

тате не только увеличиваются размеры ОКР, но происходит и их разворот. Особенностью этого разворота является то, что нормали к соответствующим кристаллографическим плоскостям стремятся встать вдоль потока атомов водорода. В наибольшей степени наблюдаемый эффект проявляется для направления [100]. При вылеживании образца после насыщения происходит разориентация нормалей, т. е. растет угол мозаичности, что является следствием роста плотности дислокаций в стенках.

Одновременно насыщение стимулирует процесс распада: растут уже имеющиеся в образце выделения фазы Pd_7Sm и образуются новые. При вылеживании процесс распада продолжается. Поскольку на определенных стадиях распада образуются дислокации, то именно их выстраивание в стенки и приводит к увеличению угла мозаичности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гольцов В. А., Кириллов В. А., Железный В. С.//ДАН СССР. 1984. 259, № 2. С. 355.
- [2] Гольцов В. А., Лобанов Б. А.//ДАН СССР. 1985. 283, № 3. С. 598.
- [3] Ревкевич Г. П., Кацнельсон А. А., Христов В.//Металлофизика. 1989. 11, № 3. С. 57.
- [4] Ревкевич Г. П., Князева М. А., Олемской А. И., Кацнельсон А. А.//ФММ. 1992. 2, № 5. С. 11.
- [5] Ревкевич Г. П., Кацнельсон А. А., Христов В. М., Князева М. А.//Изв. АН СССР, Металлы. 1990. № 4. С. 180.
- [6] Христов В., Ревкевич Г. П., Кацнельсон А. А.//Сб. докл. на III Нац. междунар. школе «Новые материалы и технология». Болгария, Варна. 3—8 сент. 1988. С. 146.
- [7] Ревкевич Г. П., Миткова М. К., Кацнельсон А. А. и др.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1994. 35, № 5. С. 72.
- [8] Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., 1978.
- [9] Кривоглаз М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев, 1983.
- [10] Sakamoto Y., Takao K., Takeda S., Takeda T.//J. Less-Common Met. 1989. 152, N 10. P. 127.

Поступила в редакцию
22.12.93

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 1

УДК 541.64:539.3

КИНЕТИКА КОЛЛАПСА СЛАБОЗАРЯЖЕННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ГЕЛЕЙ

С. Г. Стародубцев

(кафедра физики полимеров и кристаллов)

Исследована кинетика набухания и коллапса слабозаряженных редкоземельных полиакриламидных гелей. Показано, что в бессолевых средах характер зависимостей относительного объема гелей от времени определяется начальной степенью набухания, качеством растворителя. В плохом растворителе сетки длительное время пребывают в метастабильном состоянии, добавление солей индуцирует их быстрый коллапс. Обнаружено, что в смешанном растворителе объем сеток может осциллировать, дано объяснение этого явления.

Явление коллапса полимерных сеток, синтезированных при большом разбавлении, заключается в резком, часто скачкообразном уменьшении степени набухания гелей при небольших изменениях внешних

условий, например состава растворителя. Дискретный коллапс, представляющий собой фазовый переход первого рода, был впервые открыт Танакой на примере полиакриламидных (ПАА) гелей, содержащих небольшой процент заряженных групп [1, 2]. Явление коллапса может найти интересные практические применения [3]. Поэтому значительный интерес представляет исследование кинетики перехода сеток из набухшего состояния в скollaпсированное и обратно. Теоретическое и экспериментальное исследование кинетики набухания сеток в однокомпонентном растворителе было осуществлено Танакой [4—7]. Целью данной работы является исследование динамики набухания и коллапса слабозаряженных сеток в смесях растворителя и осадителя. В задачи работы входит изучение кинетики набухания и коллапса ПАА гелей, содержащих небольшой процент заряженных звеньев, в зависимости от исходного состояния сетки, качества растворителя, природы и концентрации солей в среде.

Образцы синтезировали путем сополимеризации акриламида (АА) с метакрилатом натрия (МАК) или 2-метил-5-винилпиридиний-метилсульфатом (МВПС). В качестве сшивающего агента использовали *NN'*-метилен-бисакриламид (БАА). Составы синтезированных гелей приведены в табл. 1. Гели получали в виде пленок толщиной $0,60 \pm$

Таблица 1
Состав и суммарная концентрация мономерных смесей при синтезе образцов сеток

Номер образца сетки	Состав, мол. %				Концентрация, %
	АА	МАК	МВПС	БАА	
1	98,4	1,3	—	0,3	6,0
2	97,9	1,9	—	0,2	4,5
3	98,0	—	1,7	0,3	6,0

$\pm 0,02$ мм путем сополимеризации водного раствора смеси мономеров между силиконированными стеклами с прокладками из хроматографической бумаги при 40°C по методике, приведенной в работе [8]. Массу набухших сеток характеризовали величиной отношения m/m_0 (эффективной степенью набухания), где m — текущее значение массы образца, m_0 — значение массы сразу после синтеза. В процессе измерений образцы пленок находились в корзинках из полиакриламидного волокна, подвешенных в герметически закрытых термостатированных колбах с растворителем, перемешиваемым магнитной мешалкой. После 8—12 ч эксперимента колбы переносили в сузовоздушный термостат и перемешивание прекращали. В качестве растворителя использовали смеси бидистиллированной воды с перегнанными изопропиловым или этиловым (96%) спиртом. Для определения значений m/m_0 корзинки извлекали из колб, удаляли избыток растворителя фильтровальной бумагой и взвешивали вместе с образцом. Величины m/m_0 рассчитывали из значений текущей массы образца и определяемого по окончании каждого эксперимента содержания сухого полимера в геле.

После синтеза гели содержат различные примеси: продукты распада инициатора, непрореагировавший мономер, золь-фракцию. Поэтому первым этапом работы было изучение влияния степени отмывания гелей на кинетику набухания и величину равновесной массы образцов.

На рис. 1 представлены зависимости параметра m/m_0 от времени в координатах $\lg(m/m_0) - t^{1/2}$, где t — время в секундах для образцов

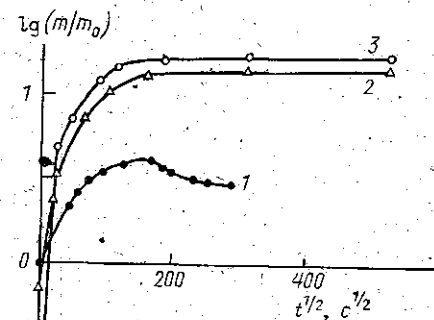


Рис. 1. Зависимость отношения m/m_0 от $t^{1/2}$ для образцов 1 (1), 2 (2) и 3 (3) сетки 1

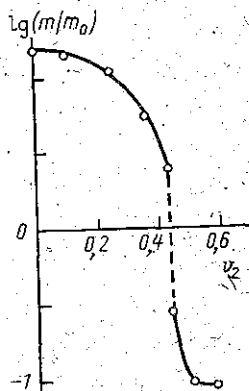


Рис. 2. Зависимость отношения m/m_0 от объемной доли изопропанола v_2 в воде для сетки 1 при равновесии

сетки 1, различающихся исходным состоянием. Образец 1 представлял собой исходный неотмытый гель сетки 1, образцы 2 и 3 были отмыты в течение месяца в воде, которая регулярно менялась. Образец 2 был подсушен на воздухе, образец 3 сколлапсирован в 50%-м водном изопропанол. Образец 1 набухал в воде, которая не менялась, объем воды превышал начальный объем геля в 300 раз. Образцы 2 и 3 после каждого взвешивания помещались в свежую порцию бидистиллята.

В отличие от кривых 2 и 3 кривая 1 имеет максимум, кроме того, конечная степень набухания неотмытого геля в несколько раз ниже, чем у отмытых сеток. Наличие максимума на кривой 1 можно объяснить, предположив, что скорость диффузии молекул и ионов примесей в геле заметно ниже скорости диффузии молекул воды. В этом случае в течение некоторого времени частицы примесей будут создавать добавочное осмотическое давление внутри геля и вызывать его избыточное набухание. Снижение конечной степени набухания свидетельствует о том, что в результате вымывания из геля солей в наружном растворе создается ионная сила.

В работе набухание и коллапс сеток изучали в смесях растворителя, воды с осадителями — этанолом и изопропанолом. Представляло интерес оценить время обмена растворителя со средой при набухании гелей. Сопоставление кривых 2 и 3 на рис. 1 соответственно для подсушенного образца, содержащего воду, и для образца, сколлапсированного в 50%-м изопропанол, показывает, что объемы обеих сеток достигают примерно одинакового значения за времена $(1 \div 3) \cdot 10^3$ с. В дальнейшем вид кривых набухания для обоих образцов совпадает. В то же время для достижения равновесных значений массы гелей требуется время свыше 10^4 с. Отсюда можно предположить, что набухание сетки протекает существенно медленнее, чем обмен изопропанола на воду внутри геля.

Рассмотрим кинетику коллапса слабозаряженной сетки в плохом растворителе. Прежде всего необходимо определить область концентраций осадителя, при которой сетка находится в сколлапсированном состоянии. На рис. 2 приведена зависимость параметра m/m_0 от объемной доли изопропанола v_2 в смеси с водой для образца 1. Перед экспериментом отмытые кусочки геля подсушивали несколько дней в суховоздушном термостате при 25 °С. Полученная кривая является типичной для гелей, для которых переход в сколлапсированное состояние сопровождается фазовым переходом первого рода [1, 2]: до определенного содержания осадителя наблюдается плавное уменьшение массы гелей, а затем при содержании изопропанола 42—43% наблюдается скачкообразный переход в сколлапсированное состояние. Таким образом, область коллапса отвечает значениям v_2 от 0,43 до 1.

Надо отметить, что в спиртах и в средах с малым (несколько процентов) содержанием воды сетки на основе акриламида находятся в стеклообразном состоянии. Если набухшие полиакриламидные гели помещать в такие среды, то достижение равновесной степени набухания в принципе невозможно: в этом случае образуются непрозрачные пористые гели, которые после высушивания сохраняют неоднородную структуру. Поэтому все эксперименты проводили в растворах (50, 60 об. % спирта); в которых сетки сохраняют высокоэластические свойства.

На рис. 3 приведены кинетические кривые коллапса сетки 1 в

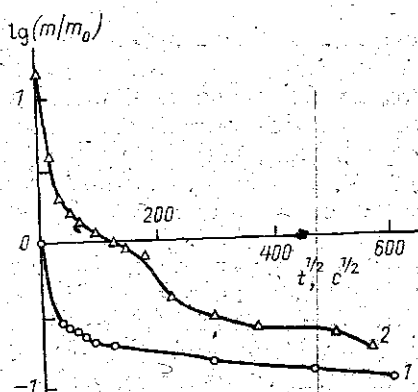


Рис. 3. Зависимость отношения m/m_0 от $t^{1/2}$ для подсушенного (1) и набухшего в воде (2) образцов сетки 1 в изопропанолe (60 об. %)

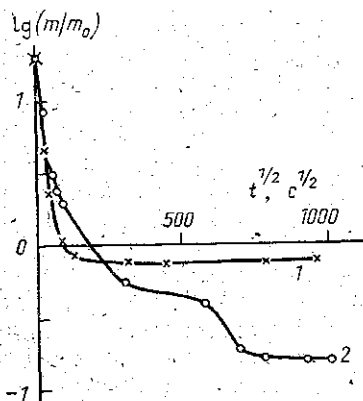


Рис. 4. Зависимость отношения m/m_0 от $t^{1/2}$ для образцов сетки 3 в изопропанолe: 60 об. % (1) и 50 об. % (2)

60%-м изопропанолe для равновесно набухшего в воде и подсушенного на воздухе образцов. Как для равновесно набухшей, так и для подсушенной сеток равновесное значение массы не достигается за длительное время ($t \sim 3 \cdot 10^5$ с). Подсушенная сетка коллапсирует быстро ($t \sim 3 \cdot 10^2$ с), и в дальнейшем в ней протекают медленные процессы перестройки структуры. Набухающая сетка на протяжении всего времени наблюдения содержит намного больше растворителя, чем подсушенная. Кроме того, кривая зависимости m/m_0 от v_2 для нее носит ступенчатый характер.

Влияние количества добавленного осадителя на кинетику коллапса иллюстрируется данными, приведенными на рис. 4. Образцы сетки 3, находящиеся в равновесии с водой, помещали в 50- и 60%-й изо-

пропанол. На первом этапе гель, находящийся в 60%-м изопропанолe, сжимается быстрее, но затем его объем практически перестаёт меняться. В среде с меньшим содержанием осадителя сетка сначала резко сжимается, а затем, после некоторого индукционного периода, при временах наблюдения $t \approx 3 \cdot 10^5$ с переходит в сколлапсированное состояние. В дальнейшем наблюдается медленное уменьшение объема геля.

Рассмотрим качественно, как изменяется структура геля в процессе коллапса. Для этого удобно следить за изменением оптической плотности пленок со временем. В табл. 2 приведены значения оптичес-

Таблица 2

Зависимость оптической плотности D пленки образцов сетки 1 при $\lambda=300$ нм от состава смеси вода—изопропанол v_2 и времени контакта со средой t

v_2 , об. %	t , с	D
0	$> 10^6$	0,16
40	$1,7 \cdot 10^5$	0,15
45	$7,8 \cdot 10^3$	0,82
45	$1,7 \cdot 10^5$	0,24
50	$1,7 \cdot 10^5$	0,64

Таблица 3

Относительные изменения массы образцов сетки 2 при добавлении различных солей

Соль	Концентрация, моль/л	m/m_s^*
NaCl	10^{-1}	23
	10^{-2}	9
	10^{-3}	1,5
	10^{-4}	1
Na ₂ SO ₄	10^{-1}	18
	10^{-2}	9,5
	10^{-3}	1,5
Ba(CH ₃ COO) ₂	10^{-2}	22
	10^{-3}	15
	10^{-4}	5
Al ₂ (SO ₄) ₃	10^{-3}	23
	10^{-4}	3

* Здесь m_s — масса образцов через 24 ч после помещения в раствор соли, m — масса после 14 мес выдерживания в 55%-м водном этаноле.

кой плотности пленки отмытого образца 1 в смесях воды с изопропанолом в зависимости от содержания спирта и времени. Выше точки коллапса в воде и в 40%-м изопропанолe пленки слабо поглощают свет. В процессе коллапса (в 45%-м изопропанолe) образец начинает сильно опалесцировать, а при достижении равновесия почти полностью восстанавливает прозрачность. За то же время в 50%-м изопропанолe опалесценция не исчезает — состояние равновесия не достигается. Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе коллапса в геле происходит микросинерезис. При достижении равновесной степени набухания однородность геля восстанавливается. Увеличение содержания осадителя в системе резко увеличивает время достижения равновесной степени набухания сетки.

Выше указывалось, что в условиях эксперимента замедление коллапса в среде плохого растворителя не связано со стеклованием полимерной матрицы. В то же время наши эксперименты показали, что время жизни неравновесных состояний геля может достигать многих месяцев. Отсюда следует, что в таких системах движущая сила макроскопического коллапса, обусловленная взаимным притяжением сегментов, в значительной степени ослаблена. Известно, что наибольший вклад в поддержание сильно набухшего состояния заряженной сетки в хорошем растворителе вносит осмотическое давление противоионов. Отсюда можно предположить, что в плохом растворителе, с одной сто-

роны, большая доля сегментов сетки агрегирована, с другой — противоионы в геле в значительной степени сохраняют трансляционную подвижность и создают осмотическое давление, препятствующее коллапсу. В таком случае уменьшение осмотического давления противоионов, индуцированное, например, добавлением низкомолекулярной соли, должно вызывать макроскопический коллапс заряженных сеток, находящихся в неравновесном, сильно набухшем состоянии.

Для проверки указанного предположения образцы геля 2, находившегося 14 мес в 55%-м водном этаноле, были помещены в растворы солей различной природы и концентрации в том же растворителе. Как следует из результатов, приведенных в табл. 3, в присутствии солей образцы быстро коллапсируют. Этот эффект заметно усиливается при возрастании заряда катиона металла и мало зависит от заряда аниона. В целом он качественно аналогичен эффектам, наблюдаемым при коагуляции заряженных коллоидных дисперсий [9]. Таким образом, наличие зарядов на цепях сетки является одним из факторов, стабилизирующих метастабильные состояния сколлапсированных гелей в плохом растворителе.

Рассмотрим поведение слабозаряженных сеток вблизи точки коллапса. На рис. 5 приведены зависимости параметра m/m_0 от $t^{1/2}$ для

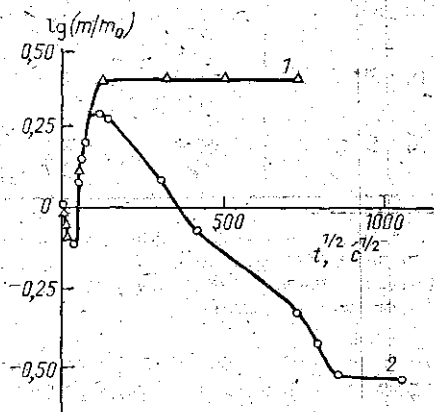


Рис. 5. Зависимость отношения m/m_0 от $t^{1/2}$ для отмытых в течение месяца (1) и 7 дней (2) образцов сетки 1 в изопропаноле (42,5 об.%)

двух подсушенных кусков сетки 1 в точке коллапса в 42,5%-м изопропаноле (см. рис. 2). Образцы отмывались в течение 1 мес (кривая 1) и 7 дней (кривая 2). Для обоих образцов в первые моменты времени ($t \approx 10^2$ с) наблюдается заметное сжатие геля, далее образцы сильно набухают. После этого образец 1 остается в сильно набухшем состоянии, а образец 2 медленно коллапсирует, достигая равновесного значения массы за время $\sim 8 \cdot 10^5$ с.

Отбухание сеток в начальные моменты времени может быть объяснено различной скоростью диффузии молекул воды и изопропанола в среде геля. Действительно, в начальный момент времени сетки со-

держат всего 6% полимера, в то время как в наружном растворе содержится свыше 40% изопропанола, диффузия которого в сетку происходит медленнее, чем диффузия воды наружу. Поэтому под действием осмотических сил вода диффундирует во внешний раствор и гель сжимается. В процессе дальнейшего изменения конформационного состояния сетки оба растворителя успевают перераспределиться между гелем и средой (см. рис. 1). Коллапс одного из образцов после набухания (кривая 2 на рис. 5) свидетельствует о том, что гель отмыт недостаточно и из него продолжают выделяться примеси, снижая осмотическое давление внутри геля (см. рис. 1). Таким образом, изменение концентрации и природы примесей в заряженной набухшей сетке может приводить к осцилляции ее объема при коллапсе.

В заключение следует отметить, что в работе дано качественное объяснение лишь некоторым из обнаруженных закономерностей динамики коллапса слабозаряженных гелей в смесях растворителя и оса-

дителя. Другие закономерности, в особенности неоднократно наблюдавшийся ступенчатый коллапс (рис. 3—5, кривые 2), требуют своего объяснения.

Автор благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы по проекту № 93—03—4187.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Tanaka T.//Phys. Rev. Lett. 1978. 40, N 2. P. 820.
- [2] Tanaka T., Fillmore D. J., Sun S. T. et al.//Phys. Rev. Lett. 1980. 45, N 20. P. 1636.
- [3] Shibayama M., Tanaka T.//Advances in Polymer Sci. 1993. 109. Responsive Gels: Volume Transitions 1/Ed. K. Dusek. Springer-Verlag. P. 1.
- [4] Tanaka T., Fillmore D. J.//J. Chem. Phys. 1979. 70, N 3. P. 1214.
- [5] Tanaka T., Sato E., Hirokawa Y. et al.//Phys. Rev. Lett. 1985. 55, N 22. P. 2455.
- [6] Sato-Matsuo E., Tanaka T.//J. Chem. Phys. 1988. 89, N 3. P. 1695.
- [7] Li Y., Tanaka T.//J. Chem. Phys. 1982. 92, N 2. P. 1365.
- [8] Ilavsky M.//Macromolecules. 1982. 15, N 7. P. 782.
- [9] Глазман Ю. М., Фукс Г. И.//Успехи коллоидной химии/Под ред. П. А. Ребиндера, Г. И. Фукса. М., 1973. С. 140.

Поступила в редакцию
05.04.94

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 1

УДК 548.4:538.951

ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИСЛОКАЦИИ НА ДЕФЕКТ МОДУЛЯ ЮНГА

Г. М. Зиненкова, Д. Л. Леготин, Е. В. Пала, Н. А. Тяпунина

(кафедра молекулярной физики и физических измерений)

Исследовано влияние распределения дислокаций на дефект модуля Юнга кристаллов NaCl при знакопеременной нагрузке в килогерцевом диапазоне частот и амплитудах относительной деформации $\varepsilon^0 \approx 4 \cdot 10^{-4}$. Обнаружено, что дефект модуля Юнга зависит не только от плотности дислокаций, но и в значительной степени от их распределения по объему образца.

Известно, что упругие свойства реальных кристаллов существенным образом зависят от их дефектной структуры. Если к кристаллу с дислокациями приложить напряжение σ , то полная деформация будет складываться из собственно упругой деформации ε_e и деформации ε_d , обусловленной движением дислокаций. Закон Гука для одноосной деформации реального кристалла может быть представлен в виде

$$\sigma = E_{\text{eff}} (\varepsilon_e + \varepsilon_d), \quad (1)$$

где E_{eff} — эффективный модуль Юнга. Деформация ε_d зависит от плотности и подвижности дислокаций. Есть основания полагать, что и распределение дислокаций может оказывать влияние на ε_d , а следовательно, и на упругие свойства кристаллов.

Целью данной работы было исследовать влияние распределения дислокаций на дефект модуля Юнга $\Delta E/E$ кристаллов, находящихся под действием знакопеременной нагрузки.

Дефект модуля Юнга и E_{eff} исследовались методом составного пьезокварцевого вибратора [1]. В этом методе первичными данными