

УДК 541.64:532.77

© 1991 г. В. В. Василевская, А. Р. Хохлов

## НАБУХАНИЕ И КОЛЛАПС ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК В РАСТВОРЕ ПОЛИМЕРА

Теоретически проанализирована термодинамика набухания полимерных сеток в растворе и расплаве другого полимера. Взаимодействие компонентов учтено в рамках приближения Флори – Хаггинса. Для сеток, приготовленных в присутствии большого количества растворителя, происходит скачкообразный переход от набухания в атермическом расплаве достаточно длинных цепей к сегрегации компонентов при росте параметра несовместимости. При набухании сетки в полимерном растворе существуют такие режимы набухания, когда сетка при увеличении концентрации полимера во внешнем растворе сначала уменьшает свои размеры и переходит в глобуллярное состояние, а затем скачкообразно разворачивается, причем концентрация линейного полимера внутри сетки при этом резко увеличивается.

Конформационные изменения, происходящие при набухании полимерных сеток в растворителях различного качества, в последнее время активно изучаются, особенно в связи с явлением коллапса сеток [1–5]. Данная работа посвящена теоретическому рассмотрению набухания и коллапса полимерных сеток в растворе линейного полимера, отличающегося от полимера сетки степенью сродства с растворителем.

Впервые проблема набухания сеток в растворе линейного полимера была поставлена в работе [6], где был рассмотрен чисто атермический случай (цепи сетки и полимера одинаковы, энергетическое взаимодействие звеньев цепи и молекул растворителя отсутствует). Было показано, что в большинстве режимов набухание сетки уменьшается с ростом концентрации линейного полимера в растворе, линейный полимер в значительных количествах проникает внутрь сетки (экспериментальной проверке этих выводов посвящены работы [7, 8]). В этой же работе было высказано предположение, что если линейный полимер отличается от полимера сетки, то даже при слабой несовместимости этих двух полимеров линейные цепи практически не будут проникать внутрь сетки, что должно приводить к гораздо более выраженной контракции сетки при росте концентрации раствора линейных макромолекул. Это предположение было проверено и подтверждено в работе [9], где были приняты во внимание энергетические взаимодействия звеньев сетки и линейного полимера между собой и с молекулами растворителя. Однако в работе [9] были описаны далеко не все возможные режимы поведения полимерных сеток, набухающих в полимерном растворителе, в частности практически не исследованными остались случаи осуществления скачкообразного коллапса (и обратного перехода – деколлапса) в рассматриваемых сетках. Именно эти случаи являются основным предметом анализа в данной работе.

**Сетка в расплаве полимера.** Рассмотрим сначала наиболее простой случай, когда сетка набухает в расплаве линейного полимера со степенью полимеризации  $P$ . Вычисления будем вести в рамках стандартной решеточной модели Флори – Хаггинса [10]. Тогда свободную энергию сетки в расчете на одну ячейку решетки и на фактор  $kT$  ( $k$  – константа Больцмана,  $T$  – температура) можно представить в виде суммы двух слагаемых

$$F = F_{int} + F_{el}, \quad (1)$$

где  $F_{int}$  – свободная энергия взаимодействия компонентов (в расчете на

ячейку решетки и на  $kT$ ), которую мы запишем в приближении Флори – Хаггинса [10]

$$F_{int} = \frac{(1-\varphi_N)}{P} \ln(1-\varphi_N) + \chi_{NP}\varphi_N(1-\varphi_N) \quad (2)$$

Здесь  $\varphi_N$  – объемная доля, занимаемая звенями сетки внутри сетки;  $\chi_{NP}$  – параметр взаимодействия звеньев сетки и линейного полимера. Для свободной энергии упругой деформации цепей сетки  $F_{el}$  воспользуемся выражением классической теории Флори<sup>1</sup> [11]

$$F_{el} = 3 \frac{\varphi_N}{m} \left[ \frac{(\varphi_0/\varphi_N)^{\frac{m}{2}} - 1}{2} - \frac{2}{f} \ln \left[ \left( \frac{\varphi_0}{\varphi_N} \right)^{\frac{m}{2}} \right] \right], \quad (3)$$

где  $m$  – средняя степень полимеризации цепей сетки;  $f$  – функциональность точек ветвления, а  $\varphi_0$  – объемная доля полимера в так называемом состоянии начала отсчета, где статистика цепей сетки наиболее близка к гауссовой. В работе [12] показано, что значение  $\varphi_0$  определяется условиями приготовления сетки; например, если сетка получена сшиванием в сухом состоянии, то  $\varphi_0 \sim 1$ , если же синтез происходил в присутствии избытка растворителя, то  $\varphi_0 \sim m^{-\frac{1}{2}}$ .

Равновесные размеры образца сетки определяются из условия равенства нулю осмотического давления

$$\pi = \varphi_N^2 \frac{\partial (F/\varphi_N)}{\partial \varphi_N} \quad (4)$$

Подставляя выражение для свободной энергии [1–3] в равенстве (4), получим

$$\frac{1}{P} \ln(1-\varphi_N) + \varphi_N \left( \frac{1}{P} - \beta \right) + \chi_{NP}\varphi_N^2 + \gamma\varphi_N^{\frac{m}{2}} = 0, \quad (5)$$

где  $\beta = 2/f_m$ ,  $\gamma = \varphi_0^{\frac{m}{2}}/m$ .

Соотношение (5) показывает, что в атермическом случае  $\chi_{NP}=0$ , сетка всегда набухает (как это и было показано в работе [6]). При этом можно выделить два режима: при  $P < m\varphi_0$  размеры субцепей  $R$  оказываются порядка  $R \sim m^{1/2}/P^{1/2}$ , т. е. происходит набухание субцепей за счет эффекта исключенного объема; если же  $P > m\varphi_0$ , то  $R \sim m^{\frac{1}{2}}$ , что соответствует экранированию объемных взаимодействий в расплаве достаточно длинных цепей [11].

По мере увеличения параметра взаимодействия  $\chi_{NP}$  и роста отталкивания между мономерными звенями сетки и полимера, сетка уменьшает свои размеры вплоть до  $\varphi_N \sim 1$ , когда происходит практически полная сегрегация сетки от окружающего полимерного расплава. Характерные зависимости  $\varphi_N(\chi_{NP})$ , вычисленные согласно соотношению (5), показаны на рис. 1. Видны два качественно различных случая: либо плавная контракция сетки с ростом параметра  $\chi_{NP}$  (кривая 1), либо скачкообразный коллапс (кривая 2). Анализ показывает, что скачок на зависимости  $\varphi_N(\chi_{NP})$  должен осуществляться лишь при  $\varphi_0 \ll 1$ , т. е. для сеток, приготовленных в присутствии большого количества растворителя, и только для значений  $P$ , больших критического значения:  $P > P_{cr} \sim \gamma^{\frac{m}{2}}/\beta^{\frac{m}{2}} \sim m\varphi_0 / \left( \frac{f}{2} \right)^{\frac{m}{2}}$ .

Следует отметить, что описанное значительное скачкообразное изменение объема сетки (для случая  $P > P_{cr}$  оно наблюдается при  $\chi_{NP} \sim \frac{m^{\frac{m}{2}}}{P}$ , при

<sup>1</sup> Качественные выводы данной работы не зависят от вида используемого выражения для  $F_{el}$ , в частности, если положить [11]

$$F_{el} = \frac{3}{2} \frac{\varphi_0}{m} \left[ \left( \frac{\varphi_0}{\varphi_N} \right)^{\frac{m}{2}} + \left( \frac{\varphi_N}{\varphi_0} \right)^{\frac{m}{2}} \right],$$

то это приводит к полностью аналогичным результатам.

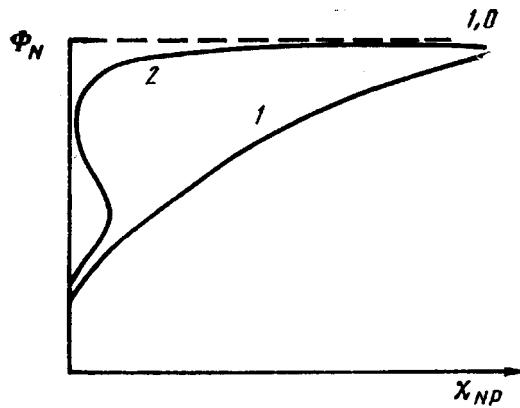


Рис. 1. Зависимости  $\Phi_N(\chi_{NP})$ , определяемые соотношением (5) для  $P < P_{cr}$  (1) и  $P > P_{cr}$  (2)

этом значение  $\Phi_N$  изменяется от  $\Phi_N \sim \varphi_0 \ll 1$  до  $\Phi_N \sim 1$ ) происходит в случае незаряженных гибких цепей сеток, коллапс которых в низкомолекулярном растворителе всегда является плавным.

Физический смысл найденного эффекта состоит в том, что с ростом параметра  $\chi_{NP}$  мы приближаемся к области несовместности линейного параметра и полимера сетки, поэтому при некотором критическом значении этого параметра для достаточно больших  $P$  происходит скачкообразная сегрегация.

**Сетка в полимерном растворе.** Рассмотрим теперь случай, когда сетка набухает в растворе линейного полимера. Свободную энергию сетки по-прежнему можно записать в виде суммы (1), причем выражение (3) для свободной энергии упругой деформации  $F_{el}$  также сохраняется, а для  $F_{int}$  в рамках приближения Флори — Хаггинса теперь необходимо записать следующее выражение:

$$F_{int} = \frac{\Phi_P^{in}}{P} \ln \varphi_P^{in} + (1 - \varphi_P^{in} - \Phi_N) \ln (1 - \varphi_P^{in} - \Phi_N) + \chi_{NP} \Phi_N \varphi_P^{in} + \chi_{NS} \Phi_N (1 - \varphi_P^{in} - \Phi_N) + \chi_{PS} \varphi_P^{in} (1 - \varphi_N - \varphi_P^{in}), \quad (6)$$

где  $\varphi_P^{in}$  — объемная доля линейного полимера внутри сетки;  $\chi_{NP}$ ,  $\chi_{NS}$ ,  $\chi_{PS}$  — параметры взаимодействия Флори — Хаггинса систем сетка — полимер, сетка — растворитель и полимер — растворитель соответственно.

Для того чтобы сформулировать условия равновесного набухания сетки, необходимо еще записать выражение для свободной энергии (отнесенной к фактору  $kT$ ), приходящейся на одну ячейку решетки для пространства вне сетки. Имеем

$$F^{out} = \frac{\Phi_P^{out}}{P} \ln \varphi_P^{out} + (1 - \varphi_P^{out}) \ln (1 - \varphi_P^{out}) + \chi_{PS} \varphi_P^{out} (1 - \varphi_P^{out}), \quad (7)$$

где  $\varphi_P^{out}$  — объемная доля полимера вне сетки.

Равновесный размер сетки (т. е. однозначно связанная с этим размером величина  $\Phi_N$ ), а также состав раствора внутри сетки, который определяется величиной  $\varphi_P^{in}$ , можно найти исходя из обычных условий равновесия [3]: равенства химических потенциалов

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi_P^{in}} = \frac{\partial F^{out}}{\partial \varphi_P^{out}} \quad (8)$$

и осмотических давлений

$$-F + \frac{\partial F}{\partial \Phi_N} \Phi_N + \frac{\partial F}{\partial \varphi_P^{in}} \varphi_P^{in} = -F^{out} + \frac{\partial F^{out}}{\partial \varphi_P^{out}} \varphi_P^{out} \quad (9)$$

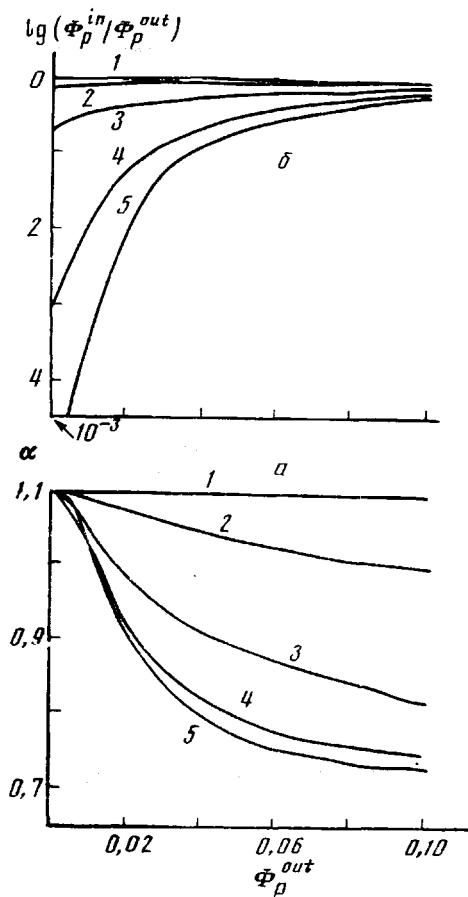


Рис. 2. Зависимости  $\alpha$  (а) и  $\lg(\Phi_p^{in}/\Phi_p^{out})$  (б) от  $\Phi_p^{out}$  для  $\chi_{NP}=\chi_{PS}=\chi_{NS}=0$  и для  $P=1$  (1), 10 (2), 100 (3), 500 (4) и 1000 (5)

Подставляя равенства (3), (6) и (7) в соотношения (8) и (9), получим систему уравнений

$$\frac{1}{P} \ln \frac{\Phi_p^{in}}{\Phi_p^{out}} - \ln \left( \frac{1-\Phi_p^{in}-\Phi_N}{1-\Phi_p^{out}} \right) + 2\chi_{PS}(\Phi_p^{out} - \Phi_p^{in}) + (\chi_{NP} - \chi_{PS} - \chi_{NS})\Phi_N = 0$$

$$\frac{2}{3} \gamma \Phi_N^{1/2} + \ln \left( \frac{1-\Phi_p^{in}-\Phi_N}{1-\Phi_p^{out}} \right) + \Phi_N(1-\beta) + (\Phi_p^{in} - \Phi_p^{out}) \left( 1 - \frac{1}{P} \right) + \chi_{NS}\Phi_N^2 + \chi_{PS}[(\Phi_p^{in})^2 - (\Phi_p^{out})^2] - (\chi_{NP} - \chi_{PS} - \chi_{NS})\Phi_N = 0,$$

которая решалась численно при  $\gamma = \frac{\Phi_0^{1/2}}{m} = 7 \cdot 10^{-4}$ ,  $\beta = \frac{2}{fm} = 5 \cdot 10^{-3}$  для

различных значений  $\chi_{NP}$ ,  $\chi_{NS}$  и  $\chi_{PS}$ .

Результаты наших расчетов для атермического случая  $\chi_{NP}=\chi_{PS}=\chi_{NS}=0$ , который уже был рассмотрен в работе [6], приведены на рис. 2. На рис. 2, а показаны зависимости коэффициента набухания сетки относительно состояния начала отсчета  $\alpha=(\phi_0/\phi_N)^{1/2}$  от объемной доли полимера во внешнем растворе  $\Phi_p^{out}$  для различных значений степени полимеризации линейного полимера  $P$  (при этом считали, что  $\phi_0=0,01 \ll 1$ , т. е. что сетка приготовлена в присутствии большого количества растворителя). На рис. 2, б изображены аналогичные зависимости для отношения  $\Phi_p^{in}/\Phi_p^{out}$ , т. е. для коэффициента, характеризующего изменение концентра-

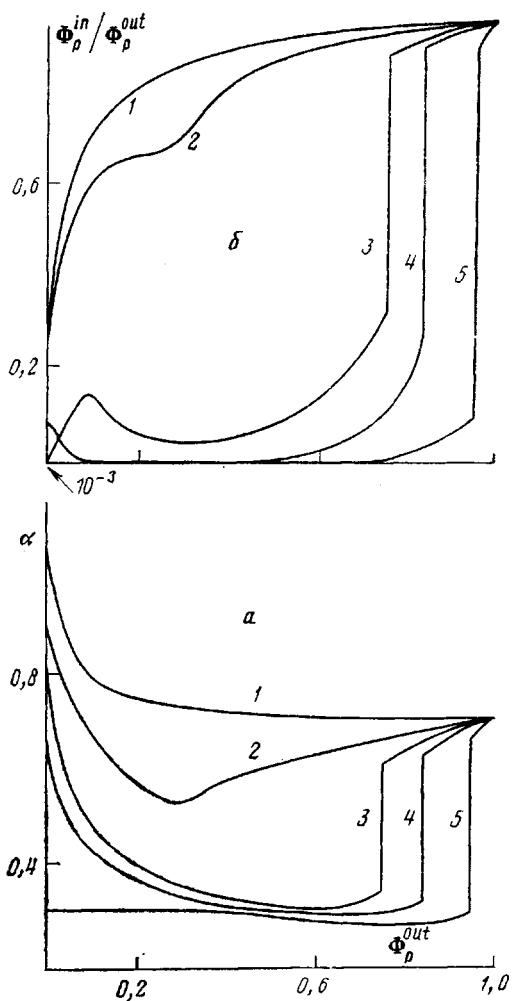


Рис. 3. Зависимости  $\alpha$  (а) и  $\Phi_p^{in}/\Phi_p^{out}$  (б) от  $\Phi_p^{out}$   
для  $P=100$ ,  $\chi_{NP}=\chi_{PS}=0$  и  $\chi_{NS}=0$  (1); 0,3 (2); 0,4  
(3); 0,5 (4) и 1 (5)

ции полимерного раствора внутри сетки. Видно, что, как уже отмечалось в работах [6, 9], с увеличением  $\Phi_p^{out}$  происходит уменьшение набухания сетки, что отвечает известному эффекту экранирования объемных взаимодействий в концентрированных растворах. При достаточно больших значениях  $P$  это «отбухание» сетки происходит в довольно узкой области малых концентраций линейного полимера, вне которой размеры сетки практически не изменяются и соответствуют тем, которые имела бы сетка в отсутствие эффекта исключенного объема. В этой же области малых концентраций происходит существенное обогащение раствора внутри сетки полимерным компонентом (рис. 2, б): если при очень малых  $\Phi_p^{out}$  линейный полимер внутрь сетки практически не попадает, то уже при  $\Phi_p^{out}=0,5$  оказывается, что  $\Phi_p^{in} \sim \Phi_p^{out}$ .

На рис. 3 приведены графики зависимостей  $\alpha$  и  $\Phi_p^{in}/\Phi_p^{out}$  от  $\Phi_p^{out}$  для  $\chi_{NP}=\chi_{PS}=0$  при различных значениях параметра  $\chi_{NS}$ , т. е. для случая, когда качество растворителя, в котором сетка набухает, изменяется (для линейного полимера растворитель при этом остается хорошим). Видно, что при ухудшении качества растворителя для сетки характер зависимости  $\alpha(\Phi_p^{out})$  качественно изменяется. При малых значениях  $\Phi_p^{out}$  происходит постепенное «отбухание» сетки, которое, однако, сопровождается лишь

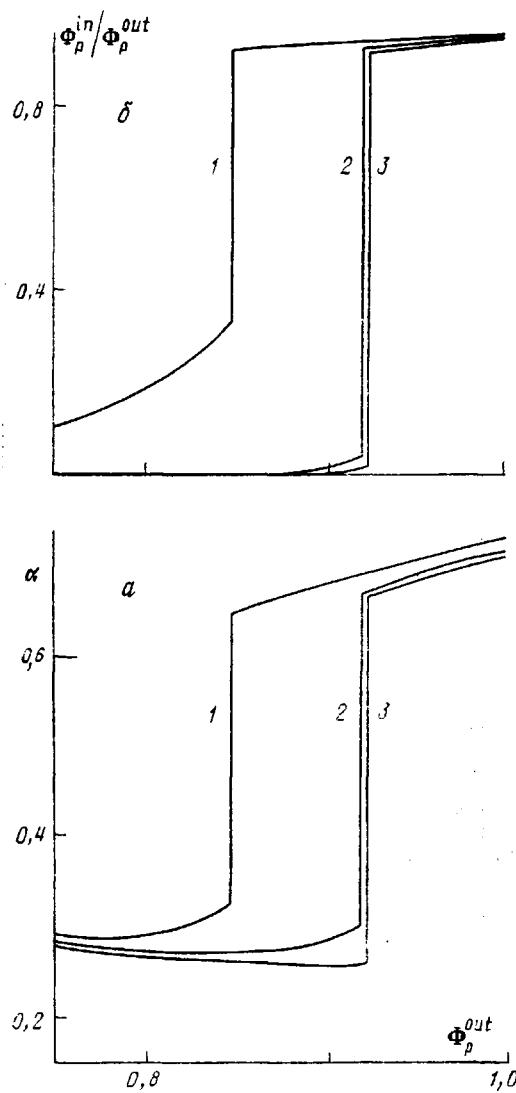


Рис. 4. Зависимости  $\alpha$  (а) и  $\Phi_P^{in}/\Phi_P^{out}$  (б) от  $\Phi_P^{out}$   
для  $\chi_{NS}=0,5$ ;  $\chi_{NP}=\chi_{PS}=0$  и  $P=100$  (1),  $500$  (2) и  
 $1000$  (3)

незначительным проникновением полимера в сетку, полимерный раствор как бы сдавливает образец сетки. При достаточно больших значениях  $\chi_{NS}=(0,4-0,5)$  это приводит к формированию при промежуточных  $\Phi_P^{out}$  глобулярного состояния сетки (хотя в отсутствие линейного полимера при этих значениях  $\chi_{NS}$  сетка еще существенно набухает). Только при больших значениях  $\Phi_P^{out}$  возможно проникновение значительной фракции линейных цепей внутрь сетки, что вызывает уменьшение внешнего «сдавливающего» давления и эффективное улучшение качества растворителя для сетки (соответственно сетка увеличивает свои размеры). Анализ показывает, что при достаточно больших значениях  $\Phi_P^{out}$  проникновение линейного полимера внутрь сетки и ее разворачивание происходит скачком (рис. 3).

Конформационные изменения, происходящие с сеткой при  $\chi_{NS}=0,4-0,5$ , можно соотнести с описанным в литературе явлением возвратного деколлапса [5, 13, 14] с той, однако, разницей, что в данном случае коллапс происходит непрерывно, а деколлапс — дискретно. Если же растворитель

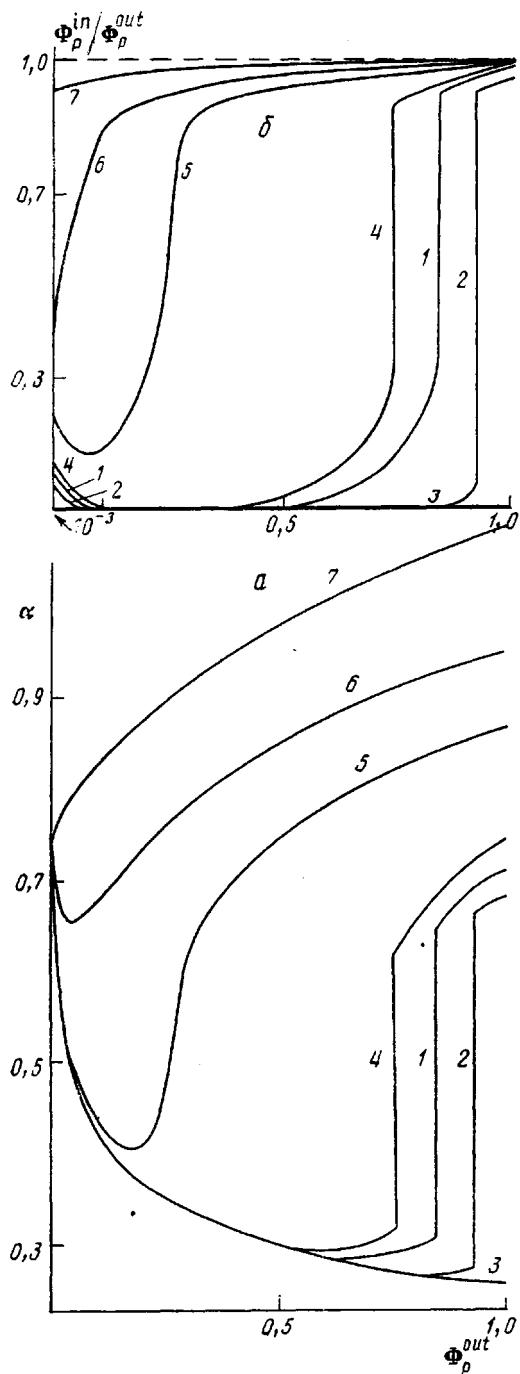


Рис. 5. Зависимости  $\alpha$  (а) и  $\Phi_p^{in}/\Phi_p^{out}$  (б) от  $\Phi_p^{out}$   
при  $\chi_{PS}=0$ ;  $\chi_{NS}=0.5$ ;  $P=100$  и  $\chi_{NP}=0$  (1); 0,01 (2);  
0,04 (3); -0,01 (4); -0,1 (5); -0,2 (6) и -0,5 (7)

для сетки изначально (т. е. при  $\Phi_p^{out}=0$ ) является плохим, то с ростом  $\Phi_p^{out}$  сетка продолжает пребывать в глобулярном состоянии вплоть до некоторого критического значения концентрации линейного полимера во внешнем растворе, когда происходит скачкообразное разворачивание сетки за счет проникновения в нее линейного полимера (рис. 3, случай  $\chi_{NS}=1$ ).

Скачок размеров сетки при высоких концентрациях линейного полимера во внешнем растворе зависит от степени полимеризации этого полимера: с увеличением  $P$  критическое значение  $\phi_P^{out}$ , а также амплитуда скачка увеличиваются. Это иллюстрируется зависимостями, представленными на рис. 4.

Наконец, на рис. 5 показано, как меняется обнаруженный эффект взаимного деколлапса при изменении сродства полимера сетки и линейного полимера, т. е. при изменении  $\chi_{NP}$ . Мы выбрали для расчетов значения  $\chi_{NS}=0,5$  и  $\chi_{PS}=0$  (низкомолекулярный  $\theta$ -растворитель для сетки и хороший растворитель для линейного полимера), при которых описываемые эффекты при  $\chi_{NP}=0$  являются наиболее выраженными (рис. 3). Из рис. 5 видно, что при  $\chi_{NP}>0$  (увеличение несовместимости звеньев сетки и полимера) скачок на зависимости  $\alpha(\phi_P^{out})$  смещается в сторону больших концентраций полимера в растворе, а при  $\chi_{NP}\sim m^{1/2}/P$  он вообще пропадает, так как при больших значениях  $\chi_{NP}$  сетка не смешивается с полимерным расплавом. Если же мы переходим в область отрицательных значений  $\chi_{NP}$  (притяжение звеньев сетки и линейного полимера), то скачок, наоборот, вначале смещается в область наименьших концентраций, затем вообще исчезает (кривая, отвечающая  $\chi_{NP}=-0,1$ ). При дальнейшем увеличении  $\chi_{NP}$  пропадает и немонотонность на зависимости  $\alpha(\phi_P^{out})$ , и сетка монотонно увеличивает свои размеры, поскольку линейный полимер, обладая высоким сродством к полимеру сетки, с самого начала проникает внутрь сетки и эффективно улучшает качество растворителя, в котором сетка набухает.

Таким образом, на основе теоретического рассмотрения настоящей работы оказывается возможным предсказать новый эффект, связанный с набуханием сеток в полимерном растворе. Этот эффект заключается в том, что существуют такие режимы набухания, при которых сетка при увеличении концентрации линейного полимера во внешнем растворе сначала «отбухает» и переходит в глобулярное состояние за счет «сдавливающего» воздействия извне линейных макромолекул, а затем линейные цепи «прорываются» внутрь сетки, обеспечивая ее скачкообразное разворачивание. Следует отметить, что скачкообразный деколлапс должен в данном случае наблюдаваться даже для незаряженных сеток на основе гибкоцепных полимеров, для которых, как известно, коллапс в низкомолекулярном растворителе происходит непрерывным образом (без скачка размеров) [11].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka T. // Phys. Rev. Letters. 1978. V. 40. № 12. P. 820.
2. Tanaka T. // Polymer. 1978. V. 20. № 11. P. 1404.
3. Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Математические методы для исследования полимеров. Пущино, 1982. С. 45.
4. Tanaka T., Sun S.-T., Nishio I. // Scattering Techniques in the Application to Supramolecular and Nonequilibrium System. N. Y. 1981. № 73. P. 321.
5. Василевская В. В., Рябина В. Р., Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 713.
6. Brochard F. // J. Phys. 1981. V. 42. № 3. P. 505.
7. Nomii J., Nose T. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 3. P. 1384.
8. Adachi K., Nakamoto T., Kataoka T. // Macromolecules. 1989. № 7. V. 22. P. 3106.
9. Миронченко Ю. В., Шилов В. В., Хохлов А. Р., Липатов Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 307.
10. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953.
11. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1989.
12. Khokhlov A. R. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 376.
13. Katayama S., Hirokawa J., Tanaka T. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2641.
14. Katayama S., Ohata A. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2781.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
04.07.90

**V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov**

**SWELLING AND COLLAPSE OF POLYMER NETWORKS  
IN POLYMER SOLUTION**

**S u m m a r y**

Thermodynamics of swelling of polymer networks in solution or in melt of another polymer has been theoretically analysed. Interaction of components is taken into account in the framework of the Flory-Huggins approximation. For networks prepared in the presence of excess of a solvent the jump-like transition from swelling of rather long chains in the athermal melt to the segregation of components with increase of the incompatibility parameter proceeds. For swelling of a network in a polymer solution there exist such swelling regimes when with increase of the polymer concentration in the external solution a network first decreases its dimensions and transits into the globular state and then proceeds the jump-like unfolding with sharp increase of the concentration of a linear polymer inside a network.