

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P14-87-418

Ш.Борбей, М.Илавски*, Ю.М.Останевич,
Й.Плештил, Й.Стейскал*

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В НАБУХШИХ ГЕЛЯХ:
МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ
НА СЕТКАХ И РАСТВОРАХ
ПОЛИ(N,N-ДИЭТИЛАКРИЛАМИД)
В ОБЛАСТИ КОЛЛАПСА

Направлено в "Polymer Bulletin"

*Институт макромолекулярной химии ЧСАН

Введение

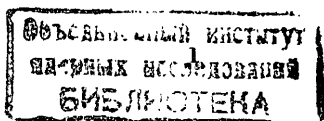
Сетки из полиакриламида ($РАА_m$), несущие малый заряд на цепях, и набухающие в смесях вода-ацетон, испытывают фазовый переход (коллапс), проявляющийся в виде скачкообразного изменения объема геля при бесконечно малом изменении состава растворителя /1-5/. Заряд в цепях вносится либо за счет спонтанного гидролиза амидных групп с образованием карбоксильных остатков /1-3,5/, либо сополимеризацией $АА_m$ с подходящим мономером - метакрилатом натрия /5/, эфиром акрилоксисукцинимида /6/ (отрицательный заряд), или сополимеризацией $АА_m$ с четвертичными солями аммония /7-9/ (положительный заряд). Коллапс можно также вызвать изменением степени ионизации /10/, приложением к гели электрического поля /11/, изменением pH -растворителя /12/, изменением температуры /13,14/ или внешней деформацией /15/. Замечено также, что скачок объема, занимаемого гелем, сопровождается подобным изменением модуля сдвига и оптического коэффициента растяжения сетки /16/. Экспериментальные данные по набуханию сеток $РАА_m$ находятся в хорошем согласии с теорией равновесного набухания полиэлектролитных сеток /17,18/.

Ионизированные сетки поли(M,N -диэтилакриламид) ($PDEA_m$), испытывающие коллапс в чистой воде, являются наиболее подходящим объектом для исследования фазового перехода, индуцированного изменением температуры /13,14/. В этой системе качество растворителя ухудшается с повышением температуры, поэтому при низких температурах ($T < 30^\circ C$) сетка находится в растянутом состоянии, тогда как при высоких ($T > 60^\circ C$) - гель коллапсирует. Для $PDEA_m$ сеток согласие между экспериментом и теорией хуже, чем в случае $РАА_m$, что связано с гетерогенной структурой сетки в коллапсированном состоянии /14/.

Целью данного исследования было выяснение возможностей применения малоуглового рассеяния нейтронов для исследования фазового перехода в ионизированных и неионизированных сетках, а также в водных растворах $PDEA_m$.

Эксперимент

Приготовление образцов. Сетки поли(M,N -диэтилакриламид) ($PDEA_m$) готовились сополимеризацией 10 мл DEA_m в присутствии 0,125 г M,N' -метиленбисакриламида в качестве сшивающего агента, 150 мкл M,N' -тетраметилэтилендиамина, 4 мл 1%(вес) раствора персульфата аммония в тяжелой воде (D_2O) и метакрилата натрия



(MNa). Общий объем реакционной смеси доводился до 100 мл добавлением D_2O (чистота 99,6%). Были приготовлены две сетки: без MNa (образец № 1) и с мольной долей MNa $\chi_{MNa} = 0,05$ (№ 2). Растворы полимеров готовились подобным образом, но без сшивающего агента, с содержанием DEAAm 4% (вес). Были приготовлены два раствора, без MNa (S1) и с $\chi_{MNa} = 0,05$ (S2). Полимеризация сеток и растворов длилась 12 часов при 1°C. Свыше 99% мономеров были превращены в полимер.

МУРН измерения. Измерения выполнялись на время-пролетном спектрометре малоуглового рассеяния /19/ на импульсном реакторе ИБР-2 /20/ в Объединенном институте ядерных исследований.

Растворы и сетки помещались в кварцевых кюветах толщиной 2 мм. Некогерентная часть рассеяния находилась путем измерения рассеяния на смесях H_2O/D_2O , содержащих такое же количество протонов, как и исследуемые образцы. Для каждого образца проводились две съемки: рассеяние только от образца и рассеяние от образца и стандартного ванадиевого рассеивателя, помещавшегося в прямой пучке между образцом и детектором. Из комбинации этих двух измерений находилось эффективное дифференциальное сечение рассеяния единицы объема образца, $d\Sigma(q)/d\Omega$ для диапазона q от $0,01 \text{ \AA}^{-1}$ до $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ ($q = 4\pi \sin \theta/\lambda$ - длина вектора рассеяния, λ - длина волны излучения, 2θ - угол рассеяния). Измерения для сеток и растворов проводились в интервале температур $20-78^\circ\text{C}$ после предварительной выдержки образца при заданной температуре в течение 5 часов. Исходные растворы S1 и S2 перед измерениями разбавлялись 10 раз с помощью D_2O , так что концентрация полимера в растворах при съемке составляла 0,4% (вес).

Из теории малоуглового рассеяния следует, что при достаточно малых q ($qR_g \leq 1$) рассеяние от любой частицы можно аппроксимировать выражением $d\Sigma/d\Omega \sim M_w \cdot \exp(-q^2 R_g^2/3)$, где R_g - суть z -средний радиус инерции /21,22/, M_w - среднее распределения молекулярных весов. При больших значениях q сечение $d\Sigma/d\Omega$ зависит от конформации макромолекулы /23/. Для гауссовых клубков характерна зависимость $d\Sigma/d\Omega \sim q^{-2}$ /24/, тогда как для компактных частиц $d\Sigma/d\Omega \sim q^{-4}$ /25/.

Рассеяние света. Оба раствора S1 и S2 разбавлялись равными объемами дистиллированной воды и 2M-водного раствора KSCN. Добавление неорганической соли необходимо для подавления полиэлектролитных эффектов при определении молекулярных характеристик (в особенности в случае сополимеров, содержащих MNa). Рассеяние света из-

мерялось с помощью прибора SOFICA 42000 (вертикально поляризованный пучок, длина волны 5460 \AA , 25°C). Растворы полимеров предварительно очищались центрифугированием. Инкремент показателя преломления для раствора PDEAAm в 1M KSCN был $(dn/dc)_p = 0,141 \text{ см}^3/\text{г}$ (после достижения осмотического равновесия между раствором полимера и растворителем). После обычной обработки методом Зимма были найдены средний молекулярный вес M_w и z -среднее радиуса инерции R_z .

Результаты и обсуждение

Наблюдаемые сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ для всех образцов PDEAAm сильно зависят от температуры (рис.1 и рис.2). Основные черты кривых рассеяния являются общими как для сеток, так и для

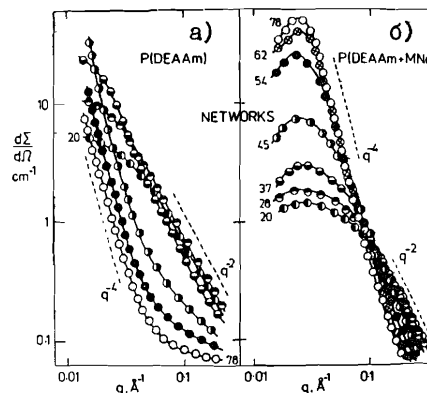


Рис.1. Кривые МУРН для набухших сеток:

- а) сетка PDEAAm,
 б) сетка P(DEAAm + MNa).
 Температура измерений:
 ● 20°C, ● 28°C, ● 37°C,
 ● 45°C, ● 54°C, ● 62°C,
 ○ 78°C.

растворов. При низких температурах для растворов наблюдается широкая область с $d\Sigma/d\Omega \sim q^{-2}$, характерная для рассеяния от полимерных клубков. Подобное поведение ожидается (и наблюдается) для сильно набухших сеток, однако нижняя граница интервала q , в котором справедлив q^{-2} закон рассеяния, в случае сеток сдвинута в область больших q . При высоких температурах на кривых рассеяния отчетливо проявляется область, в которой $d\Sigma/d\Omega \sim q^{-4}$. Этот, более быстрый, спад $d\Sigma/d\Omega$ соответствует появлению более компактных структур как в растворах, так и в гелях. Другими словами, изменение показателя степени q от -2 до -4 отражает переход от расширенного в коллапсированное состояние цепи или сетки.

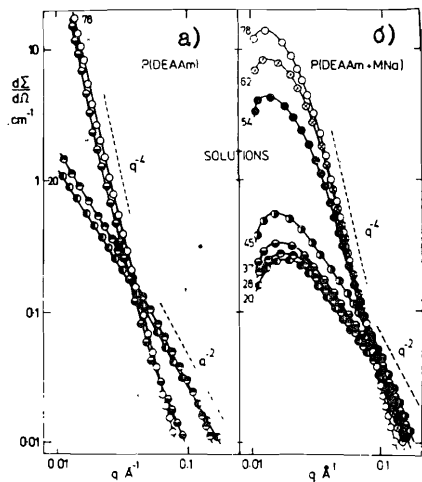


Рис.2. Кривые МУРН для 0,4% (вес.) растворов: а) PDEAAm, б) P(DEAAm+MNA). Температура измерений: ● 20°C, ○ 28°C, ⊙ 37°C, ⊕ 45°C, ⊗ 54°C, ⊠ 62°C, ⊛ 78°C.



На рис.3 показана зависимость наклона $S = d(\ln(dz/dz_2))/d(\ln \varphi)$ от температуры для сеток и растворов. Из рисунка хорошо видно, что для ионизированных полимеров (как в виде сетки, так и в виде линейной цепи) переход в коллапсированное состояние происходит при температурах, превышающих на 10–15°C соответствующие температуры для незаряженных полимеров. Переход оказывается сдвинутым из-за появления зарядов на цепи. Исследования набухания и механических свойств PDEAAm сеток приводят к подобным заключениям [14].

Как рис.3, так и кривые рассеяния в области $q \sim 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ указывают на непрерывный характер перехода от клубка к компактной форме, кроме того, видно, что для заряженных полимеров он более пологий. Непрерывный переход в случае ионизированной сетки в некотором отношении является неожиданностью, так как в [14] было найдено, что присутствие зарядов является необходимым условием для скачкообразных изменений свойств PDEAAm сеток. Вероятно, мы здесь столкнулись с неравновесными состояниями коллапсированной формы обеих сеток, так как временной режим МУРН экспериментов не позволял выдерживать образцы несколько недель для достижения равновесия в коллапсированном состоянии. При этом сетка № 2, содержащая MNA компонент, может отклоняться дальше от равновесия, чем сетка № 1, не содержащая зарядов.

Кривые рассеяния для ионизированных полимеров имеют максимум при $q \sim 0,025 \text{ \AA}^{-1}$ (сетка № 2 – рис.1в) или при $q \sim 0,012 \text{ \AA}^{-1}$ (раствор 52 – рис.2в) при всех температурах. Вероятно, что мы

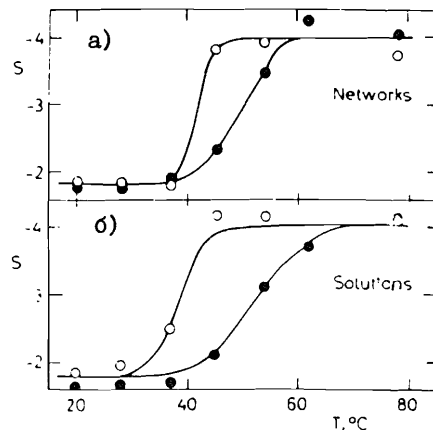


Рис.3. Температурная зависимость наклона $S = d \ln(dz/dz_2)/d \ln \varphi$ для сеток (а) и растворов (б). ○ PDEAAm, ● P(DEAAm+MNA).

здесь имеем аналогию максимума, наблюдаемого в растворах полиэлектролитов, где ионизация всего 1% мономеров приводит к значительным изменениям внутримолекулярной корреляции сегментов, по сравнению с нейтральным полимером [27], и к появлению аналогичного максимума. Однако пока не найдено удовлетворительного объяснения тому, что положение этого максимума не меняется при структурных изменениях, вызываемых коллапсом.

Из кривых рассеяния, измеренных при комнатной температуре, в области достаточно больших q были найдены молекулярный вес единицы длины цепи M_L и радиус инерции поперечного сечения R_c [26]. Для сеток № 1 и № 2 эти величины равны $M_L = 48$ и 47 \AA^{-1} и $R_c = 5,5$ и $4,9 \text{ \AA}$ соответственно. Из структуры мономерного звена можно оценить $M_L = 51 \text{ \AA}^{-1}$ и минимальное значение $R_c = 3,6 \text{ \AA}$ (предполагая сечение цепи круглым и однородным). Экспериментальные значения M_L близки к этой оценке, и R_c – в разумной мере превышает минимальную оценку. Из этого сопоставления следует, что в расширенном состоянии локальные структуры цепей в сетке и в растворе существенно не отличаются.

Размер макромолекулы в растворе (при заданных условиях полимеризации молекулярном весе) слишком большой для наблюдения с помощью МУРН. При низкой температуре R_g и M_w , получаемые из МУРН спектров, оказываются соответственно на один и два порядка меньшими, чем найденные светорассеянием. Причиной такой ограниченности МУРН явилась доступность съемки только при $q \geq 0,01 \text{ \AA}^{-1}$. Поэтому табл. I содержит МУРН данные о R_g и M_w только в области температуры перехода и выше, где найденные молекулярные веса частиц сравнимы или выше соответствующих величин, найденных рассеянием света. Последние приведены в таблице для 25°C.

Из сопоставления этих данных следует, что в коллапсированном состоянии размер частицы примерно в 5 раз меньше, чем в расширенном. Из значений M_w и R_z легко получить оценку плотности ($d \sim M_w/R_z^3$). В расширенном состоянии $d \approx 0,001 \text{ г/см}^3$, в коллапсированном эта же величина возрастает на 2 порядка ($d \approx 0,1 \pm 0,4 \text{ г/см}^3$). Эти оценки получены без учета полидисперсности образующихся частиц, учет которой может еще увеличить оценку d в коллапсированном состоянии.

В заключение отметим, что малоугловое рассеяние нейтронов обладает достаточной чувствительностью для исследований набухших полимерных сеток. Можно ожидать, что в дальнейшем удастся получить информацию о деталях конформации цепей в расширенном и коллапсированном состояниях, а также о микроскопических деталях процесса релаксации сеток.

Таблица

\bar{z} — усредненные радиусы инерции частиц (R_z) и молекулярный вес (M_w), найденные в растворах полимеров с помощью МУРН

T °C	R_z Å	$M_w \times 10^{-6}$	R_z Å	$M_w \times 10^{-6}$
	раствор PDEAAm		раствор P(DEAAm + MNa)	
25	950 * [‡]	4,4	670 * [‡]	1,8 * [‡]
37	180	7,0	-	-
45	185	11,1	-	-
54	185	12,4	92	0,58
62	-	-	95	1,20
70	-	-	104	1,70
78	186	10,4	103	2,20

* Значения, найденные с помощью рассеяния света в ИМ KSCN.

Литература

1. Tanaka T., Polymer 20, 1404 (1979).
2. Stejskal J., Gordon M., Torkington J.A., Polym.Bull., 3, 621 (1980).
3. Tanaka T., Fillmore D.J., Sun S.-T., Nishio I., Swislov G., Shah A., Phys.Rev.Lett. 45, 1636 (1980).
4. Ilavsky M., Macromolecules 15, 782 (1982).
5. Ilavsky M., Hrouz J., Stejskal J., Bouchal K., Macromolecules 17, 2868 (1984).
6. Nicoli D., Young C., Tanaka T., Pollak A., Whitesides G.W., Macromolecules 16, 887 (1983).
7. Ilavsky M., Hrouz J., Bouchal K., Polym.Bull. 14, 301 (1985).
8. Hirokawa Y., Tanaka T., Sato E., Macromolecules 18, 2782 (1985).
9. Katayama S., Ohata A., Macromolecules 18, 2781 (1985).
10. Ricka J., Tanaka T., Macromolecules 17, 83 (1984).
11. Tanaka T., Nishio I., Sun S.T., Ueno-Nishio S., Science 218, 467 (1982).
12. Ohmine T., Tanaka T., J.Chem.Phys. 11, 5725 (1982).
13. Ilavsky M., Hrouz J., Ulbrich K., Polym.Bull. 7, 107 (1982).
14. Ilavsky M., Hrouz J., Havlicek I., Polymer 26, 1514 (1985).
15. Starodubcev S.G., Khokhlov A.R., Vasilevskaja V.V., Dokl.Akad.Nauk SSSR 282, 392 (1985).
16. Hrouz J., Ilavsky M. Polym.Bull. 12, 515 (1984).
17. Ilavsky M., Polymer 22, 1687 (1981).
18. Khokhlov A.R., Polymer 21, 376 (1980).
19. Vagov V.A., Kunchenko A.B., Ostanevich Yu.M., Salamatin I.M., JINR, P14-83-898, Dubna 1983.
20. Ananyev V.D. et al. (in Russ), Atomnaya Energiya (1984) v.57, 227.
21. Kratky O., Porod G., Kahovec L., Z.Elektrochem. 55, 53 (1951).
22. Guinier A., Ann.Phys. 12, 161 (1939).
23. Kirste R.G., Oberthür R., in "Small-angle X-ray scattering", ed.by O.Glatter and O.Kratky, London, Academic Press (1982).
24. Debye P., J.Phys.Colloid.Chem. 1, 18 (1947).
25. Porod G., Kolloid-Z. 124, 83 (1951); 125, 51 (1951).
26. Kratky O., Porod G., in "Die Physik der Hochpolymere" Vol.II, ed. by H.A.Stuart, Springer Verlag, Berlin (1953).
27. Plestil J., Hlavata D., Ostanevich Yu.M., Bezzabotnov V.Yu., Labsky J., Polymer, 28, 213 (1987).

Рукопись поступила в издательский отдел
15 июня 1987 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

Д3,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р.00 к.
Д7-83-644	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1983.	6 р.55 к.
Д2,13-83-689	Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983.	2 р.00 к.
Д13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р.50 к.
Д2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р.30 к.
Д1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р.50 к.
Д10,11-84-818	Труды V Международного совещания по проблемам математического моделирования, программированию и математическим методам решения физических задач. Дубна, 1983.	5 р.50 к.
Д17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. /2 тома/	7 р.75 к.
Д11-85-791	Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985.	4 р.00 к.
Д13-85-793	Труды XII Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна, 1985.	4 р.80 к.
Д4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1985.	3 р.75 к.
Д3,4,17-86-747	Труды V Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1986. Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984. /2 тома/	4 р.50 к. 13 р.50 к.
Д1,2-86-668	Труды VIII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1986. /2 тома/	7 р.35 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79. Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований.

Борбей Ш. и др.
Фазовый переход в набухших гелях: малоугловое рассеяние нейтронов на сетках и растворах поли(N,N-диэтилакриламид) в области коллапса

P14-87-418

Исследована температурная зависимость малоуглового рассеяния нейтронов /МУРН/ на тяжелых водных растворах и насыщенных тяжелой водой сетках поли(N,N-диэтилакриламид) (PDEAAm) и сополимера DEAAm с 5% (моль) метакрилата натрия (MNa). В области низких температур ($T < 30^\circ\text{C}$, расширенное состояние) кривые рассеяния на сетках имеют вид, типичный для полимерных клубков. При повышенных температурах ($T > 60^\circ\text{C}$, коллапсированное состояние) вид кривых рассеяния как для растворов, так и для сеток указывает на образование компактных глобулярных структур. Внесение MNa (появление заряда на цепях) сопровождается повышением температуры перехода из расширенного состояния в коллапсированное на $10-15^\circ\text{C}$.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Borbély S. et al.
Phase Transition in Swollen Gels: Small-Angle Neutron Scattering from Poly(N,N-Diethylacrylamide) Networks and Solutions in the Collapse Region

P17-87-418

The temperature dependences of the small-angle neutron scattering (SANS) from solutions and networks of poly(N,N-diethylacrylamide) (PDEAAm), or from the copolymer of DEAAm and 5 mol.% sodium methacrylate (MNa) in deuterated water were measured. In the low-temperature range ($T < 30^\circ\text{C}$, expanded state) the SANS curves have features typical of scattering from polymer coils. At elevated temperatures ($T > 60^\circ\text{C}$, collapsed state) the character of SANS curves changes, indicating that in both networks and solutions compact globular structures are formed. The presence of MNa (i.e. of charges on the chains) shifts the temperature of the transition range from the expanded to the collapsed state towards higher temperature by $10-15^\circ\text{C}$.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987