

УДК 541.64:539.2

КОЛЛАПС ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Василевская В. В., Рябина В. А., Стародубцев С. Г.,
Хоклов А. Р.

Теоретически изучено явление коллапса полимерных сеток для случая, когда оно происходит в смешанном низкомолекулярном растворителе. Показано, что коллапс сопровождается существенным перераспределением растворителя в сколлапсированной сетке. В ряде случаев в смешанном растворителе возможна также реализация возвратного коллапса сетки. Экспериментальное изучение коллапса полиакриламидных гелей в смешанном растворителе подтвердило вывод о перераспределении растворителя в сколлапсированной фазе.

Коллапсом полимерной сетки называется резкое уменьшение ее объема при ухудшении качества растворителя, в котором сетка набухает. Это явление было открыто в 1978 г. Танакой [1] и с тех пор интенсивно исследуется как теоретически [2–8], так и экспериментально [7–14]. В частности, показано [2–4], что коллапс полимерной сетки есть проявление перехода клубок — глобула в составляющих сетку субцепях и что во многих случаях этот переход осуществляется скачкообразно, как фазовый переход первого рода. Наличие небольшого числа заряженных групп на цепях сетки оказывает существенное влияние на свойства коллапса [4, 7].

В большинстве экспериментальных работ по коллапсу полимерных сеток ухудшение качества растворителя достигается путем увеличения доли осадителя в низкомолекулярной смеси растворитель — осадитель, т. е. путем использования смешанного растворителя. Между тем теория коллапса сеток до сих пор была развита лишь для случая однородного растворителя, когда изменение качества растворителя есть следствие изменения температуры. Известно [15], что переход клубок — глобула в случае смешанного растворителя обладает рядом характерных особенностей. Естественно поэтому поставить задачу о теоретическом описании коллапса полимерных сеток при явном учете того обстоятельства, что коллапс происходит в смешанном растворителе. Решение этой задачи и является предметом настоящей статьи. Теоретические результаты будут сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными.

Модель и основные уравнения. Рассмотрим образец заряженной полимерной сетки, набухающей в неограниченном смешанном растворителе. Предположим для простоты, что все субцепи сетки (т. е. цепи между двумя последовательными точками ветвления) одинаковы и содержат m мономерных звеньев, из которых небольшое число m/σ ($\sigma \gg 1$) одноименно заряжено. Поскольку образец сетки должен быть электронейтральным, мы обязаны предположить, что внутри набухающей сетки находятся противоионы в количестве, компенсирующем заряды цепей сетки. В данной работе будет рассматриваться только случай бессолевого раствора; влияние низкомолекулярной соли на коллапс заряженных полимерных сеток обсуждается в работе [5].

В соответствии с основной задачей данной работы будем предполагать растворитель смешанным — состоящим из молекул двух сортов А и Б. Взаимодействие звеньев полимера между собой и молекулами растворителя будем описывать в рамках решеточной модели Флори — Хаггинаса [16]. В этом случае для свободной энергии взаимодействия в расчете на

элементарную ячейку решетки F_{int} можно записать выражение

$$\frac{F_{int}}{T} = \Phi_A \ln \Phi_A + \Phi_B \ln \Phi_B + \chi_1 \Phi_A \Phi_B + \chi_2 \Phi_A \Phi_P + \chi_3 \Phi_B \Phi_P, \quad (1)$$

где T – температура, выраженная в энергетических единицах; Φ_P , Φ_A и Φ_B – объемные доли в растворе полимера и молекул А и Б ($\Phi_A + \Phi_B + \Phi_P = 1$); χ_1 , χ_2 и χ_3 – параметры взаимодействия Флори – Хаггинса для соответствующих компонентов.

Полная свободная энергия полимерной сетки складывается из свободной энергии (1), упругой энергии F_{el} и свободной энергии F_0 , связанной с наличием зарядов на цепях сетки

$$F = F_{int} + F_{el} - F_0 \quad (2)$$

Слагаемое F_{el} вслед за работами [2–4] будем записывать в форме Флори [16]

$$\frac{F_{el}}{T} = 3 \frac{\Phi_P}{m} \left[\frac{(\Phi_0/\Phi_P)^{1/2} - 1}{2} - \frac{2}{f} \ln \left(\frac{\Phi_P}{\Phi_0} \right)^{1/2} \right], \quad (3)$$

где f – функциональность точек ветвления в сетке, а Φ_0 – объемная доля полимера в сетке в так называемом состоянии начала отсчета, в котором цепи сетки принимают конформацию, наиболее близкую к гауссовой. В работе [2] показано, что если полимерная сетка получена сшиванием в присутствии большого количества растворителя, то $\Phi_0 \sim m^{-1/2}$, при сшивании в сухом состоянии величина Φ_0 порядка единицы.

Что касается вклада F_0 за счет заряженности сетки, то, как показано в работе [4], основную роль играет трансляционная энтропия газа противоионов; вклад в свободную энергию, связанный с собственно электростатическими взаимодействиями, оказывается при этом очень малым. Поэтому можно записать (ср. [4, 5])

$$\frac{F_0}{T} = \frac{\Phi_P}{\sigma} \ln \frac{\Phi_P}{\sigma} \quad (4)$$

Выражение (2) задает свободную энергию набухающей полимерной сетки в расчете на элементарную ячейку. Для записи термодинамических условий равновесия необходимо знать аналогичное выражение F' для раствора вне сетки. Поскольку в этом растворе нет полимера и нет противоионов, имеем

$$\frac{F'}{T} = \Phi_A^0 \ln \Phi_A^0 + \Phi_B^0 \ln \Phi_B^0 + \chi_1 \Phi_A^0 \Phi_B^0, \quad (5)$$

где Φ_A^0 и Φ_B^0 – объемные доли молекул А и Б в растворителе вне сетки.

Для нахождения равновесных значений Φ_A , Φ_B и Φ_P необходимо про- минимизировать полную свободную энергию системы (включая саму сетку и растворитель вне сетки) по количеству частиц растворителя сортов А и Б внутри сетки и объему набухающей сетки V с учетом условий несжимаемости

$$\begin{aligned} \Phi_A + \Phi_B + \Phi_P &\approx 1 \\ \Phi_A^0 + \Phi_B^0 &= 1 \end{aligned} \quad (6)$$

Минимизацию проще всего осуществить следующим образом: используя условия (6), выразить в соотношениях (1) и (5) Φ_B и Φ_B^0 через Φ_A , Φ_P и Φ_A^0 т. е. рассматривать как независимый компонент растворителя лишь молекулы сорта А. Условие минимизации полной свободной энергии по числу таких молекул внутри сетки (эквивалентное условию равенства соответствующих химических потенциалов) может быть тогда сведено к следующему уравнению:

$$\frac{\partial F}{\partial \Phi_A} - \frac{\partial F'}{\partial \Phi_A^0} = \frac{\partial F}{\partial \Phi_B} - \frac{\partial F'}{\partial \Phi_B^0}, \quad (7)$$

где частные производные в выражениях (2) и (5) должны браться при

фиксированных значениях остальных объемных долей Φ . Уравнения (6) и (7) неявным образом задают зависимость $\Phi_A(\Phi_P)$ при фиксированных значениях Φ_A^0 и Φ_B^0 . Эта зависимость должна учитываться при минимизации по объему сетки V ; соответствующее условие минимизации может быть приведено к виду

$$\frac{\partial ((F - F')/\Phi_P)}{\partial \Phi_P} \Big|_{\Phi_A = \Phi_A(\Phi_P)} = 0, \quad (8)$$

где дифференцирование в выражениях (2) и (5) осуществляется при значениях Φ_A и Φ_B , выраженных через Φ_P согласно равенствам (6) и (7).

После дифференциации уравнения (7) и (8) принимают следующий вид:

$$\ln \left(\frac{1 - \Phi_P - \Phi_A}{1 - \Phi_A} \frac{\Phi_A}{\Phi_A^0} \right) = -2\chi_1(\Phi_A - \Phi_A^0) + (\chi_2 - \chi_3 - \chi_1)\Phi_P \quad (9)$$

$$\begin{aligned} & -\Phi_A \ln \Phi_A - (1 - \Phi_A) \ln (1 - \Phi_P - \Phi_A) - \Phi_P \frac{d\Phi_A}{d\Phi_P} (\ln \Phi_A - \\ & - \ln (1 - \Phi_P - \Phi_A)) - \Phi_P - \chi_1 \Phi_A (1 - \Phi_A) - \chi_3 \Phi_P^2 + \\ & + (\chi_2 - \chi_3 - \chi_1) \Phi_P^2 \frac{d\Phi_A}{d\Phi_P} + \chi_1 \Phi_P \frac{d\Phi_A}{d\Phi_P} (1 - 2\Phi_A) + \\ & + \frac{\Phi_P}{\sigma} + \frac{\Phi_0}{m} \left(- \left(\frac{\Phi_P}{\Phi_0} \right)^{\frac{1}{\sigma}} + \frac{2}{f} \frac{\Phi_P}{\Phi_0} \right) + \Phi_A^0 \ln \Phi_A^0 + \\ & + (1 - \Phi_A^0) \ln (1 - \Phi_A^0) + \chi_1 \Phi_A^0 (1 - \Phi_A^0) = 0, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$\frac{d\Phi_A}{d\Phi_P} = \frac{\chi_2 - \chi_3 - \chi_1 + \Phi_B^{-1}}{-\Phi_A^{-1} - \Phi_B^{-1} + 2\chi_1} \quad (11)$$

Система алгебраических уравнений (9) и (10) задает зависимость Φ_P и Φ_A , т. е. равновесных размеров сетки и состава растворителя внутри нее, от величины Φ_A^0 , характеризующей состав растворителя вне сетки при различных значениях параметров χ_1 , χ_2 и χ_3 . Решение этой системы уравнений было произведено численно с использованием ЭВМ.

Результаты теории и их обсуждение. На рис. 1 приведены типичные результаты вычислений для незаряженной полимерной сетки ($\sigma = \infty$). Численные расчеты здесь и ниже проводили при значениях параметров $f=4$, $\Phi_0=0.01$, $m=100$. На рис. 1 (кривые 1', 2') показана зависимость коэффициента набухания образца сетки (относительно состояния начала отсчета) $\alpha = (\Phi_0/\Phi_P)^{\frac{1}{\sigma}}$ от объемной доли плохого растворителя $n_0 = \Phi_A^0/(\Phi_A^0 + \Phi_B^0)$ (здесь и ниже мы будем для определенности полагать, что растворитель А по качеству хуже растворителя Б, т. е. что $\chi_2 > \chi_3$). Видно, что функция $\alpha(n_0)$ изменяется быстро, но не скачкообразно, т. е. в случае незаряженной сетки коллапс в смешанном растворителе, как правило, не имеет характера фазового перехода. Этот факт находится в соответствии с известными экспериментальными наблюдениями [1, 7].

На рис. 1 (кривые 1'', 2'') показано перераспределение состава растворителя внутри сетки по сравнению с составом растворителя вне ее. Видно, что обогащение образца сетки хорошим растворителем может быть очень значительным; расчеты показывают, что оно тем больше, чем больше параметр χ_1 . Это не удивительно, так как с ростом χ_1 растет тенденция к фазовому расслоению растворителя, и предпочтительная сольватация хорошего растворителя на образце сетки, изменяющая свободную энергию в том же направлении, что и фазовое расслоение, является относительно выгодной. Из рис. 1 видно, что при больших значениях χ_1 зависимость $\alpha(n_0)$ становится немонотонной — вблизи критической точки для фазового расслоения растворителя ($\chi_{1c}=2$, $n_{0c}=\frac{1}{2}$) возникает дополнительное эффективное притяжение. Природа этого притяжения уже была описана в работе [17] применительно к переходу клубок — глобула в одиночной макромолекуле.

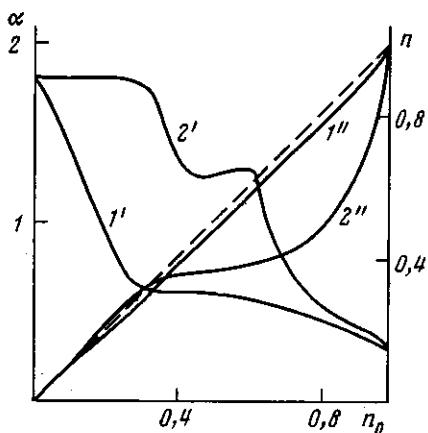


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости коэффициента набухания α ($1'$, $2'$) и объемной доли плодообразителя внутри сетки n ($1''$, $2''$) от n_0 для незаряженных сеток: $1'$ и $1'' - \chi_1 = \chi_3 = 0$ и $\chi_2 = 1$; $2'$ и $2'' - \chi_1 = 2$, $\chi_2 = 1$, $\chi_3 = 0$

Рис. 2. Зависимости α (а) и n (б) от n_0 для заряженной сетки при $\chi_1 = 1,5$, $\chi_3 = 0$, $\chi_2 = 3$; $\sigma = 11$

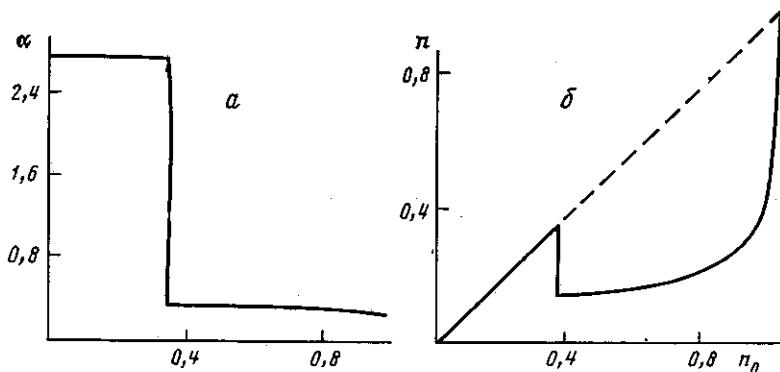


Рис. 2

На рис. 2 показаны типичные результаты для полимерной сетки, субцепи которой слабо заряжены ($\sigma=11$). Видно, что как и в однокомпонентном растворителе [4], наличие зарядов приводит к обострению зависимости $\alpha(n_0)$ и к появлению на этой зависимости скачка, т. е. к тому, что коллапс сетки осуществляется как фазовый переход первого рода (в соответствии с многочисленными экспериментами для заряженных сеток [7–14]). При малых значениях n_0 сетка набухает, и ее размеры определяются балансом упругих сил и расталкивающего давления газа противоионов (ср. [4]), при этом состав растворителя внутри сетки практически совпадает с составом растворителя вне ее (рис. 2, б). В сколлапсированном глобулярном состоянии (при больших значениях n_0) размеры сетки определяются некулоновскими взаимодействиями, и состав растворителя внутри сетки может значительно отличаться от состава растворителя вне ее (рис. 2, б).

Зависимости, представленные на рис. 3 и 4, соответствуют случаю $\chi_2 = \chi_3$, когда полимер имеет одинаковое средство к обеим компонентам растворителя. Видно, что и в этом случае внутри сетки происходит перераспределение растворителя, причем при $\chi_1 > 0$ происходит обогащение образца компонентом, объемная доля которого в окружающем растворителе меньше, а при $\chi_1 < 0$ – наоборот. Кроме того, при $\chi_1 > 0$ происходит дополнительное набухание сетки по сравнению со случаем чистого растворителя, а при $\chi_1 < 0$ – дополнительное сжатие сетки. Этот эффект связан с тем, что при $\chi_2 = \chi_3$ эффективный параметр взаимодействия полимер – растворитель изменяется на величину, пропорциональную χ_1 , поскольку любой контакт полимер – растворитель уменьшает число контактов растворитель А – растворитель Б. По этой же причине при $\chi_1 > 0$ полимерная сетка адсорбирует компонент, объемная доля которого в окруж-

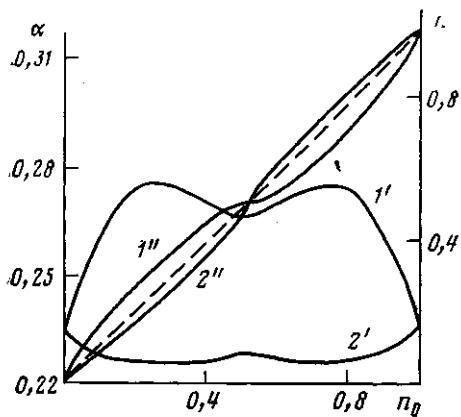


Рис. 3. Зависимости α ($1'$, $2'$) и n ($1'', 2''$) от n_0 для незаряженных сеток: $1'$ и $1''$ — $\chi_1=\chi_2=\chi_3=1$; $2', 2''$ — $\chi_1=-0,5$, $\chi_2=\chi_3=-1$

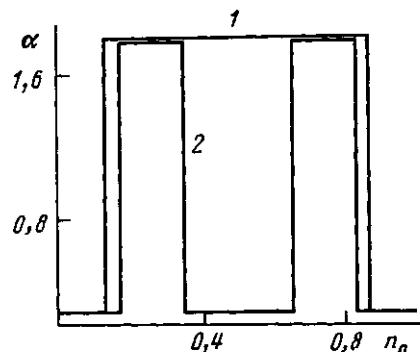


Рис. 4. Зависимости α от n_0 для заряженной сетки: $1 - \chi_2=\chi_3=1,0$, $\chi_1=-0,4$ и $\sigma=34$; $2 - \sigma=36$

жающем растворителе меньше, при этом уменьшается число невыгодных контактов.

Как видно из рис. 3 и 4, изменение набухания с изменением n_0 в случае незаряженной сетки происходит непрерывным образом, а при наличии зарядов — скачком. Интересные случаи представлены на рис. 4. При параметрах, соответствующих кривой (1), полимерная сетка, находясь в смеси двух плохих растворителей, при промежуточных значениях состава растворителя пребывает в несколлапсированном состоянии. В этом случае при изменении состава растворителя осуществляется так называемый возвратный коллапс полимерной сетки. Это явление действительно наблюдалось экспериментально [18]. Аналогичный эффект был предсказан и для обычного перехода клубок — глобул [15]. На рис. 4 (кривая 2) показана еще более экзотическая ситуация двойного возвратного коллапса. Это явление обусловлено теми же причинами, что немонотонный ход кривых $1'$, $2'$ на рис. 3.

Большинство изложенных результатов находятся в согласии с экспериментальными данными по коллапсу сеток в смешанных растворителях. Это, однако, касается в основном данных о зависимости размеров сетки от состава растворителя. Измерения эффекта перераспределения растворителя внутри сетки (рис. 1, кривые $1'', 2''$; рис. 2, б и рис. 3, кривые $1'', 2''$) до сих пор не проводились. Такие измерения явились частью настоящей работы. Результаты ее излагаются ниже.

Исследовали сополимерный гель-акриламид: N,N'-метилен-бис-акриламид: метакрилат натрия = 97,96 : 0,21 : 1,83. Гель содержал звенья метакрилата натрия, введенные на стадии синтеза. Методика синтеза подробно описана в работе [10]. Полученные образцы отмывали в дистиллированной воде в течение 7 сут, подсушивали на воздухе, а затем помещали в термостабилизируемую смесь осадителя (изопропанол) с водой. Состав растворителя характеризовали объемной долей осадителя n_0 , рассчитанной в предположении об аддитивности объемов при смешении. Растворители меняли в течение 3–4 недель несколько раз до достижения равновесия между гелем и средой. Степень набухания гелей характеризовали величиной $\alpha = (V/V_0)^{1/3}$, где V_0 и V — объем синтезированного образца и образца, достигшего равновесия. Величины V_0 , V рассчитывали из значений первоначального диаметра во время синтеза и равновесного диаметра цилиндрических образцов. Последние определяли на компараторе с точностью $\pm 0,2\%$. Растворитель из гелей выделяли поликонденсацией в вакууме. Состав растворителя внутри гелей характеризовали по показателю преломления на основании калибровочной кривой.

На рис. 5, а показаны типичные результаты для зависимости $\alpha(n_0)$, на рис. 5, б — для перераспределения растворителя внутри сетки. Из сравнения с рис. 2, а и б видно, что качественное соответствие теории и эксперимента хорошее: коллапс заряженных сеток происходит скачкообразно и является фазовым переходом первого рода; в несколлапсированном клубковом состоянии перераспределения растворителя внутри сетки не

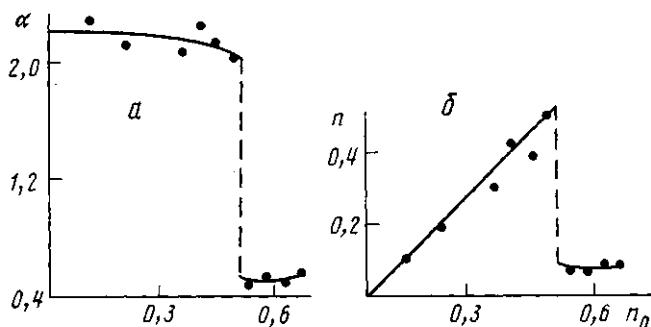


Рис. 5. Экспериментальные зависимости α (а) и n (б) от объемной доли изопропанола n_0 для акриламидных сеток

происходит, а в сколлапсированной фазе сетка оказывается существенно обогащенной растворителем лучшего качества. Аналогичные результаты получаются для незаряженных сеток с той лишь разницей, что коллапс в этом случае является непрерывным (не фазовым переходом). Таким образом, эксперименты подтверждают существование описанного выше эффекта перераспределения растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tanaka T. // Phys. Rev. Letters. 1978. V. 40, № 2. P. 820.
2. Khokhlov A. R. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 376.
3. Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 10. С. 736.
4. Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Математические методы для исследования полимеров. Пущино. 1982. С. 45.
5. Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.
6. Ilavsky M. // Polymer. 1981. V. 22. № 12. P. 1687.
7. Tanaka T., Fillmore D., Sun S.-T., Nishio I., Swislow G., Shan A. // Phys. Rev. Letters. 1980. V. 45. № 20. P. 1636.
8. Tanaka T., Sun S.-T., Nishio I. // Scattering Techniques in the Applications to Supramolecular and Nonequilibrium Systems. № 73. N. Y., 1981. P. 321.
9. Ilavsky M., Hrouz J., Havlicek I. // Polymer. 1985. V. 26. № 10. P. 1514.
10. Ilavsky M. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 7. P. 782.
11. Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р., Василевская В. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 392.
12. Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р., Павлова Н. Р., Василевская В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 500.
13. Стародубцев С. Г., Павлова Н. Р., Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 485.
14. Хохлов А. Р., Василевская В. В., Стародубцев С. Г., Павлова Н. Р., Рябина В. А. // Процессы студнеобразования в полимерных системах. Саратов, 1985. С. 78.
15. Шахнович К. И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Пущино: Институт белка АН СССР, 1984. 129 с.
16. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, 1953.
17. De Gennes P. G. // J. Phys. Letters. 1976. V. 37. № 4. P. 59.
18. Katayama S., Hirokawa I., Tanaka T. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2641.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15.IX.1987

Всесоюзный научно-исследовательский
институт глазных болезней МЗ СССР

COLLAPSE OF POLYMER NETWORKS IN A MIXED SOLVENT

Vasilevskaya V. V., Ryabina V. A., Starodubtsev S. G.,
Khokhlov A. R.

Summary

The phenomenon of the collapse of polymer networks in a mixed solvent has been theoretically studied. The collapse is shown to be accompanied by essential redistribution of a solvent in the collapsed network. In some cases in a mixed solvent the reversed collapse of a network is possible. The experimental study of the collapse of polyacrylamide gels in a mixed solvent confirms the conclusion about the redistribution of a solvent in the collapsed phase.