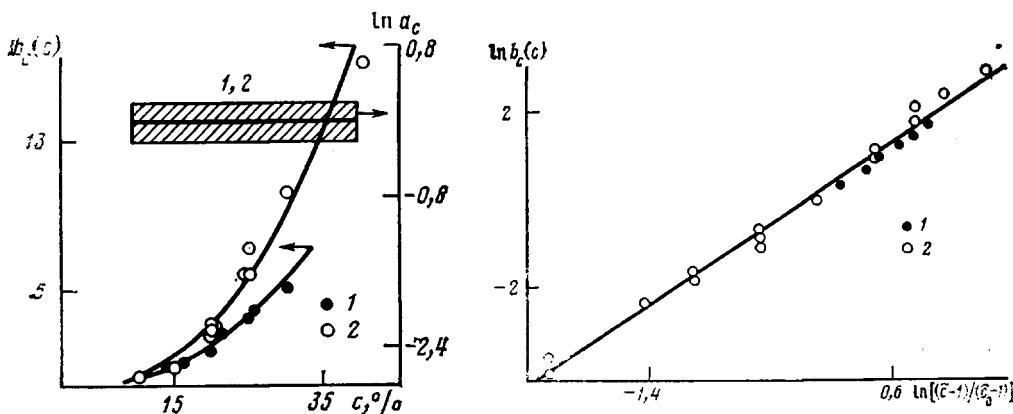


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Концентрационные зависимости параметров приведения модуля упругости b_c и времени a_c по концентрации полимера для гелей ОА молекулярной (1) и надмолекулярной (2) природы. $c_0=15\%$. Полуширина заштрихованного интервала равна максимальному отклонению экспериментальных точек от средней прямой $\ln a_c(c)=0$ для гелей второго типа

Рис. 4. Концентрационная зависимость параметров приведения модуля упругости по концентрации полимера для гелей ОА молекулярной (1) и надмолекулярной природы (2), представленная в соответствии с современной теорией гелеобразования. $\tilde{\epsilon}_0=3,0$ (1) и 2,098 (2)

в соответствии с кинетической теорией высокомодульности [7]. Эти закономерности свидетельствуют о том, что по релаксационному состоянию гели ОА молекулярной природы в исследованных условиях можно отнести к полимерным системам, находящимся в зоне плато. Такое поведение, по-видимому, является типичным для разбавленных ковалентносшивых гелей гибкоцепных полимеров. Вид обобщенной релаксационной кривой гелей ОА надмолекулярной природы (рис. 1) указывает на то, что релаксационное поведение этих гелей адекватно поведению обычных полимеров в начале переходной зоны. Несмотря на то, что в гелях содержание ОА не превышает 40%, полимерное вещество сосредоточено преимущественно в элементах надмолекулярной структуры этих гелей. Оно может находиться в стеклообразном или полукристаллическом состоянии. По виду температурных зависимостей параметров приведения модуля и времени по температуре (рис. 2) гели ОА надмолекулярной природы похожи на некоторые кристаллические полимеры, в частности на полихлортрифторэтилен [8].

Еще одной характерной особенностью гелей ОА надмолекулярной природы является то, что гели с разной концентрацией имеют близкие релаксационные спектры, поскольку $a_c \approx 1$ (рис. 3). Таким образом, для обобщения релаксационных кривых этих гелей с различной концентрацией достаточно провести лишь приведение по модулю, отражающее изменение равновесного модуля гелей с концентрацией. Можно полагать, что концентрационная инвариантность релаксационных свойств также является характерным признаком систем с развитой надмолекулярной структурой [9, 10].

Концентрационные зависимости параметров приведения модуля гелей обоих типов по концентрации отражают основные тенденции изменения равновесного модуля гелей ОА. В случае гелей молекулярной природы это положение не вызывает сомнения, так как гели находятся в зоне плато. Концентрационная инвариантность релаксационных свойств гелей ОА надмолекулярной природы позволяет предположить, что в данном случае зависимость модуля упругости от концентрации и времени наблюдения мо-

жет быть представлена в виде

$$G(c, t) = G_e(c)f(t),$$

где $G_e(c)$ — концентрационная зависимость равновесного модуля упругости, а $f(t)$ — некоторая функция релаксации ($f(t) \rightarrow 1$ при $t \rightarrow \infty$). Отсюда следует, что

$$b_c(c) = G(c, t)/G(c_0, t) = G_e(c)/G_e(c_0), \quad (1)$$

где c_0 — некоторая концентрация приведения. Таким образом, с точностью до постоянного множителя концентрационная зависимость параметра приведения модуля по концентрации аналогична концентрационной зависимости равновесного модуля упругости геля.

Согласно современной теории гелеобразования [11],

$$G_e \propto ((p/p_c) - 1)^t, \quad (2)$$

где p — координата реакции образования случайных связей между первичными частицами, p_c — значение этой величины в гель-точке, $t \approx 1,7$. Если гель образуется в результате взаимодействия только первичных частиц, т. е. без участия кросс-агента, то

$$p/p_c = c/c^*$$

(c^* — концентрация первичных частиц, соответствующая гель-точке [12, 13]). Отсюда

$$G_e(c) \propto (\tilde{c} - 1)^t, \quad (3)$$

где $\tilde{c} = c/c^*$ — приведенная концентрация. Комбинируя формулы (1)–(3), получим

$$b_c(c) = ((\tilde{c} - 1)/(\tilde{c}_0 - 1))^t, \quad (4)$$

где \tilde{c}_0 — приведенная концентрация для выбранной концентрации c_0 . Это уравнение содержит только один параметр t . Как видно из рис. 4, оно удовлетворительно и единообразно описывает экспериментальные концентрационные зависимости параметра приведения модуля гелей обоих типов по концентрации. При этом $t = 1,79 \pm 0,07$, т. е. практически равно теоретическому значению. Этот результат свидетельствует, по-видимому, об универсальном характере современной теории гелеобразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М. 1967.
2. Kargin V. A., Slonimskii G. L. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. N. Y., 1968. V. 8. P. 445.
3. Van Kleef F. S. M., Boskamp J. V., Van den Tempel M. // Biopolymers. 1978. V. 17. № 1. P. 225.
4. Гринберг В. Я., Гринберг Н. В., Бикбов Т. М., Догдаев С. Х., Толстогузов В. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9.
5. Clark A. H., Judge F. J., Richerds J. B., Stubbs J. M., Suggett A. // Internat. J. Peptide Protein Res. 1981. V. 17. № 3. P. 380.
6. Grinberg N., Bikbov T., Grinberg V., Chaika T., Vaintraub I., Tolstoguzov V. // Internat. J. Biol. Macromolec. 1985. V. 7. № 3. P. 152.
7. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963.
8. Nagamatsu K., Yoshitomi T. // J. Colloid Sci. 1959. V. 14. № 4. P. 377.
9. Bikbov T. M., Grinberg V. Ya., Schmandke H., Chaika T. S., Vaintraub I. A., Tolstoguzov V. B. // Colloid and Polymer Sci. 1981. V. 259. № 5. P. 536.
10. Braudo E. E., Plashchina I. G., Tolstoguzov V. B. // Carbohydr. Polymer. 1984. V. 4. № 1. P. 23.
11. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М. 1982.
12. Hermans J. Jr. // J. Polymer Sci. 1965. V. 3. № 5. P. 1859.
13. Cohen R. J., Benedek G. B. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 19. P. 3696.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейanova
АН СССР

Поступила в редакцию
24.XI.1986