

© 1990 г. Ю. Б. Мельниченко, В. В. Кленко, В. В. Шилов

ДИФФУЗИЯ МАЛЫХ ЧАСТИЦ В ПОЛИМЕРНОМ ГЕЛЕ

Измерена зависимость коэффициента диффузии D воды от концентрации ϕ желатинового геля. Показано, что в режиме $kR < 1$ (k – константа экранировки, R – радиус диффундирующих частиц) D/D_0 ($\phi=0$) = $= 1 - 1,87 \sqrt{\phi}$, что подтверждает результаты расчетов в рамках модели эффективной среды, а также свидетельствует о чисто гидродинамическом взаимодействии молекул растворителя и полимера в исследуемой системе.

В последние годы для описания подвижности малых частиц в полуразбавленных полимерных растворах и гелях был развит подход, основывающийся на модели самодиффузии броуновских частиц в системе хаотически расположенных препятствий, решаемой на основе концепции эффективной среды [1]. Подвижность частиц в такой модели может ограничиваться благодаря гидродинамическому взаимодействию частицы самой с собой, возникающему из-за отражения гидродинамических возмущений от препятствий (центров рассеяния), а также вследствие прямого рассеяния частиц этими центрами. В работе [2] показано, что при учете обоих механизмов взаимодействия коэффициент самодиффузии D частиц в пределе бесконечно малой объемной доли ϕ препятствий должен изменяться по закону

$$D/D_0 = 1 - A\sqrt{\phi} - B\phi, \quad \phi \rightarrow 0, \quad (1)$$

где $D_0 = D$ ($\phi=0$), A и B – положительные константы, зависящие от размера диффундирующих частиц и радиуса отталкивания рассеивающих центров. В формуле (1) вклад члена $\sqrt{\phi}$ соответствует гидродинамическому самовзаимодействию, а линейный член, существенный при больших ϕ , – механизму рассеяния. В работе [3] для систем с чисто гидродинамическим взаимодействием между броуновскими частицами и препятствиями получено выражение

$$D/D_0 = \exp(-kR) \approx 1 - kR \quad \text{при } kR < 1 \quad (2)$$

Здесь k – константа экранировки, отражающая степень сопротивления полимерной сетки потоку жидкости (для статистических полимерных клубков с экранировкой Дебая – Бики $k \sim \sqrt{\phi}$), а R – радиус диффундирующих частиц. Из формулы (2) следует, что при достаточно малых R можно оставаться в асимптотическом режиме $kR < 1$ при изменении концентрации препятствий в довольно широких пределах.

В качестве трейсерных частиц в экспериментах по изучению подвижности в полуразбавленный полимерный раствор или гель обычно вводят сферические белки, вирусы, латексы или мицеллы, размер которых составляет от нескольких десятков до тысяч ангстрем. В ранних экспериментах по седиментации наблюдали предельное поведение $\sim \phi^{0.5}$ [4]. Однако усовершенствование методики аналитического центрифугирования и учет возмущающих факторов, таких как адсорбция полимера поверхностью диффундирующих частиц, показало, что в действительности имеет место зависимость вида $\phi^{0.62}$ [5]. Полученные недавно экспериментальные данные по светорассеянию на оптических зондовых частицах [6] также свидетельствуют о том, что коэффициент самодиффузии трейсеров изменяется по закону $D \sim \exp(-a\phi^v)$ с индексом $v = 0.6 - 1$, превышающим теоретическое значение 0.5. Наблюдающееся несоответствие экспериментальной и теоретической величины v может быть связано с относительно большими размерами использовавшихся трейсеров, что приводит к нарушению неравенства (2). При этом в эксперименте определяется не асимптотическое, а некоторое эффективное v . Цель настоящей работы – изучение зависимости коэффициента самодиффузии воды от концентрации желатинового геля и определение асимптотического индекса v в области значений $kR < 1$, лег-

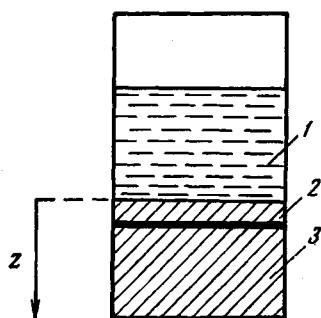


Рис. 1

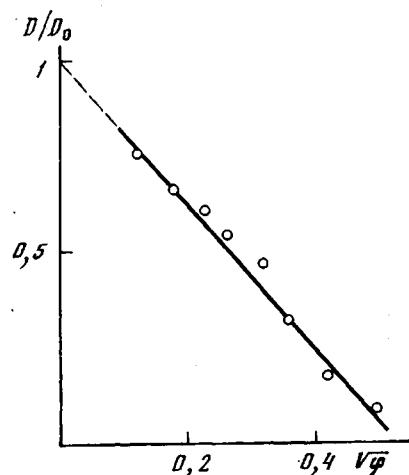


Рис. 3

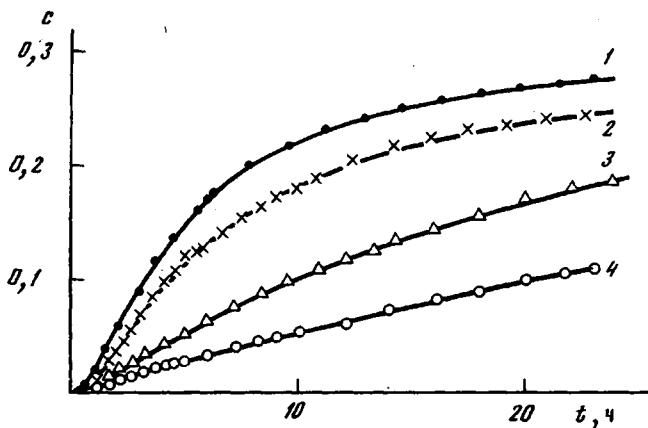


Рис. 2

Рис. 1. Кювета для определения коэффициента диффузии растворителя в геле методом пропускания медленных нейтронов: 1 – H_2O ; 2 – нейтронный пучок (падает на кювету перпендикулярно плоскости рисунка); 3 – желатиновый гель, насыщенный D_2O

Рис. 2. Кинетическая зависимость концентрации продиффундировавшей H_2O при концентрациях желатины в геле $\phi=0,0338$ (1); 0,0683 (2); 0,1769 (3) и 0,2536 (4)

Рис. 3. Коэффициент диффузии воды как функция концентрации желатины

ко достигаемой благодаря использованию в качестве трейсеров частиц самого низкомолекулярного растворителя.

Для приготовления гелей использовали желатину из костей крупного рогатого скота производства завода «Полимер-фото» (Казань). Вязкость 10%-ного водного раствора при 40° составляла 0,02 Па·с, $\text{pH}=6,2$, изоэлектрическая точка 4,7. Растворителем служила тяжелая вода со степенью дейтериирования 99,8%. Вначале сухую желатину смешивали с D_2O в необходимых пропорциях (с учетом того, что желатина содержит 11% остаточной воды) и давали ей набухать в течение 2 ч при комнатной температуре. После этого смесь нагревали до 45° , тщательно перемешивали до полной гомогенизации раствора и заливали в тонкостенную алюминиевую кювету (рис. 1), температуру которой поддерживали равной 16° . Полученные гели созревали в течение 12 ч. Указанные значения температуры ге-

леобразования и времени созревания выбирали исходя из имеющихся данных [7] о кинетике гелеобразования желатиновых гелей в зависимости от температуры закалки. Эти параметры обеспечили завершенность начального быстрого этапа гелеобразования, что позволяет рассматривать полученные гели в качестве квазиравновесных систем в течение времен наблюдения, не превышающих нескольких часов. Объемную долю ф желатины рассчитывали в предположении аддитивности объемов желатины и D₂O при плотности желатины, принимаемой равной 1,465 г/см³.

Макроскопический коэффициент диффузии воды определяли методом пропускания медленных нейтронов [8, 9], представляющим собой аналог метода меченых атомов. В качестве трейсеров при этом могут быть использованы протонированные молекулы растворителя, диффундирующие в гель, первоначально насыщенный дейтерированым аналогом того же растворителя. Благодаря существенному превышению полного нейтронного сечения взаимодействия медленных нейтронов с водородом над таковым для дейтерия, пропускание, т. е. отношение интенсивностей прошедшего и падающего на образец нейтронного пучка, существенно зависит от количества продиффундировавших в гель протонированных молекул. Для наблюдения за процессом диффузии формировали плоский пучок нейтронов с длиной волны 1,54 Å и малой высотой 0,5 мм. Пучок направляли на кювету на расстоянии $z=7,2$ мм ниже границы раздела гель – резервуар (рис. 1). В момент времени $t=0$ в кювету с гелем, насыщенным D₂O, заливали дистиллированную H₂O. В ходе эксперимента измеряли кинетическую зависимость пропускания в избранном перпендикулярном направлению потока трейсеров сечении геля. Соответствующую функцию $c(t)$, где c – весовая доля трейсеров в указанном сечении, рассчитывали из данных по пропусканию по методике [10]. Большой контраст полных нейтронных сечений легкой и тяжелой воды обеспечил малую абсолютную погрешность измерения концентрации, не превышающую $\Delta c=4 \cdot 10^{-4}$ при использовавшейся толщине кюветы 10 мм и экспозиции 5 мин. Термодиффузия в системе исключалась благодаря малому градиенту температуры по высоте кюветы, составлявшему 0,001°. Заметного набухания гелей не наблюдалось, о чем свидетельствовало отсутствие изменений размеров гелевых образцов по z до и после эксперимента.

Некоторые из полученных кинетических зависимостей концентрации трейсеров приведены на рис. 2. Непрерывные линии рассчитаны по уравнению

$$c(t, z) = \bar{c} [1 - \exp(-t/\tau)], \quad (3)$$

полученному при решении уравнения Фика для одномерной диффузии в предположении ступенчатого входного действия (концентрационный удар в момент времени $t=0$) и соответствующих граничных условий. В формуле (3) \bar{c} – средняя концентрация трейсеров в системе гель – резервуар, $\tau = -4z^2/\pi^2 D$. Обработка экспериментальных зависимостей $c(t, z)$ по формуле (3) с подгоночным параметром D позволила определить зависимость коэффициента диффузии воды от концентрации желатины. Как видно из рис. 3, эта зависимость в координатах $D/D_0 - \sqrt{\varphi}$ представляет собой прямую линию, описываемую уравнением

$$D/D_0 = 1 - 1,87\sqrt{\varphi}, \quad D_0 = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$$

в широком диапазоне концентраций желатины $0,0168 \leq \varphi \leq 0,2536$. При этом величина $kR = 1,87\sqrt{\varphi}$ изменяется в диапазоне $0,24 \leq kR \leq 0,94$.

Таким образом, полученные данные подтверждают теоретические предсказания работ [2, 3], согласно которым концентрационная зависимость коэффициента диффузии малых трейсеров в полимерном геле описывается асимптотическим индексом $v=0,5$. Неискаженный закон $\sqrt{\varphi}$, выполняющийся во всем исследованном диапазоне концентраций полимера, свидетельствует о чисто гидродинамическом характере взаимодействий трейсеров и препятствий в исследуемой системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Altenberger A. R., Tirrell M. V., Dahler J. S. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 9. P. 5122.
2. Altenberger A. R., Tirrell M. V. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 5. P. 2208.
3. Cukier R. I. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 2. P. 252.
4. Laurent T. C., Bjork I., Pietruszkiewicz A., Persson H. // Biochim. Biophys. Acta. 1963. V. 78. № 2. P. 351.
5. Langevin D., Rondeles F. // Polymer. 1978. V. 19. № 8. P. 875.
6. Phillips G. D. J., Ullmann G. S., Ullmann K., Lin T. H. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 11. P. 5242.
7. Djabourov M., Leblond J., Papon P. // J. phys. 1988. V. 49. № 2. P. 319.
8. Mel'nicenko Yu. B., Klepko V. V., Shilov V. V. // Polymer. 1988. V. 29. № 6. P. 1040.
9. Мельниченко Ю. Б., Шилов В. В., Липатов Ю. С., Булавин Л. А., Клепко В. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1554.
10. Иванецкий П. Г., Клепко В. В., Мельниченко Ю. Б., Шилов В. В. Препринт Киев. ин-та ядерн. исслед. КИЯИ-88-22. Киев, 1988. 22 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16.01.90

УДК 541.64:536.4

(C) 1990 г. Ж. К. Авлянов, С. А. Якимов, М. И. Юлдашева,
Т. А. Усманов

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИАНИЛИНА

Методами электронного парамагнитного резонанса, дериватографии и измерением электропроводности исследована термостабильность порошков и пленок полианилина. Показано, что основной реакцией, протекающей в области 50–180°, является выход денизирующей соляной кислоты из полимера. Уменьшение степени денирования полианилина при отжиге приводит к снижению интенсивности сигнала ЭПР и проводимости. Определена энергия активации реакции дегидрохлорирования денированного полианилина. При температурах выше 325° наблюдается термоокислительная деструкция полимера.

В последнее время значительно возросло количество исследований, посвященных полимерным проводникам. Одним из интересных представителей этого класса полимеров является полианилин, процесс денирования которого представляет собой простое кислотно-основное взаимодействие. Одной из важнейших эксплуатационных характеристик проводящих полимеров является их термическая стабильность.

В литературе встречаются отдельные работы, посвященные термической стойкости полианилина [1], однако авторы исследуют поведение полимера только при температуре 150°.

В настоящей работе детально рассмотрено поведение полианилина в широком интервале температур.

Порошки полианилина синтезировали и очищали по методике [2]. Пленки отливали из раствора в ДМФА и удаляли растворитель в вакууме при 60°. Денирование полимера проводили выдерживанием порошков и пленок в водных растворах соляной кислоты. Спектры ЭПР регистрировали на ЭПР-спектрометре SRC-200 D фирмы «Брукер». Электропроводность пленок определяли двухзондовым методом при постоянном напряжении 50 В.

Методом термогравиметрического анализа была определена потеря в весе порошков полианилина при повышении температуры от 15 до 500° со скоростью 5 град/мин. Обнаружено, что в случае неденированных образцов полианилина в интервале температур до 300° практически нет из-