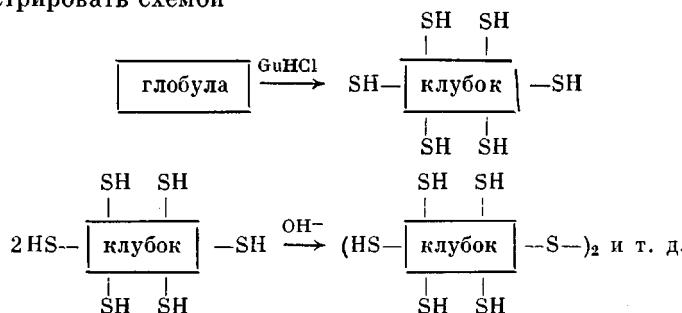


**МОДЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ ЦИКЛИЗАЦИИ
В ГЕЛЕОБРАЗОВАНИИ ПОЛИМЕРОВ С ГИБКИМИ
МАКРОМОЛЕКУЛАМИ**

Гринберг В. Я., Гринберг Н. В., Бикбов Т. М.,
Дотдаев С. Х., Толстогузов В. Б.

Хорошо известно, что классическая и современная теория гелеобразования дают существенно различающиеся соотношения между основными характеристиками данного процесса [1]. Основной причиной этих различий является разный подход к оценке эффектов внутримолекулярной циклизации. В классической теории указанными эффектами пренебрегают, а в современной — напротив, придают большое значение. Таким образом, сравнительный анализ экспериментальных данных в рамках классической и современной теорий гелеобразования может, в принципе, дать информацию о роли эффектов циклизации в том или ином реальном процессе. Для более надежного обоснования такой методологии большое значение имеет исследование гелеобразования в модельных системах, наиболее близких по ряду ключевых характеристик к тем физическим моделям, которые положены в основу указанных теорий. Одним из примеров подобных систем могут служить растворы овальбумина (OA) в 8 м. гидрохлориде гуанидина [2]. При растворении в 8 м. гидрохлориде гуанидина (GuHCl) молекулы OA переходят из глобулярной конформации в состояние статистического клубка [3]. В результате такого разворачивания обнажаются сульфидильные группы молекулы белка, способные к образованию межмолекулярных и внутримолекулярных дисульфидных связей по механизму тиол-дисульфидного обмена. Образование дисульфидных связей между гибкими макромолекулами OA приводит в конечном итоге к гелеобразованию. Совокупность указанных изменений состояния раствора OA можно проиллюстрировать схемой



Основным преимуществом рассматриваемой системы является чрезвычайно высокая однородность OA по молекулярной массе ($M_w/M_n < 1,01$, $M_w = 4,5 \cdot 10^4$ [4]). Важно также, что в процессе гелеобразования участвуют гибкие макромолекулы с известной функциональностью. Она равна числу сульфидильных групп в молекуле OA ($f=6$) [5]. Процесс образования единичного узла является реакцией второго порядка. И, наконец, гели OA в 8 м. GuHCl имеют, по-видимому, структуру редкой сетки из гибких цепей, что делает более обоснованным применение кинетической теории высокомодульной эластичности при анализе зависимости равновесного модуля упругости от приведенной координаты реакции образования случайных связей между макромолекулами.

В настоящем сообщении рассмотрены граничные условия образования гелей OA в 8 м. GuHCl, а также концентрационную зависимость их модуля упругости и покажем, что эти характеристики свидетельствуют о существ-

венной роли эффектов циклизации в процессах гелеобразования с участием гибких макромолекул.

В работе использовали кристаллический ОА и GuHCl (ч.). ОА растворяли в 8 м. водном растворе GuHCl, помещали в герметичные формы или ампулы и выдерживали при комнатной температуре различное время, в течение которого периодически контролировали состояние системы для определения порога гелеобразования по времени t_0 [6], а после образования геля измеряли его модуль упругости методом проникновения сферического индентора [7] на универсальной испытательной машине «TM-SM» («Инстрон», Англия) в режиме релаксации напряжения или нагрузки с постоянной скоростью. Было установлено, что модуль упругости геля растет со временем, достигая стационарного значения по истечении 98 сут. Эти стационарные значения были использованы для анализа концентрационной зависимости модуля упругости.

Значения порога гелеобразования t_0 и стационарного модуля Юнга E_e гелей ОА в 8 м. GuHCl при различных концентрациях первичных макромолекул

c , %	t_0 , сут	E_e , кПа	c , %	t_0 , сут	E_e , кПа
4,5	Гель не образуется				
5,0	15,0	—	14,0	2,33	—
5,5	12,0	—	15,0	2,00	6,79
6,0	10,5	—	16,0	1,80	—
6,5	8,0	—	17,0	1,66	9,39
7,0	7,5	—	18,0	1,50	—
7,5	7,0	—	19,0	1,40	—
8,0	6,25	—	20,0	1,30	13,2
8,5	6,0	—	22,0	1,10	18,7
9,0	5,5	—	24,0	0,95	—
9,5	5,0	—	25,0	0,90	24,8
10,0	4,0	—	26,0	0,88	—
11,0	3,5	—	27,0	0,80	28,0
12,0	2,8	—	28,0	0,75	—
13,0	2,5	—	30,0	0,62	36,3

В таблице приведены значения порога гелеобразования t_0 и стационарные значения модуля упругости E_e для различных концентраций первичных частиц c .

Рассмотрим вначале концентрационную зависимость порога гелеобразования t_0 . Видно, что при снижении концентрации первичных частиц величина порога гелеобразования закономерно повышается, стремясь к бесконечности по мере приближения к концентрации $\sim 4,5\%$. Можно показать, что эта закономерность является следствием эффектов циклизации.

Как известно, на ранней стадии кинетика гелеобразования приближенно описывается обобщенным уравнением Смолуховского [8]. В случае необратимой конденсации идентичных полифункциональных первичных частиц (RA_f -процесс) решение этого уравнения имеет вид

$$b = t/\tau_c, \quad (1a)$$

причем

$$1/\tau_c = kc \quad (1b)$$

Здесь b — число узлов на одну первичную частицу, t — время, k — некоторая константа, а c — весовая концентрация первичных частиц.

По определению

$$b = pf,$$

где p — глубина превращения, а f — функциональность первичной частицы. Следовательно, кинетическое уравнение (1) можно записать как

$$p = (k/f)ct$$

В гель-точке

$$p = p_c$$

и

$$t=t_0$$

(p_c – критическое значение глубины превращения). Отсюда

$$t_0 = (f/k) (p_c/c) \quad (2)$$

Величина p_c связана с вероятностью циклизации β следующим образом [9]:

$$p_c = p_c' / (1 - \beta), \quad (3)$$

где p_c' – критическое значение глубины превращения в отсутствие циклизации.

Предположим, что в умеренно концентрированном растворе

$$\beta = (c/c^*)^{-1} \quad (4)$$

Здесь c^* – граничная концентрация перекрывания клубков. Это предположение эквивалентно допущению, что в разбавленном растворе, т. е. при $c < c^*$, эффекты циклизации преобладают, поэтому гелеобразование не наблюдается. В концентрированном растворе, когда $c \gg c^*$, циклизация маловероятна, и по этой причине $p_c \rightarrow p_c'$.

Из уравнений (2)–(4) следует, что

$$t_0 = A' / (c - c^*), \quad (5)$$

где A' – некоторая константа. Это выражение удовлетворительно описывает экспериментальную зависимость порога гелеобразования t_0 от концентрации ОА (рис. 1) при весьма реальном значении граничной концентрации перекрывания $c^* = 3,6 \pm 0,1$ дл/г, которое практически совпадает с результатом встречной оценки этой величины ($c^* = 3,7$ дл/г) по методу Симха – Утраки [10], исходя из значения характеристической вязкости ОА в 8 м. ГуHCl [11].

Рассмотрим теперь концентрационную зависимость модуля упругости исследованных гелей. В этой связи важно подчеркнуть, что полученные значения модуля упругости не зависят от времени наблюдения (1–3600 с) в экспериментах по релаксации напряжения. Данное обстоятельство, позволяет рассматривать эти значения как близкие к равновесным. Кроме того, важно, что в соответствии с кинетической теорией высокомодульности они возрастают линейно с температурой [12]. Таким образом, имеются основания использовать для анализа полученной зависимости теории гелеобразования [1, 13], в которых соотношение между равновесным модулем упругости геля, температурой и концентрацией упруго-активных цепей задано основным уравнением кинетической теории высокомодульности.

Согласно классической теории вулканизации идентичных макромолекул, в которой процесс образования единичного узла рассматривают как обратимую реакцию второго порядка по отношению к функциональным группам полимера, равновесный модуль Юнга геля равен [13].

$$E_e = 3ARTN_e c/M, \quad (6)$$

где $A = 1$ – фронт-фактор, c – весовая концентрация полимера, M – масса первичной макромолекулы, N_e – число упруго-активных цепей на одну первичную макромолекулу. При этом

$$N_e = [(f-2)pu + fp - 2][fp - (2f-1)pu + 1]/fp, \quad (7)$$

где f – функциональность первичной макромолекулы, p – глубина превраще-

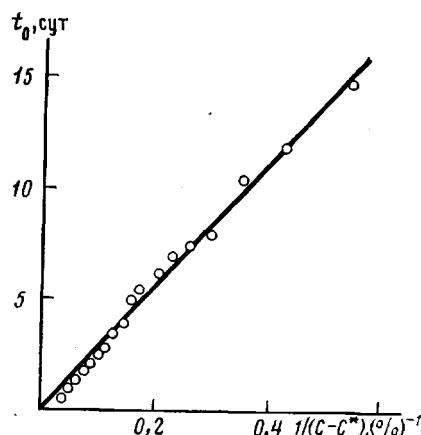


Рис. 1. Концентрационная зависимость порога гелеобразования t_0 ОА в 8 м. ГуHCl, представленная по уравнению (5)

ния в реакции образования случайных связей между функциональными группами, u — вероятность вырождения этого процесса, причем

$$u = (1-p+pu)^{t-1} \quad (8)$$

С другой стороны,

$$p = 0.5[2+z - (z(z+4))^{0.5}], \quad (9)$$

$$z = K'/c \quad (10)$$

Константу равновесия реакции образования единичного узла K' можно выразить через функциональность первичной макромолекулы и порог ге-

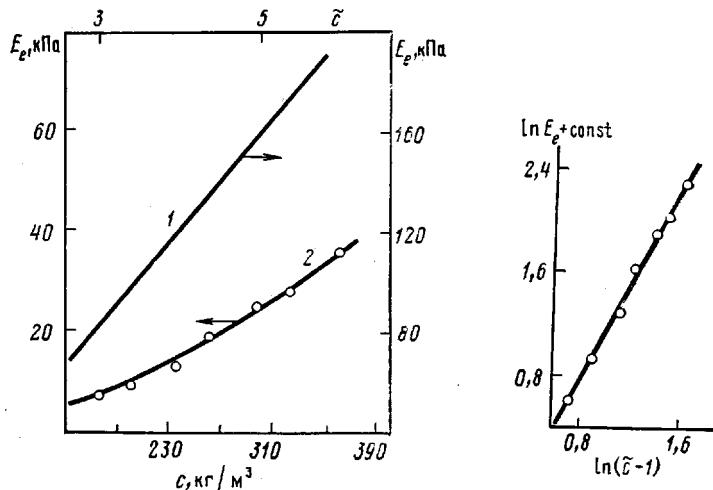


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Результаты аппроксимации концентрационной зависимости модуля Юнга гелей ОА в 8 м. GuHCl по классической теории вулканизации идентичных макромолекул: точки — экспериментальные данные; кривые рассчитаны по уравнениям (6)–(11) при $f=6$ (1) и 3,57 (2)

Рис. 3. Концентрационная зависимость модуля Юнга гелей ОА в 8 м. GuHCl , представленная по скейлинговому закону (12)

леобразования по концентрации полимера c_0 ($c_0=5\%$ для ОА)

$$K' = [(f-1)/(f-2)^2]c_0 \quad (11)$$

Применительно к исследованной системе соотношения (6)–(11) не содержат ни одного неизвестного параметра, что дает возможность в принципе на ее примере продемонстрировать одно из основных преимуществ классической теории [13] — точно рассчитать величину равновесного модуля упругости гелей при различных концентрациях первичных макромолекул. Однако этот расчет показывает, что теоретические значения модуля значительно превосходят экспериментальные (рис. 2). Вместе с тем, если использовать в соотношениях (6)–(11) функциональность макромолекулы в качестве подгоночного параметра, удовлетворительное соответствие теории и эксперимента можно получить при $f=3,57$. Эта величина значительно ниже реальной функциональности макромолекул ОА в исследованном процессе ($f=6$). Полученный результат позволяет сделать два важных замечания. Во-первых, только часть функциональных групп макромолекулы ОА участвует в образовании упруго-активных цепей, т. е. эффекты циклизации играют весьма существенную роль в исследованном процессе; во-вторых, классическая теория, по-видимому, недостаточно адекватно учитывает эти эффекты. Последнее является весьма типичным для классической теории [1,14].

Как известно, наиболее последовательно роль эффектов циклизации учитывается в современной теории гелеобразования, основанной на модели переколонии [1, 14, 15]. Согласно этой теории вблизи гель-точки

$$E_e \propto (p/p_c - 1)^t,$$

где критический показатель $t \approx 1,7$. Применительно к исследованному процессу данное соотношение должно иметь вид [8, 16]

$$E_e \propto (\tilde{c} - 1)^t, \quad (12)$$

где приведенная концентрация

$$\tilde{c} = c/c_0 = p/p_c$$

Соотношение (12) удовлетворительно описывает концентрационную зависимость модуля упругости исследованных гелей (рис. 3). При этом важно, что экспериментальная величина показателя $t = 1,8 \pm 0,2$ весьма близка к его теоретическому значению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жени П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.
2. Fresdorff H. K., Watson M. T., Kauzmann W. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 21. P. 5157.
3. Tanford C. // Advances Protein Chem. 1968. V. 23. P. 121;
4. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М., 1965.
5. Osuga D. T., Feeney R. E. // Food Proteins/Ed. by Whitaker J. R., Tannenbaum S. R. Westport, 1977. P. 289.
6. Grinberg N., Bikbov T., Grinberg V., Chaika T., Vaintraub I., Tolstoguzov V. // Internat. J. Biol. Macromolec. 1985. V. 7. № 3. P. 152.
7. 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.
8. Cohen R. J., Benedek G. B. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 19. P. 3696.
9. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979.
10. Simha R., Utracki L. A. // Rheol. Acta. 1973. V. 12. № 3/4. P. 455.
11. Ahmad F., Salahuddin A. // Biochemistry. 1974. V. 13. № 2. P. 245.
12. Гринберг В. Я., Гринберг Н. В., Варфоломеева Е. П., Бикбов Т. М., Толстогузов В. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9.
13. Гордон М. Материалы международной конференции по каучуку и резине. М., 1984. Секция А. Вып. 3.
14. Coniglio A. // Helv. Phys. Acta. 1983. V. 56. № 1–3. P. 721.
15. Stauffer D. // Pure Appl. Chem. 1981. V. 53. № 8. P. 1479.
16. Hermans J., Jr. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 5. P. 1859.

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

Поступила в редакцию
24.XI.1986

УДК 541.64:539.3

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРЕЙЗОВ В СТЕКЛООБРАЗНОМ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ, ДЕФОРМИРОВАННОМ В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЕ

Волынский А. Л., Москвина М. А., Волков А. В., Бакеев Н. Ф.

Изучение структуры крейзов, возникающих при деформировании полимеров в определенных условиях [1], имеет большое научное и практическое значение. Несмотря на значительные успехи в этой области, многие детали структуры и свойств крейзов остаются неясными. Это обусловлено как ограниченными возможностями различных методов исследования, так и трудностями интерпретации получаемых данных. В данной работе представлены новые сведения о структуре крейзов, возникающих в аморфном ПЭТФ при его растяжении в адсорбционно-активной среде.