

К ВОПРОСУ О РАВНОВЕСНОМ НАБУХАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК В ХОРОШИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Гандельсман М. И., Будтов В. П.

Установление теоретической зависимости равновесной степени набухания полимерной сетки от ее частоты и от параметров, характеризующих условия ее формирования, представляет собой одну из наиболее известных и сложных проблем физики полимеров [1, 2]. Классическая теория набухания рассматривает модель фантомной сетки, получаемой мгновенным сшиванием полимерных цепей в растворе или в блочном состоянии и описывает взаимодействие полимерных звеньев в растворе в приближении среднего поля [3, 4]. Использование фантомной модели позволяет без учета топологических ограничений получить простые выражения для конформационной энтропии. Однако ясно, что для сеток с сильно перепутанными цепями топологические ограничения играют определяющую роль, и, следовательно, фантомная модель к таким сеткам неприменима. Поэтому дальнейшее развитие теории было связано с попытками ввести более реалистичные модели, содержащие различные ограничения на возможные конформации цепей: например, модель трубки или модель решетки непересекаемых препятствий [5–8].

В действительности уже классическая теория неявным образом учитывает нефантомное поведение цепей. В последовательном анализе фантомной модели при расчете изменения конформационной энтропии за счет набухания в качестве исходного недеформированного состояния должно быть выбрано состояние, отвечающее гауссовым размерам сетки. Однако с ростом суммарного числа полимерных звеньев в системе их «гауссова» концентрация неограниченно возрастает. Этот модельный эффект известен как коллапс фантомной сетки [2, с. 134]. Возникающее противоречие в классической теории обходят, выбирая в качестве концентрации недеформированного состояния некоторую конечную величину. Такой выбор эффективно эквивалентен запрету целого ряда конформаций цепей, соответствующих высокой плотности звеньев.

Флори [4] предложил считать исходной ту концентрацию полимера в растворе, при которой происходило формирование сетки. Обозначим эту (объемную) концентрацию через ϕ_0 , а среднюю степень полимеризации ребер сетки (участков цепей между соседними по цепи узлами) — через M_c . Предполагается, что эластически неактивные участки цепей (свободные концы, петли) отсутствуют и $M_c \gg 1$. Для набухания сетки в хорошем растворителе теория Флори предсказывает следующую асимптотическую зависимость равновесной объемной концентрации полимерных звеньев ϕ от ϕ_0 и M_c :

$$\phi \sim B^{-3/5} \phi_0^{2/5} M_c^{-3/5} \quad (1)$$

Здесь B — второй вириальный коэффициент взаимодействия звеньев в растворе, размер звуна принял за единицу, зависимость от жесткости цепи для упрощения не рассматривается.

Предположение Флори не имеет универсального логического обоснования. Поэтому в ряде работ был предложен иной способ выбора объемной концентрации полимера ϕ , соответствующей недеформированному состоянию. Если сетка получена сшиванием клубков из разбавленного раствора, то естественно предположить, что клубки, образуемые участками цепей между узлами, слабо перепутаны и в основном не перекрываются. Для этого случая в работе [9] в качестве ϕ была предложена величина концентрации отдельного клубка гауссового размера, т. е.

$$\phi_* \sim M_c^{-1/5} \quad (2)$$

Подобный выбор исходной концентрации соответствует гипотезе де Жена об аналогии между полуразбавленными растворами и набухшими в хорошем растворителе сетками [3, с. 171]. Асимптотическая зависимость равновесной концентрации ϕ от M_c при набухании в хорошем растворителе в этом варианте теории получается такой:

$$\phi \sim B^{-1/2} M_c^{1/2}, \quad (3)$$

а зависимость ϕ от ϕ_0 отсутствует.

Покажем, что оба указанных способа выбора исходной концентрации полимера ($\phi = \phi_0$ и $\phi \sim M_c^{-1/2}$) могут быть выведены из единого принципа, состоящего в следующем. Предполагается, что кратность перекрытия клубков, образуемых ребрами сетки P , в процессе набухания сохраняет то значение P_0 , которое эта величина имела в момент формирования сетки.

Пусть конформации цепей в растворе с концентрацией ϕ_0 описываются гауссовым распределением. Тогда объем отдельного клубка, образуемого ребром сетки $\sim M_c^{1/2}$, а среднее число таких клубков, попадающих в данный объем

$$P_0 \sim \phi_0 M_c^{1/2} / M_c \sim \phi_0 M_c^{1/2} \quad (4)$$

При всестороннем растяжении в α раз объем клубка становится $\sim \alpha^3 M_c^{1/2}$, а фактор перекрытия в набухшем состоянии $P \sim \phi \alpha^3 M_c^{1/2} / M_c \sim \sim \phi \alpha^3 M_c^{1/2}$. Из равенства $P = P_0$ следует $\alpha^3 = \phi_0 / \phi$. Последнее соотношение означает, что деформация отсчитывается от состояния с концентрацией ϕ_0 , что эквивалентно предположению Флори. Оценка (4) справедлива лишь при $\phi_0 M_c^{1/2} \geq 1$. Если $\phi_0 M_c^{1/2} < 1$, то, очевидно, $P_0 = 1$. Равенство $P = P_0$ в этом случае означает, что каждый клубок, образуемый ребром сетки, набухает как изолированный, что эквивалентно предположению (2).

В обоих рассмотренных вариантах теории деформирование сетки при набухании сводится к растяжению цепей. В общем случае вклад в деформацию может вносить также и эффект «расплывания»¹ цепей, связанный с их разворачиванием, расходжением различных участков и протягиванием петель [8, 10]. В таком случае кратность перекрытия P_0 (при $P_0 > 1$) должна снижаться при набухании. Соотношение вкладов механизмов растяжения и расплывания в объемную деформацию сетки является в настоящее время предметом дискуссии. В ряде работ [10–13] на основе результатов измерения размеров дейтерированых цепей в набухшей сетке методом малоуглового нейтронного рассеяния делается вывод о том, что вклад эффекта расплывания должен быть значителен. В данной работе предложен простейший способ модификации классической теории, учитывающий этот эффект.

Рассмотрим полимерную сетку в растворе с объемной концентрацией звеньев ϕ_0 и выделим минимальный масштаб ξ_0 , такой, что кубическая ячейка геля с начальным объемом ξ_0^3 в процессе набухания в избытке растворителя расширяется аффинно до объема ξ^3 . Вследствие аффинности отношение ξ^3 / ξ_0^3 характеризует степень набухания сетки в целом. Естественно предположить, что не только в процессе набухания, но и в набухшем равновесном состоянии перемешивание полимерных звеньев, принадлежащих различным ячейкам с размером ξ , незначительно. Другими словами, на масштабах $\xi' > \xi$ относительные флуктуации плотности звеньев становятся малыми. Далее предположим, что на масштабах $\xi'' < \xi$ перемешивание звеньев, наоборот, существенно, так что участки цепей внутри области с линейным размером, меньшим ξ , можно рассматривать как фантомные. Величина масштаба ξ_0 связана с топологическими ограничениями [14]. Будем считать, что ξ_0 по порядку величины совпадает с характерным размером минимального цикла (т. е. кратчай-

¹ «Расплывание» соответствует английскому термину «desinterception», введенному в работе [10].

шего пути, по которому можно вернуться в данный узел, двигаясь по полимерным цепочкам и не проходя ни одного звена дважды). Это предположение приводит к условию $\xi_0 \sim M_c^{1/2}$, а зависимость ξ_0 от ϕ_0 носит более слабый характер и может не учитываться при скейлинговом рассмотрении².

Участки цепей в объеме ξ_0^3 образуют сложенную хаотически разветвленную макромолекулу с общим количеством звеньев $N \sim \phi_0 \xi_0^3 \sim \phi_0 M_c^{3/2}$ и средним числом хаотически распределенных узлов $N/M_c \sim \phi_0 M_c^{1/2} \sim P_0$. Среднеквадратичный гауссов размер разветвленной макромолекулы после расплывания оценим по формуле Зимма – Штокмайера [15, с. 297]

$$\xi_*^2 \sim Ng(N/M_c) \sim \phi_0 M_c^{3/2} g(\phi_0 M_c^{1/2}), \quad (5)$$

где $g(s)$ – g -фактор для хаотически разветвленной макромолекулы, определяемый как

$$g(s) = 3 \left(\frac{\pi}{2(f-1)(f-2)s} \right)^{1/2} - \frac{2(6-f)}{(f-1)(f-2)s} \sim s^{-1/2} \quad (6)$$

(s – количество узлов ($s \gg 1$), f – функциональность ветвления). Поэтому гауссова плотность полимера, достигаемая в результате расплывания цепей, может быть оценена как

$$\varphi_* = \frac{N}{(\xi_*^2)^{1/2}} \sim \begin{cases} \phi_0^{1/4} M_c^{-3/4} & \text{при } P_0 \gg 1 \\ M_c^{-1/2} & \text{при } P_0 \sim 1 \end{cases} \quad (7)$$

$$(8)$$

Таким образом, в случае $P_0 \sim 1$ возвращаемся к соотношению (2), а при $P_0 \gg 1$ получаем новое, отличное от φ_0 , значение исходной концентрации φ_* , которому соответствует сниженная кратность перекрытия клубков: $P_* \sim P_0^{1/4}$.

Составляющая деформации, связанная с растяжением цепей, может быть определена по методу Флори [3, 14]. Выражение Флори для свободной энергии цепей в объеме ξ^3 сетки, набухшей в хорошем растворителе, имеет вид³

$$F \simeq T(v\alpha^2 + BN\varphi_*\alpha^{-3}) \quad (9)$$

Здесь T – абсолютная температура; v – среднее число цепей, образующих ребра сетки в объеме ξ^3 : $v = N/M_c$. Минимизируя выражение (9) по параметру α , вычислим его равновесное значение и далее равновесную объемную концентрацию в набухшем состоянии

$$\varphi = \varphi_* / \alpha^3 \sim B^{-1/5} \phi_0^{1/10} M_c^{-3/4} \quad (10)$$

Радиус инерции клубка, образуемого ребром сетки в набухшем состоянии

$$R_g \sim M_c^{1/2} \alpha \sim B^{0.6} \phi_0^{0.05} M_c^{0.625} \quad (11)$$

Таким образом, полученная асимптотическая зависимость $\varphi(M_c)$ для сеток с сильно перепутанными цепями ($P_0 \gg 1$) характеризуется показателем -0.75 , превышающим по абсолютной величине показатель -0.6 , предсказываемый теорией Флори (1), и близким к показателю -0.8 в соотношении (3) для сеток из неперепутанных цепей. Экспериментальные данные о зависимости $\varphi(M_c)$ для сеток, набухающих в хорошем растворителе, свидетельствуют в пользу показателя ≈ -0.8 вне зависимости от способа их синтеза. Например, для ПС-сеток, полученных радиационным спи-

² Для регулярных сеток эта зависимость отсутствует, а для сеток, получаемых случайнм сшиванием цепей по типу вулканизации или «по концам», носит логарифмический характер.

³ Величина B в этом соотношении может отличаться от второго вироального коэффициента взаимодействия звеньев для линейной цепи вследствие эффекта разветвленности [16].

ванием цепей в блочном состоянии, зависимость $\varphi(M_c)$ вида (3) тщательно проверена в работе [17] и согласуется с экспериментальными данными в широком интервале вариации дозы облучения (в области развитого геля).

Кроме того, зависимость $\varphi(M_c)$ вида (3) согласуется с гипотезой де Жена [3, с. 171]. Согласно той же гипотезе, радиус инерции клубка, образуемого ребром набухшей сетки, зависит от M_c , как и радиус инерции изолированного набухшего клубка. Эта зависимость характеризуется показателем 0,6, близким к 0,625 в выведенном выше соотношении (11). Экспериментальное значение данного показателя, определенное в работе [12] для полисилоксановых сеток, полученных сшиванием цепей «по концам» в концентрированных растворах, оказывается несколько меньшим ($\approx 0,58$).

Зависимость $\varphi(\varphi_0)$ была экспериментально исследована в работе [18] для полисилоксановых сеток, синтезированных в растворах с концентрацией φ_0 , варьируемой в диапазоне $0,5 \leq \varphi_0 \leq 1$. Определение характерного показателя при вариации аргумента в столь узком диапазоне не вполне корректно, но полученная оценка $\partial(\ln \varphi)/\partial(\ln \varphi_0) \approx 0,7 - 0,8$ свидетельствует о значительно более сильной зависимости φ от φ_0 , чем предсказывает соотношение (10). Традиционный феноменологический прием устранения расхождений между экспериментальными данными и результатами классической теории набухания состоит в том, что топологические ограничения в сетке учитывают как дополнительные физические узлы [2]. В работе [18] выдвинуто предположение, что в сетках, полученных сшиванием цепей в блочном состоянии ($\varphi_0 = 1$), количество эффективных физических узлов, приходящихся на ребро сетки n , не зависит от его длины M_c , а для сеток, полученных сшиванием в концентрированном растворе, уменьшается пропорционально φ_0 : $n' = n\varphi_0$. Из этого предположения следует, что эффективный параметр M_c' для сетки, образуемой физическими узлами, определяется как

$$M_c' = M_c/n\varphi_0 \quad (12)$$

Очевидно, что $M_c/n \gg 1$. Поэтому при $\varphi_0 \sim 1$ кратность перекрытия клубков, образуемых участками цепей со степенью полимеризации M_c' , $P_o' = (\varphi_0 M_c/n)^{n_2} \gg 1$.

Рассмотрим в рамках предложением выше модели сетку, образуемую физическими узлами, с длиной ребра M_c' . Подставляя соотношение (12) в выражение (11), получим

$$\varphi \sim B^{-0,6} \varphi_0^{0,85} M_c'^{-0,75} \quad (13)$$

Показатели в соотношении (13) близки к соответствующим величинам, оцененным из экспериментальных данных [17, 18]. Вследствие пропорциональности M_c' и M_c зависимость радиуса инерции клубков, образуемых ребрами сетки, от M_c будет по-прежнему характеризоваться показателем 0,625, также близким к показателю 0,58–0,6, определяемому из эксперимента [12].

Таким образом для простейшей модели, учитывающей эффект расплывания и топологические ограничения, получены приближенно соответствующие экспериментальным данным скейлинговые зависимости равновесной степени набухания сетки в хорошем растворителе и радиуса инерции клубка, образуемого ребром набухшей сетки от основных варьируемых в эксперименте параметров: частоты сшивки и концентрации раствора, в котором сетка была синтезирована. Разумеется, последовательное описание топологических ограничений возможно лишь в рамках существенно более сложной теории. Однако уже элементарный анализ, проведенный в настоящей работе, показывает, что учет эффекта расплывания в принципе позволяет обосновать применимость гипотезы де Жена к сеткам с сильно перепутанными и неаффинно деформируемыми при набухании цепями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. 672 p.
2. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979. 248 с.
3. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
4. Flory P. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 1. P. 108.
5. Priss L. S. // Pure Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 1581.
6. Marrucci G. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 2. P. 434.
7. Ball R. G., Doi M., Edwaruds S. F., Warner M. // Polymer. 1981. V. 22. № 8. P. 1010.
8. Терновский Ф. Ф., Хохлов А. Р. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1986. Т. 90. № 4. С. 1249.
9. Khokhlov A. R. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 1387.
10. Bastide J., Picot C., Candau S. // J. Macromolec. Sci. B. 1981. V. 19. № 1. P. 13.
11. Benoit H., Decker D., Duplessix R., Picot C., Rempp R., Cotton J. P., Farnoux B., Jannink G., Ober R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 12. P. 2119.
12. Beltzung M., Herz J., Picot C. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 4. P. 580.
13. Davidson N. S., Richards R. W. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 2576.
14. Daoud M., Bochaud E., Jannink G. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1955.
15. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л., 1959. 466 с.
16. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. 327 с.
17. Richards R. W., Davidson N. S. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 5. P. 1381.
18. Candau S., Peters A., Herz Z. // Polymer. 1981. V. 22. № 11. P. 1504.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
21.I.1988

УДК 541(13+49+64):542.952

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНИЦИИРУЕМАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ИОНЫ МЕТАЛЛОВ-КОМПЛЕКСОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Зытнер Я. Д., Тихонова Л. С., Машляковский Л. Н.,
Макаров К. А.

При добавлении в водный раствор акриламида хлорида цинка наблюдается значительное возрастание скорости процесса электрохимически инициированной полимеризации (ЭХИП), приводящей к образованию полимера на поверхности электрода [1, 2]. В настоящей работе на основании анализа литературных данных и собственных экспериментальных результатов электрохимических исследований (полярографии, вольтамперометрии, потенциостатического электролиза и др.) [3, 4] сделано заключение о механизме ЭХИП в системе акриламид — галогенид металла — H_2O .

Как показывают потенциометрические измерения [1], в водном растворе акриламида и ZnCl_2 образуется гидроксоакриламидный комплекс цинка, причем координационная связь возникает между карбонильным атомом кислорода мономера и ионом металла. Образование координационной связи между группой $\text{C}=\text{O}$ акриламида и ионом металла в смеси воды (40 мол. %) и тетрагидрофурана также было установлено с помощью ИК-спектроскопии [5]. Полярографические данные подтверждают комплексообразование в системе акриламид — ZnCl_2 — H_2O . Так, при увеличении концентрации акриламида происходит смещение потенциала полуволны восстановления ионов цинка в область положительных потенциалов (рис. 1). Дополнительным подтверждением комплексообразования между ионом Zn^{2+} и акриламидом является уменьшение скорости процесса ЭХИП и массы полимера на поверхности электрода при добавлении в раствор ДМФА