МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

РУМЯНЦЕВ
Артем Михайлович

ВЛИЯНИЕ КОНКУРЕНЦИИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ И НЕЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА КОНФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Специальность 02.00.06 - высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д. ф.-м. н., профессор
Крамаренко Елена Юльевна

Москва
2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 8

1.1 Влияние ионной ассоциации на набухание полиэлектролитных гелей 8

1.2 Взаимодействие полиэлектролитных гелей с поверхностно-активными веществами (ПАВ) 13

ГЛАВА 2 ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ НА НАБУХАНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГЕЛЕЙ 17

2.1 Смешанное полиэлектролитно-иономерное поведение гелей 17

2.1.1 Эксперимент 17

2.1.2 Теоретическая модель 18

2.1.3 Режимы набухания гелей 22

2.1.4 Препятствование формированию мультиплетов 28

2.1.5 Сравнение гелей полиакриловой и полиметакриловой кислот 30

2.2 Специфика ионной ассоциации в набухших гелях 33

2.2.1 Теоретическая модель 33

2.2.2 Экспериментальная часть 37

2.2.3 Набухание геля 38

2.2.4 Проводимость геля 49

2.3 Выводы к Главе 2 56

ГЛАВА 3 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МИКРОГЕЛЕЙ С ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫМ ПАВ 58

3.1 Явный учет мицеллообразования внутри микрогеля 58
3.1.1 Теоретическая модель 58
3.1.2 Анализ сорбции микрогелем ПАВ и коллапса микрогеля 64
3.1.3 Взаимодействие микрогеля с мультивалентными ПАВ 72

3.2 Влияние гидрофобных взаимодействий между хвостом ПАВ и мономерными звеньями микрогеля 75
3.2.1 Модифицированные модель и свободная энергия 75
3.2.2 Влияние качества растворителя и гидрофобности ПАВ на набухание микрогеля и сорбцию ПАВ 77

3.3 Выводы к Главе 3 83

ВЫВОДЫ 84

БЛАГОДАРНОСТИ 85

ПРИЛОЖЕНИЕ 86

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССРЕРТАЦИИ РАБОТ 88

ЛИТЕРАТУРА 90

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Присутствие ионогенных групп в полиэлектролитах является причиной того, что их конформационное поведение существенно отличается от поведения нейтральных полимеров. Сами полимерные цепи бедны трансляционной энтропией из-за связанности мономерных звеньев, но противоионы, возникающие в результате диссоциации ионогенных групп, обладают большой свободой трансляционного движения. Это движение является причиной осмотического давления, возникающего внутри полиэлектролитных гелей и микрогелей, и приводит к их сильному набуханию по сравнению с нейтральными аналогами.

Поведение полиэлектролитов оказывается намного более разнообразным и сложным, когда в системе имеет место ионная ассоциация. Вызывающими ее факторами являются низкая диэлектрическая проницаемость растворителя и высокая степень заряженности субцепей сетки. Снижение полярности среды, в которой набухает полиэлектролит, приводит к меньшей экранировке электрического поля в ней, так что кулоновское притяжение противоположных зарядов усиливается. При определенных условиях возможен переход полиэлектролита в иономерный режим, когда все противоионы связаны с зарядами на цепях, а возникшие ионные пары притягиваются друг к другу и формируют мультиплеты. В сильно заряженном геле для того, чтобы обрести максимальную трансляционную энтропию, противоион вынужден преодолеть не только притяжение к одному заряду на цепи при диссоциации ионогенной группы, но и притяжение, создаваемое коллективным полем многих соседних по отношению к данному зарядов, если соответствующие ионогенные группы уже диссоциировали.

Факторами, препятствующими ионной ассоциации, являются как трансляционная энтропия противоионов, так и их стерическое отталкивание в ионных парах и мультиплетах. Действительно, чем больше противоион, тем меньше выигрыш в кулоновских взаимодействиях в ходе ионной ассоциации, так как противоположные заряды сильнее удалены друг от друга. Таким образом, процесс ионной ассоциации, а значит, и степень набухания сетки, определяющаяся осмотическим давлением свободных противоионов, зависят от баланса кулоновского притяжения и стерического отталкивания противоположных зарядов.

Если противоионы внутри полиэлектролитного геля заменены на одноименные ионы ПАВ, состоящие из заряженной головы и гидрофобного хвоста, то степень набухания геля будет зависеть от того, в каком состоянии находятся ионы ПАВ. Когда ионы ПАВ остаются свободными, создаваемое ими осмотическое давление значительно, и сетка набухает. Напротив, если гидрофобное притяжение хвостов оказывается сильнее кулоновского отталкивания голов

ПАВ, то формирование агрегатов ПАВ внутри геля приводит к падению осмотического давления внутри него и его коллапсу. Частичная нейтрализация заряда агрегатов ПАВ противоположно заряженными субцепями сетки дополнительно способствует агрегации ПАВ внутри сетки. В случае взаимодействия ионов ПАВ с полиэлектролитным микрогелем, обладающим в растворе ненулевым зарядом, их кулоновское притяжение или отталкивание является дополнительным фактором, влияющим на сорбцию ПАВ и набухание микрогеля. Таким образом, поведение системы определяется в первую очередь конкуренцией электростатических и гидрофобных взаимодействий.

На данный момент не вполне поняты закономерности набухания сильно заряженных полиэлектролитных (микро)гелей и особенности влияния типа и размера противоионов на этот процесс. Открытым остается вопрос о влиянии заряда и гидрофобности ионов ПАВ на набухание противоположно заряженных микрогелей в их растворе. Настоящая работа, направленная на теоретическое описание и осмысление этих проблем, в которых конкуренция электростатических и неэлектростатических взаимодействий играет ключевую роль, представляется важной как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Цель работы

Целью данной работы является изучение процессов, контролируемых конкуренцией кулоновских и неэлектростатических взаимодействий в полиэлектролитных системах, а также теоретическое описание влияния этих процессов на конформационное поведение и электрофизические свойства полиэлектролитных гелей и микрогелей.

Задачи

В настоящей работе решались следующие основные задачи:

1. Изучение влияния типа противоиона на набухание и коллапс полиэлектролитных гелей, процессы ионной ассоциации внутри гелей и их электропроводность.
2. Построение теории взаимодействия полиэлектролитных микрогелей с противоположно заряженными ПАВ.

Методы исследования

Основным методом исследования является теоретический метод самосогласованного поля. Теоретические результаты работы подтверждаются экспериментальными методами динамического светорассеяния, взвешивания, измерениями электрофоретической подвижности и проводимости.

Научная новизна

1. Предложены оригинальные теоретические модели, объясняющие влияние размера и типа противоиона на область стабильности иономерного состояния полиэлектролитного геля и степень его набухания в полиэлектролитном режиме. Впервые теоретические результаты количественно согласуются с экспериментальными данными, в том числе в случае сильно заряженных гелей.
2. Развитое описание ионной ассоциации позволило найти долю свободных и связанных противоионов внутри сильно набухшего геля, что впервые сделало возможным расчет проводимости набухшего полиэлектролитного геля исходя из его микроскопических характеристик.
3. Впервые теоретически показано, что рост концентрации ионного ПАВ в растворе противоположно заряженных полиэлектролитных микрогелей приводит к их контракции или коллапсу, затем потере микрогелями дисперсионной стабильности вследствие их нейтрализации, и, наконец, электростатической перезарядке микрогелей, сопровождающейся восстановлением их дисперсионной стабильности. Движущей силой данных процессов является агрегация молекул ПАВ внутри микрогеля.
4. Впервые рассмотрено взаимодействие полиэлектролитных микрогелей с противоположно заряженными мультивалентными ПАВ. Показано, что рост заряда ПАВ способствует более резкому уменьшению объема микрогеля при увеличении концентрации ПАВ. Данный эффект подтвержден экспериментально и является результатом реакции ионного обмена, в ходе которой несколько противоионов микрогеля внутри него замещаются одним мультивалентным ионом ПАВ.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в построении теоретических моделей, проведении соответствующих расчетов, а также сопоставлении результатов теории с экспериментальными данными.

Достоверность

Достоверность полученных в работе результатов и выводов основана на их согласии с многочисленными экспериментальными данными.

Практическая значимость работы

Теоретические результаты, изложенные в настоящей работе, позволяют улучшить понимание процессов ионной ассоциации и мицеллообразования низкомолекулярных ПАВ внутри

полимерных гелей и микрогелей, а также выявить влияние этих процессов на конформационное поведение полимерных сеток. Поскольку макроскопические полимерные гели находят широкое применение в качестве суперабсорбентов жидкостей, систем для очистки воды и стимул-чувствительных систем, осознание принципов, лежащих в основе поведения гелей, может оказаться полезным при дизайне таких гелей.

Полимерные микрогели имеют большие перспективы применения в качестве наноконтейнеров для направленного транспорта лекарств и нанореакторов для проведения внутри них определенных химических реакций. Представления о конформационном поведении и дисперсионной стабильности микрогелей в зависимости от условий внешней среды позволяют рассчитать параметры микрогелей (размер, степень сшитости, степень заряженности и т.п.), обеспечивающие желаемые для практических применений свойства, и химически синтезировать такие микрогели. В работе теоретически изучается вопрос отклика микрогелей, погруженных в раствор фоточувствительного ПАВ, на облучение. Теоретическое объяснение процессов, приводящих к набуханию или коллапсу микрогеля при облучении, открывает пути к более эффективному практическому применению данных систем. Развитый подход предсказывает диапазон концентраций ПАВ, в котором отклик микрогеля на внешнее воздействие, заключающийся в изменении его объема, а значит, и скорости диффузии инкапсулированного вещества, является максимальным.

Кроме того, результаты данной работы дают возможность контролировать конформационное поведение полимерных сеток, т.е. управлять их коллапсом и набуханием, с помощью низкомолекулярных ионов разного типа.

Структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы (132 наименования). Она изложена на 102 страницах и содержит 26 рисунков, 2 таблицы и 1 схему.

Апробация работы

Результаты статьи опубликованы в 12 работах, из которых 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 8 тезисов к докладам на российских и международных конференциях. Список работ приведен в конце диссертации.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Влияние ионной ассоциации на набухание полиэлектролитных гелей

Сильное набухание полиэлектролитных гелей обычно относят к осмотическому давлению противоионов, возникающих внутри геля в результате диссоциации ионогенных групп. Известно, что теоретическое описание полиэлектролитных систем является непростой задачей. В значительно мере сложности связаны с корректным учетом процессов ионной диссоциации и ассоциации. Данная проблема фактически отсутствует при описании низкомолекулярных электролитов, которые обычно разделяются на два класса: сильные электролиты и слабые электролиты. Сильные электролиты диссоциируют в растворе нацело, в то время как степень диссоциации слабых меньше единицы и существенно зависит от концентрации электролита и условий среды. Например, в водных растворах почти все соли щелочных металлов являются сильными электролитами, тогда как многие органические кислоты выступают в роли слабых электролитов. Однако, как в случае сильных, так и в случае слабых электролитов обратимый процесс диссоциации/ассоциации $AB \rightleftarrows A^+ + B^-$ может быть описан с помощью закона действующих масс, связывающего концентрации c_{A^+}, c_{B^-} и c_{AB} веществ, участвующих в реакции:

$$\frac{c_{A^+}c_{B^-}}{c_{AB}} = \frac{1}{v}k. \qquad (1)$$

В данном уравнении объем v по порядку величины совпадает с объемами ионов и молекулы, участвующих в реакции. Константа равновесия реакции $k = \exp(\Delta E/k_B T)$ зависит от энергетического выигрыша в результате ассоциации ионов, но не от состояния других соседних ионов, поскольку отдельные одиночные процессы ассоциации/диссоциации не оказывают друг на друга прямого влияния (здесь не имеется в виду влияние вследствие изменения концентрации ионов и молекул, включенное непосредственно в структуру закона действующих масс). Большие и малые значения константы равновесия k соответствуют сильным и слабым электролитам. Закон действующих масс без существенных модификаций может быть применен к реакциям, протекающим не только в водных, но и в органических растворителях с низкими диэлектрическими проницаемостями. В последних большие по величине значения выигрыша энергии ΔE благодаря большей силе электростатических взаимодействий приводят к более низким степеням диссоциации тех же соединений по сравнению с водными средами.

В полиэлектролитных гелях на диссоциацию ионогенной группы существенное влияние оказывает состояние других ионогенных групп, в особенной мере групп, пространственно близких к данной. Следует выделить три аспекта (механизма) данного влияния:

(I) Во-первых, диссоциация ионогенных групп приводит к дополнительному набуханию полиэлектролитного геля. Рост объема геля обуславливает уменьшение концентрации ионогенных групп внутри геля, что, в свою очередь, благоприятствует их дальнейшей диссоциации. Данная положительная обратная связь имеет место и при ассоциации противоионов с зарядами на цепях, приводящей к падению их осмотического давления, уменьшению объема геля и дальнейшему связыванию противоионов;

(II) Во-вторых, значительная контракция геля приводит к изменению диэлектрической проницаемости среды геля. Поскольку диэлектрическая проницаемость чистого геля, как правило, меньше, чем растворителя, ионная ассоциация интенсивнее протекает в сколлапсированном геле;

(III) В-третьих, внутри геля противоион электростатически взаимодействует не только с противоположным зарядом на цепи соответствующей ионогенной группы, но и с его пространственными соседями. В сколлапсированном состоянии это приводит к формированию мультиплетов, тогда как в существенно набухшем состоянии ближайшими пространственными соседями данного заряда на цепи являются соседние вдоль по цепи заряды. Таким образом, при удалении противоиона от цепи на некоторое расстояние, превышающее среднее расстояние вдоль по цепи между двумя соседними зарядами, можно полагать, что противоион взаимодействует с коллективным электрическим полем, создаваемым всеми зарядами субцепи. При этом сама сильно вытянутая субцепь может рассматриваться как однородно заряженный цилиндр. Цилиндрическая геометрия распределения заряда проявляется в эффекте конденсации Маннинга [1-4], т.е. удержании некоторой доли противоионов в непосредственной близости от вытянутой заряженной субцепи. Доля покидающих субцепь противоионов такова, что линейная плотность заряда субцепи не превышает e/l_b даже при бесконечном разбавлении (в случае гелей оно соответствует бесконечно длинным субцепям геля). По мере уменьшения полярности среды длина Бьеррума $l_b = e^2/\varepsilon kT$ растет, что способствует усилению ионной ассоциации: как конденсации Маннинга, так и формированию ионных пар между противоионом и зарядом на цепи.

В пионерских теоретических работах, посвященных набуханию полиэлектролитных гелей, эффектами I-III пренебрегалось и считалось, что все ионогенные группы сетки полностью диссоциируют. Подобное допущение оправдано, если низкомолекулярный аналог ионогенной группы сетки является сильным электролитом, и доля этих групп на субцепях геля довольно мала, $f \ll 1$ [5-6]. Такой подход позволил объяснить скачкообразный характер набухания/коллапса полиэлектролитного геля при изменении качества растворителя. Поскольку упругость субцепей геля в этих работах полагалась гауссовой, в рамках данного теоретического подхода степень набухания геля, определяемая как отношение объема равновесно набухшего геля к его объему в сухом состоянии (т.е. состоянии, в котором гель вовсе не содержит растворителя), оказывалась равной

$$V_{gel}/V_{dry} = N^2 f^{3/2}. \quad (2)$$

Идея конденсации Маннинга (аспект III для набухшего состояния), известная на протяжении нескольких десятков лет [1-4], учитывалась при теоретическом описании набухания полиэлектролитных гелей лишь в наиболее упрощенном виде. Предполагалось, что при низких степенях ионизации геля, не превосходящих $f^* = d/l_B$, все противоионы свободны, в то время как при большей доле ионогенных групп лишь некоторая доля противоионов $\beta = f^*/f = d/fl_B$ не конденсируется на субцепь (здесь d - длина мономерного звена) [7-9]. Тогда с учетом предположения о гауссовой упругости цепей степень набухания геля оказывается равной

$$\frac{V_{gel}}{V_{dry}} = \begin{cases} N^2 f^{3/2}, f \le f^*; \\ N^2 (f^*)^{3/2}, f \ge f^*. \end{cases} \quad (3)$$

В действительности значение доли свободных противоионов существенно зависит от концентрации полиэлектролитных цепей, т.е. от степени набухания геля в случае полиэлектролитных сеток [10], а также от склонности противоионов формировать ионные пары с зарядами на цепях. Таким образом, представленные выше результаты, полученные в приближении отсутствия формирования ионных пар и бесконечного разбавления, не могут быть полностью справедливыми в случае полиэлектролитных гелей. Другой подход, стремящийся объяснить меньшие экспериментально наблюдаемые степени набухания гелей по сравнению с теоретическим предсказанием (3), учитывал эффект удержания противоионов вблизи локальных неоднородностей внутри геля, возникших в процессе синтеза геля и обусловленных высокой локальной концентрацией химических сшивок субцепей. Удерживаемые противоионы были названы «осмотически пассивными», поскольку не

создавали распирающего гель изнутри осмотического давления, подобно противоионам, конденсированным по механизму Маннинга [11].

Эффект II впервые был учтен в работах [12] и [13], где особенное внимание было обращено на процессы формирования ионных пар и мультиплетов в плотном сколлапсированном геле. При этом механизмы I и III для сколлапсированного состояния геля также были явно включены в предложенную авторами теоретическую модель. Для того, чтобы избежать учета эффекта III для набухшего состояния геля, разработанная теория применялась для описания слабо заряженных полиэлектролитных гелей, $f \ll 1$. Обусловленный ионизацией коллапса геля в средах низкой полярности, предсказанный в рамках этой теоретической модели, был подтвержден экспементально, что стало безусловным успехом предложенного подхода [14]. Позднее идея различия диэлектрических проницаемостей растворителя и чистого полимера стала широко применяться разными группами для теоретического описания различных полиэлектролитных систем: гелей [15-16], микрогелей [17-18], полимерных мицелл [19-20], отдельных цепей [21-22] и полуразбавленных растворов полиэлектролитов [23-24].

Недавно О.В. Борисовым с соавторами была предложена теория набухания слабых pH-чувствительных полиэлектролитных (микро)гелей, которая должным образом учитывает эффект I, но пренебрегает другими (II, III) [25]. В ее рамках было показано, что изменения не только pH, но и концентрации низкомолекулярной соли влияют на равновесие, устанавливающееся в процессе диссоциации/ассоциации ионогенных групп, т.е. на степень ионизации геля. Рост концентрации соли последовательно вызывает следующие изменения в системе: 1) набухание (микро)геля благодаря росту степени диссоциации ионогенных групп и 2) уменьшение объема (микро)геля в результате высаливания [25]. При этом концентрации ионов внутри и снаружи подчиняются доннановскому равновесию. Необходимо отметить, что потенциальный учет собственного ненулевого объема противоионов и ионов соли, а также корреляционных эффектов в данной задаче мог бы привести к предсказанию возвратного набухания (микро)геля при еще более высоких концентрациях соли, подобно тому, как это было показано ранее в работах группы М. Олверы де ла Круз [17, 26].

Как было упомянуто выше, влияние аспектов I-III приводит к тому, что структура сколлапсированных нейтрального и полиэлектролитного геля в растворителях низкой полярности могут сильно отличаться. Энергетический выигрыш в результате формирования ионных пар и мультиплетов в заряженном геле растет по мере роста объемной доли полимера в геле, что способствует дополнительному выдавливанию более полярных по сравнению с полимером молекул растворителя из сетки. В результате состояние полиэлектролитного геля с ионными парами и мультиплетной структурой, называемое иономерным или

суперсколлапсированным, оказывается значительно плотнее обычного сколлапсированного [12-13]. Разработанный в [12-13] теоретический подход предсказал, что относительно слабо заряженный полиэлектролитный гель при разных значениях качества растворителя может находиться как в обычном сколлапсированном состоянии со свободными противоионами, так и в более плотном иономерном. Существование двух различных сколлапсированных состояний геля было подтверждено экспериментально в работе [27], где наблюдалась двухстадийная кинетика коллапса геля поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) в водном растворе. Коллапс был вызван добавлением иодида натрия. Первая стадия коллапса была отнесена к переходу геля из сильно набухшего в обыкновенное сколлапсированное состояние, тогда как вторая, по мнению авторов, соответствовала переходу в иономерное [27]. Формирование мультиплетов в полиэлектролитных гелях было экспериментально доказано с помощью флуоресцентной спектроскопии гелей поли(метакриловой кислоты) с противоионами европия [28-30]. Другим доказательством связывания противоионов стало обнаруженное различие проводимостей набухшего и сколлапсированного гелей: в полиэлектролитном режиме удельная проводимость геля в расчете на ионогенную группу многократно выше, чем в иономерном [14].

Таким образом, ионная ассоциация играет важнейшую роль в полиэлектролитных системах, особенно в случае органических растворителей. В свою очередь, на выгодность ионной ассоциации должен влиять тип низкомолекулярного противоиона: различия в размере, распределении заряда и сольватации последних приводят к разным значениям выигрыша ΔE в ходе их конденсации на заряды на цепи. Из экспериментальных исследований водных и органических растворов как поликатионов [31-34], так и полианионов [35-39] известно, что тип и размер одновалентного противоиона сильно влияют на физические свойства этих растворов: их проводимость, вязкость, корреляционную длину и др. Чем интенсивнее идет конденсация противоионов, тем ниже вязкость и проводимость растворов, и тем компактнее каждая отдельная цепь полиэлектролита. Группой Сато было продемонстрировано, что разные полианионы связывают сильнее прочих разные противокатионы: натрий Na^+ и калий K^+ в случае поли(акриловой кислоты), калий K^+ в случае полистиролсульфоната, цезий Cs^+ в случае поливинилсульфоната. Более того, оказалось, что смесь противоионов большего и меньшего размеров, чем оптимальный, также может вызвать падение проводимости и вязкости растворов, но только если эти противоионы взяты в примерно равном количестве, т.е. в среднем по одному противоиону каждого типа на две заряженные группы полимера. Например, 1:1 смесь малого противоиона лития Li^+ и очень крупного противоиона тетрабутиламмония TBA^+ приводила к такому эффекту в растворе поливинилсульфоната, который связывал цезий Cs^+ сильнее, чем все другие использовавшиеся одновалентные противоионы.

Компьютерное моделирование методом диссипативной динамики частиц показало, что не только геометрический размер противоиона, но и распределение по нему электрического заряда (локализация в центре или на периферии) оказывает влияние на область стабильности иономерного состояния полиэлектролита и структуру мультиплетов в нем [40].

Ряд теоретических работ был посвящен попытке объяснения разного поведения гелей, обладающих разными противоионами [15, 41-42]. В одной из них влиянием ионной ассоциации полностью пренебрегалось, а учитывался исключительно стерический эффект противоионов [41]. В другой возможность формирования ионных пар была включена в теоретическую модель, но эффект различия диэлектрических проницаемостей полимера и растворителя был опущен, что не позволило предсказать и описать плотное иономерное состояние полиэлектролитного геля [42]. Наконец, изложенные в [15, 41-42] подходы полностью игнорируют эффект III как для сколлапсированного состояния (формирование мультиплетов), так и для набухшего состояния (конденсация Маннинга). Таким образом, развитые подходы могут быть скорее применимы для описания слабозаряженных гелей; описание ими иономерного состояния геля также требует существенных улучшений. Поэтому вопросы смешанного полиэлектролитно-иономерного поведения заряженных гелей, набухания сильно заряженных гелей и ионной ассоциации в них остаются открытыми и актуальными.

1.2. Взаимодействие полиэлектролитных гелей с ПАВ

Известно, что полиэлектролитные гели являются высокочувствительными системами, способными претерпевать коллапс/набухание при изменении окружающих условий [6, 43]. Скорость изменения объема геля определяется скоростью диффузии растворителя, и для макроскопических гелей равновесная степень набухания может достигаться в течение нескольких дней, а порой и месяцев. Столь медленная кинетика коллапса и набухания гелей существенно ограничивает область их практического применения. Поскольку время отклика гелей на изменения условий внешней среды и время достижения ими термодинамически равновесного состояния убывают с уменьшением из размеров [44], полимерные микро- и наногели представляют большой интерес в качестве систем, быстро реагирующих на внешние стимулы. Микро- и наногели имеют большой потенциал применения в качестве сенсоров, систем адресной доставки лекарств и генов, а потому особенно активно изучаются в последнее время [45-47].

Использование ПАВ - один из возможных способов управления набуханием геля и гидрофобностью среды внутри него. Коллапс полиэлектролитного геля, вызванный

противоположно заряженным ионным ПАВ, был впервые экспериментально обнаружен и описан теоретически в начале 1990-х годов [48-51]. Развитая в [51] теория показала, что полиэлектролитный гель эффективно абсорбирует ионы ПАВ благодаря протекающей реакции ионного обмена: собственные противоионы геля замещаются внутри него ионами ПАВ и выходят во внешний раствор. Оказывается, что в результате этого процесса концентрация ПАВ внутри геля может оказаться намного больше, чем вне него. Другим важным теоретическим результатом стало объяснение того факта, что мицеллообразование внутри геля оказывается выгоднее, чем во внешнем растворе вне него. Действительно, формирование мицеллы ионных ПАВ во внешнем растворе сопровождается удержанием противоионов ПАВ вблизи заряженной мицеллы, т.е. проигрышем в трансляционной энтропии этих противоионов. Внутри полиэлектролитного геля избыточный электрический заряд мицеллы ПАВ нейтрализуется противоположно заряженными субцепями геля, поэтому противоионы ПАВ продолжают свободно перемещаться по всему объему системы. В результате, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ, CMC) внутри полиэлектролитного геля оказывается на несколько порядков ниже, чем вне него [51]. Таким образом, как только концентрация ПАВ внутри геля превышает новую сниженную ККМ внутри него, интенсивное формирование мицеллярных агрегатов внутри геля приводит к резкому падению осмотического давления и вызывает непрерывную контракцию или резкий скачкообразный коллапс геля [51]. Теоретические предсказания контракции или коллапса геля, вызванных ростом концентрации ПАВ, а также снижения ККМ внутри него были подтверждены экспериментальными исследованиями [52].

Разумно ожидать, что поведение полиэлектролитных макроскопических гелей и микрогелей в присутствие противоположно заряженного ионного ПАВ может существенно отличаться. Причина отличия заключается в том, что условие электронейтральности сетки выполнено только для макроскопических гелей, тогда как некоторая доля противоионов нано- и микрогелей выходит во внешний раствор [53]. В результате ненулевой электрический заряд микрогеля дополнительно способствует или препятствует абсорбции микрогелем ионов ПАВ, в зависимости от соотношения знаков их зарядов. Таким образом, электростатические взаимодействия, проявляющие себя только в случае микрогелей, становятся дополнительной движущей силой абсорбции противоположно заряженного ПАВ. Поэтому случай полиэлектролитных микрогелей требует отдельного подробного рассмотрения.

В данной работе теоретическая модель взаимодействия полиэлектролитного микрогеля с противоположно заряженным ПАВ предложена впервые, хотя большое количество результатов экспериментальных исследований данной системы было накоплено в течение последнего десятилетия. Например, ряд работ был посвящен коллапсу микрогеля [54-61] и его

электрической перезарядке [57-61], вызванным противоположно заряженным ПАВ. Данные эффекты будут объяснены с точки зрения теории.

Кроме того, в последнее время все большее внимание привлекают фоточувствительные азобензол-содержащие ПАВ, гидрофобность которых может контролироваться с помощью облучения светом определенной длины волны [60-63]. Фоточувствительная азобензольная группа в молекуле ПАВ соединяет гидрофобный хвост и заряженную гидрофильную группу головы. При облучении ультрафиолетом азобензольная группа изомеризуется и переходит из транс- в цис-форму. Обратный переход этой группы в транс-изомер может быть вызван облучением видимым светом голубого спектра. Было показано, что взаимодействие таких фоточувствительных ПАВ с мягкими полимерными микрогелями позволяет контролировать размер последних [60, 61]. При добавлении фоточувствительного ПАВ в раствор микрогелей ионы ПАВ проникают внутрь микрогеля и вызывают его контракцию. После облучения раствора ультрафиолетом молекула ПАВ становится более гидрофильной, поскольку цис-изомер азобензольной группы имеет больший по сравнению с транс-изомером дипольный момент. В результате ПАВ покидает микрогель и выходит обратно во внешний раствор, а сам микрогель восстанавливает свои геометрические размеры почти до исходных. Данный процесс коллапса и набухания микрогеля является полностью обратимым, и может быть многократно воспроизведен без потери амплитуды изменения объема микрогеля [60]. В данной работе изменения размеров микрогеля под действием ультрафиолетового и видимого голубого света рассматриваются с теоретической точки зрения.

Точная структура агрегатов ПАВ внутри микрогеля не вполне известна. Для того, чтобы прояснить особенности доминирующих внутри микрогеля взаимодействий, будут рассмотрены два подхода, направленные на теоретическое описание взаимодействия противоположно заряженного ПАВ и полиэлектролитного микрогеля. Первый подход явно учитывает формирование мицелл ПАВ внутри полимерной сетки, т.е. является обобщением развитой в работе [51] теории взаимодействия макроскопического полимерного геля с противоположно заряженным ПАВ, учитывающим наличие ненулевого электрического заряда у полимерных микрогелей и, как следствие, отличное от случая макроскопического геля распределение ионов всех типов между сеткой и внешним раствором.

В рамках второго подхода особенное внимание уделяется гидрофобным взаимодействиям между гидрофобными хвостами ПАВ и гидрофобными группами полимерной сетки. Выявляется роль гидрофобных взаимодействий в абсорбции ПАВ и коллапсе микрогеля. При этом объемные взаимодействия между компонентами системы (ионами ПАВ, мономерными звеньями полимера и молекулами растворителя) записываются в рамках

решеточной теории Флори-Хаггинса, тогда как противоионы ПАВ и сетки считаются точечными.

ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ НА НАБУХАНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГЕЛЕЙ

Данная глава диссертации состоит из двух частей, в каждой из которых изучаются процессы ионной ассоциации в полиэлектролитных гелях и влияние типа противоиона на равновесное набухание геля. Первая часть посвящена теоретическому описанию переходов гелей из полиэлектролитного в иономерный режим и обратно. Во второй части мы более подробно остановимся на описании набухшего состояния геля: будет предложена модель, позволяющая получить разумные количественные оценки степени набухания и проводимости гелей для широкого диапазона их степеней ионизации, относительно хорошо коррелирующие с экспериментальными данными.

2.1. Смешанное полиэлектролитно-иономерное поведение гелей

Поскольку данная часть работы заключалась в построении теоретической модели, позволяющей объяснить результаты конкретного эксперимента, автор считает уместным сначала кратко описать сам эксперимент, затем изложить теоретическую модель, и, наконец, привести сопоставление экспериментальных и теоретических результатов. Описываемый эксперимент был проведен на кафедре Физики полимеров и кристаллов Физического Факультета МГУ им. М. В. Ломоносова профессором О. Е. Филипповой. Автор настоящей работы принимал участие только в построении теоретической модели и обсуждении того, как соотносятся результаты теории и эксперимента.

2.1.1. Эксперимент

Экспериментальное исследование было направлено на выявление влияния типа противоиона на набухание полиэлектролитного геля при его ионизации, достигавшейся путем титрования гелей поликислот.

Гели полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой кислоты (ПМАК) были синтезированы методом радикальной полимеризации и очищены от золь-фракции. Гели с гидрофобными боковыми цепями были получены сополимеризацией акриловой кислоты и н-октилакрилата, причем звенья второго типа были случайным образом распределены в субцепях геля согласно данным спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Далее используются обозначения гелей, указывающие на длину гидрофобного хвоста и содержание гидрофобных звеньев в геле. Например, обозначение С8-20% ПАК соответствует гелю, содержащему 20% звеньев н-октилакрилата и 80% звеньев акриловой кислоты.

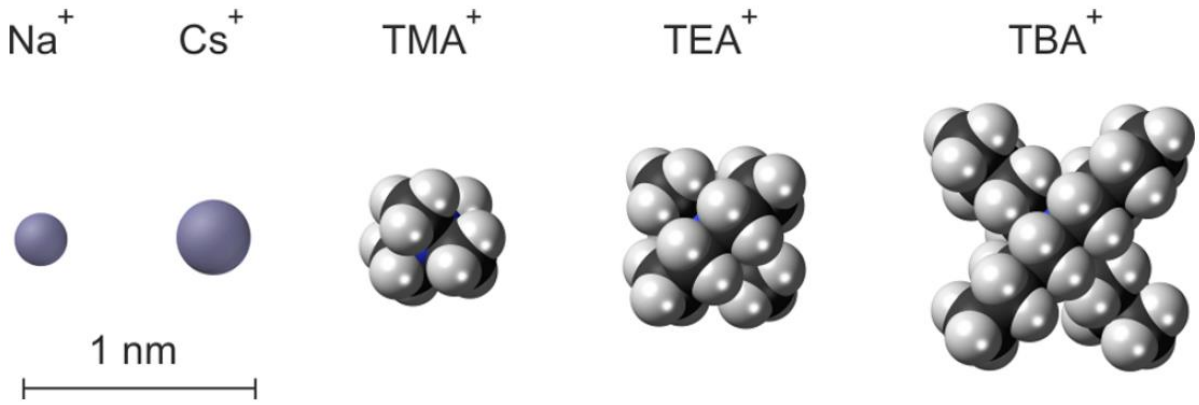

Рисунок 2.1. Схематичное представление противоионов, использовавшихся в экспериментальном исследовании [16], и их геометрических размеров.

Гели солей ПАК и ПМАК были получены нейтрализацией набухших в метаноле гелей ПАК и ПМАК с помощью различных оснований: гидроксидов тетраметил-, тетраэтил- и тетрабутиламмония, метоксида натрия, гидроксида цезия. Противоионы полученных гелей представлены на Рисунке 2.1. Добавление оснований к готовым гелям поликислот (а не к мономерам) позволило обеспечить одинаковую топологию гелей разных солей. Разное количество добавленного основания позволяло контролировать степень ионизации геля. Диссоциацией звеньев акриловой и метакриловой кислот пренебрегалось. Степень набухания геля в эксперименте характеризовалась отношением $\left(m - m_{dry}\right)/m_{dry}$, где m – масса равновесно набухшего геля, а m_{dry} – масса сухого геля (без растворителя). Набухшие гели были получены после того, как находились в избытке растворителя (метанола) по меньшей мере две недели. Сравнение степеней набухания гелей, находившихся после титрования в растворителе разное время показало, что срок в две недели является достаточным для получения равновесно набухших образцов.

2.1.2. Теоретическая модель

Рассмотрим полиэлектролитный гель, набухший в избытке бессолевого растворителя. Гель состоит из ν_0 гибких субцепей, каждая из которых содержит N мономерных звеньев характерного размера a. Примем за состояние начала отсчета то, в котором субцепи имеют конформации гауссовых клубков [64]. В этом состоянии объемная доля полимера внутри геля оценивается как $\Phi \sim N^{-1/2}$, а его объем составляет $V_0 \sim a^3 N \nu_0 / \Phi_0$. Равновесное состояние геля в растворителе удобно характеризовать линейной степенью набухания геля α относительно состояния начала отсчета:

$$\alpha = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3} = \left(\frac{\Phi_0}{\Phi}\right)^{1/3}, \quad (4)$$

где V и Ф являются равновесными объемом геля и объемной долей полимера внутри него, соответственно.

Перейдем теперь к вопросу ионизации геля. Субцепи геля считаются поликислотой, каждый мономер которой содержит карбоксильную кислотную группу $COOH$. Большая часть этих групп в растворителе (воде или метаноле) не ионизована. Когда к гелю добавляется основание XOH (т.е. происходит титрование поликислоты), одновалентный ион X^+ заменяет протон H^+ карбоксильной группы, и получающаяся соль может диссоциировать:

$$-COO^-X^+ \rightleftarrows -COO^- + X^+, \tag{5}$$

так что субцепи геля обретают электрический заряд. Пусть в среднем в расчете на одну субцепь геля приходится Nf протитрованных групп, $f \ll 1$.

Полная диссоциация (5) имеет место в водных растворах, тогда как в средах более низкой полярности некоторая доля p противоионов X^+ будет формировать ионные пары с заряженными карбоксильными группами геля. Кроме того, вследствие диполь-дипольного притяжения ионные пары способны объединяться в мультиплеты, которые выступают в роли дополнительных (физических) сшивок геля. Обозначим долю зарядов, вовлеченных в мультиплетную структуру, как q. Таким образом, Nfp и Nfq являются количествами ионогенных групп в расчете на субцепь микрогеля, которые входят в состав ионных пар и мультиплетов, соответственно. Число подвижных низкомолекулярных противоионов $Nf(1-p-q)$ равно числу нескомпенсированных зарядов на субцепи геля.

Свободная энергия геля в расчете на одну его субцепь имеет следующий вид:

$$F_{tot} = F_{el} + F_{vol} + F_c + F_{agg}. \tag{6}$$

Первое слагаемое отвечает за учет упругой деформации субцепей геля:

$$F_{el} = \frac{3}{2}\left(1+\frac{\nu}{\nu_0}\right)\left[\left(1+\frac{\nu}{\nu_0}\right)^{1/3}\alpha^2 + \left(1+\frac{\nu}{\nu_0}\right)^{-1/3}\alpha^{-2}\right]. \tag{7}$$

Это выражение учитывает и формирование ν новых субцепей микрогеля благодаря образованию мультиплетов, и обусловленное этим уменьшение средней длины субцепи геля [12]. Каждая вовлеченная в мультиплет ионогенная группа геля приводит к формированию одной новой субцепи, так что $\nu/\nu_0 = Nfq$. Чем больше в геле субцепей, тем меньше их средняя длина, равная $\widetilde{N} = N\nu_0/(\nu+\nu_0)$.

Второе слагаемое в полной свободной энергии (6) учитывает взаимодействия незаряженных мономерных звеньев геля и записывается с помощью выражения, полученного в рамках решеточной теории Флори-Хаггинса: [64-66]

$$F_{vol} = \frac{N}{\Phi}[(1 - \Phi - f\Phi)\ln(1 - \Phi - f\Phi) - \chi\Phi^2]. \quad (8)$$

Здесь χ – параметр взаимодействия Флори-Хаггинса «полимер-растворитель». Данное выражение явно берет в расчет ненулевой объем противоионов, чему соответствует член $f\Phi$. Если противоионы рассматриваются как точечные объекты, то этот член в формуле Флори-Хаггинса отсутствует [12, 13]. Поскольку в данном рассмотрении используется решеточная теория, объем противоиона полагается равным объему мономерного звена. Действительно, наличие крупного противоиона геля вызывает дополнительные стерические эффекты и может существенно влиять на набухание геля. Объемными взаимодействиями между противоионами и другими компонентами раствора (молекулами растворителя и звеньями полимера) мы пренебрегаем, поэтому соответствующие значения χ_{ij} равны нулю.

Следующее слагаемое F_c в уравнении (6) соответствует трансляционной энтропии противоионов. В силу электронейтральности геля все они удерживаются внутри него. Поскольку концентрация противоионов внутри геля равна $f\Phi/a^3$, соответствующее слагаемое имеет вид

$$F_c = Nf\ln(f\Phi). \quad (9)$$

Наконец, последнее слагаемое F_{agg} в полной свободной энергии (6) учитывает эффект образования ионных пар и мультиплетов. Для простоты мы полагаем, что мультиплет состоит из двух ионных пар. Реакции формирования ионных пар и мультиплетов рассматриваются как обратимые химические реакции, и агрегационная свободная энергия, впервые полученная в [23], записывается следующим образом:

$$F_{agg} = Nf\left[p + \frac{3}{2}q + 2\ln(1 - p - q)\right]. \quad (10)$$

Значения долей p и q противоионов, вовлеченных в ионные пары и мультиплеты, связано со значением концентрации зарядов на цепях $f\Phi$ законами действующих масс:

$$\frac{p}{(1 - p - q)^2} = k_p f\Phi, \quad (11)$$

$$\frac{q}{p^2} = 2k_m f\Phi. \quad (12)$$

Значение доли противоионов в составе ионных пар p сильно зависит от константы ассоциации $k_p = \exp(-E/k_BT)$, в которой $E = -e^2/\varepsilon b$ является электростатической энергией связи ионов в ионной паре, диэлектрическая проницаемость среды обозначена как ε, а b является расстоянием между ионами в ионной паре. Естественно предположить, что размер противоиона должен влиять на размер ионной пары b. Действительно, малые противоионы могут легко подходить вплотную к полиэлектролитной субцепи и формировать контактную ионную пару с $b < a$, в то время как для крупных противоионов $b > a$ из-за стерических ограничений. Таким образом, энергия ассоциации будет различна для противоионов разных типов.

Следуя работам [12] и [13], мы полагаем, что диэлектрическая проницаемость среды геля ε зависит от объемной доли полимера Ф в ней, и принимаем линейную аппроксимацию зависимости ε от Ф:

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 - \delta\varepsilon\ \Phi), \tag{13}$$

где $\delta\varepsilon = (\varepsilon_0 - \varepsilon_p)/\varepsilon_0$, а ε_0 и ε_p – диэлектрические проницаемости чистых растворителя и полимера, соответственно. Тогда константа ионной ассоциации имеет вид

$$k_p = \exp\left(\frac{e^2}{\varepsilon b k_B T}\right) = \exp\left(\frac{u_0}{(1 - \delta\varepsilon\ \Phi)(b/a)}\right), \tag{14}$$

и $u_0 = e^2/\varepsilon_0 a k_B T$. Безразмерный параметр b/a принимает значения порядка 1 и характеризует относительный размер ионной пары, меняющийся от противоиона одного типа к противоиону другого типа.

Наконец, константа ассоциации в мультиплеты определяется как $k_m = mk_p$, так как энергетический выигрыш в результате формирования мультиплета из двух ионных пар по порядку величины совпадает с E. Далее в расчетах мы принимаем $m = 1$, если учитываем формирование мультиплетов, и полагаем $m = 0$, если рассматриваем случай, когда мультиплеты в геле не образуются.

Теоретические зависимости, представленные далее, были получены в результате минимизации полной свободной энергии F_{tot} по степени набухания α. Значения длины субцепи $N = 100$ и относительного отличия диэлектрических проницаемостей растворителя и полимера $\delta\varepsilon = 0.8$ зафиксированы в дальнейших вычислениях. Мы также выбрали $u_0 = 3.5$, поскольку эксперименты по набуханию гелей проводились в метаноле. Для водных растворов значения u_0 близки к единице.

2.1.3. Режимы набухания гелей

Характерные экспериментальные зависимости степеней набухания (по массе) гелей полиметакриловой кислоты, нейтрализованных различными основаниями, приведены на Рисунке 2.2. Соответствующие теоретические зависимости (линейной) степени набухания гелей α в зависимости от степени ионизации геля f показаны на Рисунке 2.3. На этом рисунке мы также строим теоретически рассчитанную долю противоионов в составе мультиплетов q как функцию f. Расчеты были проведены при значении параметра Флори-Хаггинса взаимодействия между полимером и растворителем $\chi = 0.5$, что соответствует Θ-условиям для субцепей микрогеля. Такой выбор данного теоретического параметра обусловлен тем фактом, что метанол является Θ-растворителем для геля полиметакриловой кислоты [14]. Значение объемной доли полимера в состоянии начала отчета принято равным $\Phi_0 = 0.1$. Разные значения безразмерного параметра b/a соответствуют противоионам разного типа.

Из Рисунка 2.2 и Рисунка 2.3 видно, что, в зависимости от типа противоиона, могут быть выделены три принципиально разных типа поведения геля при его ионизации.

A. Полиэлектролитный режим

Первый тип поведения геля реализуется, когда его нейтрализация проводится с помощью гидроксида тетрабутиламмония, который обеспечивает гель противоионом TBA^+, самым крупным среди изучавшихся. Рост степени ионизации геля приводит к набуханию геля, характерного для полиэлектролитного режима поведения (Рисунок 2.2а и Рисунок 2.3а). В этом режиме ионная ассоциация не выгодна вследствие малого выигрыша в энергии при формировании крупной ионной пары: теоретические значения долей ионных пар p и мультиплетов q близки к нулю (Рисунок 2.3а). Рост объема геля по мере роста доли заряженных звеньев f вызван ростом осмотического давления подвижных противоионов.

Полиэлектролитный режим поведения гелей обычно наблюдается в полярных растворителях, таких как вода или смешанные водно-органические растворители с низким содержанием низкополярного органического компонента, и описывается классическими теориями набухания гелей [6]. В сильно набухшем состоянии геля объемная доля противоионов мала, так что их собственным объемом можно пренебрегать. Согласно классическим результатам, изложенным в работах [6] и [64], равновесная степень набухания геля определяется балансом осмотического давления низкомолекулярных противоионов и упругости

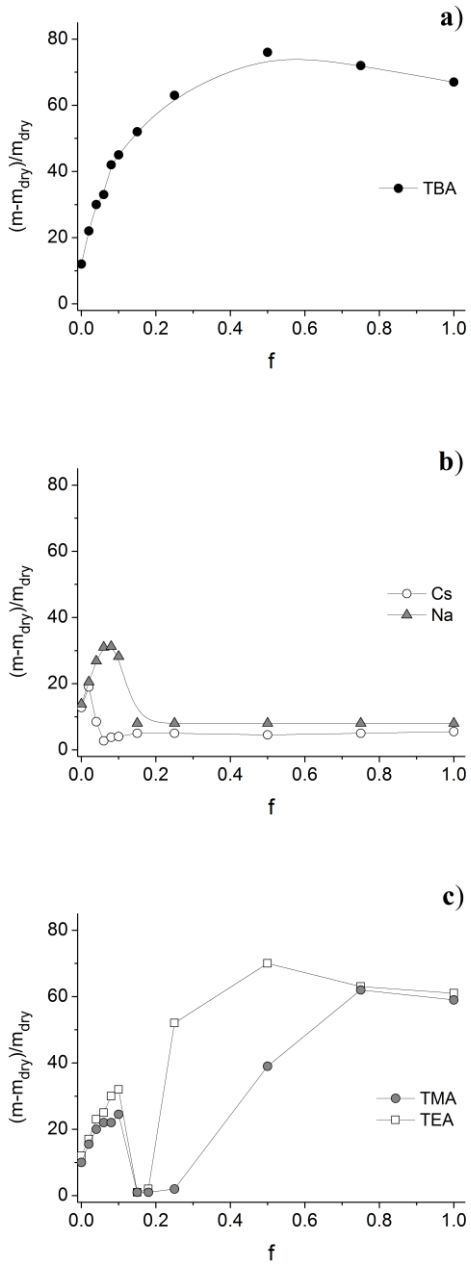

Рисунок 2.2. Эксперимент [16]. Влияние доли ионогенных звеньев f на степень набухания гелей солей N-алкиламмония и щелочных металлов ПМАК с противоионами различного размера.

растянутых субцепей геля. Таким образом, линейная степень набухания геля дается $\alpha \sim (Nf)^{1/2}$, зависит только от числа противоионов Nf в расчете на одну субцепь геля и монотонно растет по мере роста доли ионогенных групп f. Данный теоретический результат справедлив для довольно низких значений степени ионизации геля f. При высоких f противоионы не могут рассматриваться как идеальный газ по причине возрастающей роли электростатических взаимодействий в системе и возможной конденсации противоионов на сильно заряженные субцепи по механизму Онзагера-Маннинга [1-4]. Небольшое убывание экспериментально

наблюдаемой степени набухания геля в области степеней ионизации $f > 0.5$ (Рисунок 2.2а) может быть отнесено к данным эффектам, которыми пренебрегалось в рамках представленной теоретической модели.

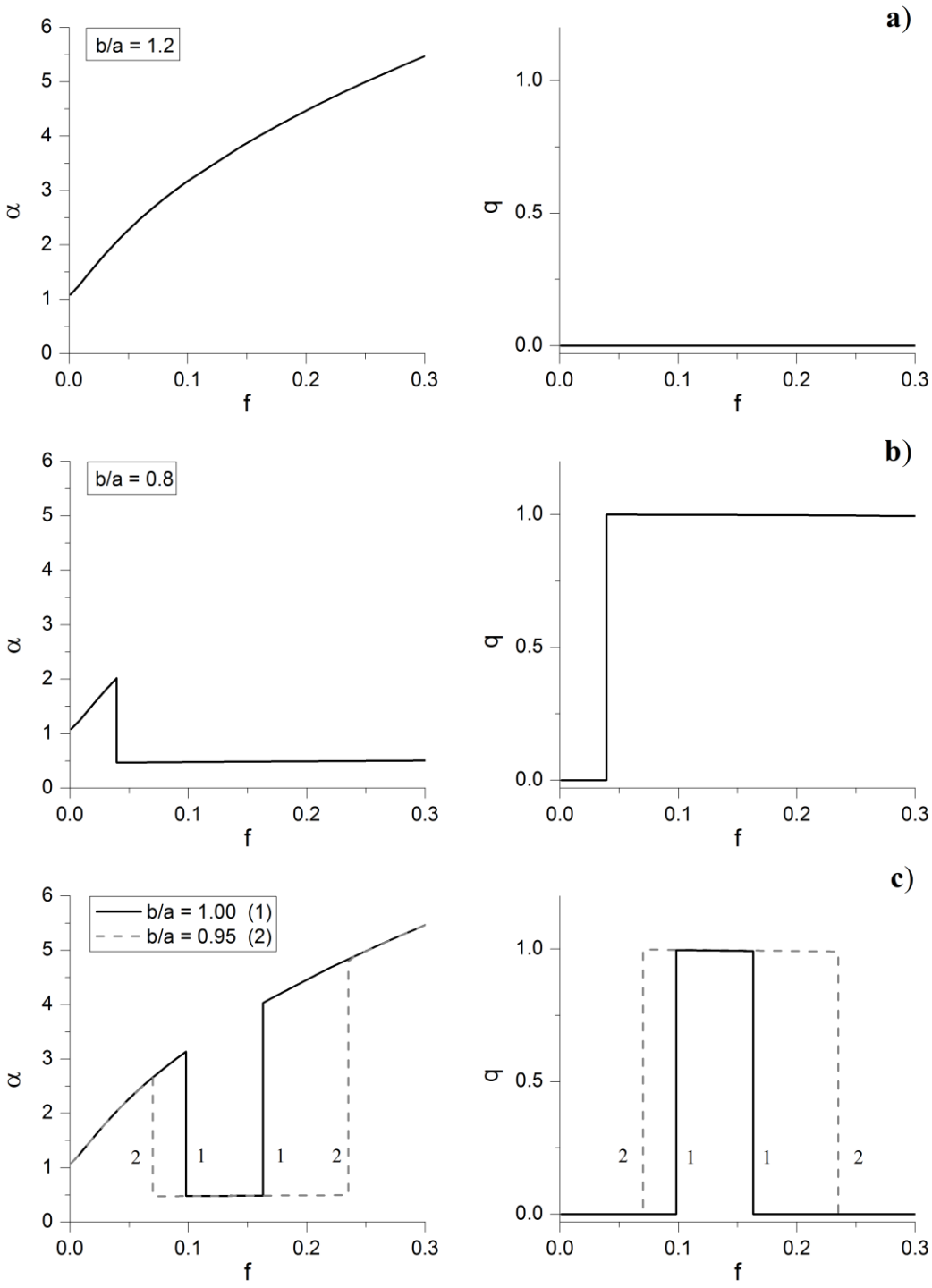

Рисунок 2.3. Теоретические зависимости линейной степени набухания геля α (левая колонка) и доли противоионов в мультиплетах q (левая колонка) от доли заряженных групп в сетке f при $\chi = 0.5$, $\Phi_0 = 0.1$ и различных значениях размера ионной пары $b/a = 0.8$, 0.95, 1.0 и 1.2.

B. Переход из полиэлектролитного режима в иономерный

Второй сценарий экспериментального поведения геля, отличный от первого, наблюдается для малых противоионов натрия Na^+ и цезия Cs^+ (Рисунок 2.2b) и теоретически описывается высокими значениями констант ионной ассоциации, обусловленными формированием малыми противоионами компактных контактных ионных пар и мультиплетов, Рисунок 2.3b.

В этом случае начальное набухание геля в довольно узком диапазоне малых f сменяется его резким коллапсом. В результате коллапса гель становится еще более компактным (суперсколлапсированным), чем он был в нейтральном состоянии, т.е. при нулевой степени ионизации ($f = 0$). После коллапса геля он остается в иономерном состоянии вплоть до полной ионизации его субцепей при ($f = 1$). Такой характер поведения геля был предсказан в работе [13] и впервые экспериментально обнаружен в работе [14]. В иономерном режиме ионизация геля приводит только к росту числа ионных пар и мультиплетов внутри него.

Возможность реализации суперсколлапсированного иономерного состояния геля является проявлением лавинообразного процесса последовательных сжатия геля и усиливающейся конденсации противоионов на заряды на цепях. Поскольку среда геля становится менее полярной по мере уменьшения его объема, рост констант ионной ассоциации вызывает дополнительное связывание противоионов. Создаваемое ими осмотическое давление падает, что, в свою очередь, способствует дальнейшему сжатию геля, и т.д. Таким образом, субцепи геля принимают компактные иономерные конформации, дополнительно стабилизированные возникающими мультиплетами, доля которых велика ($q \sim 1$, Рисунок 2.3b).

Эксперименты по проводимости гелей являются подтверждением процессов ионной ассоциации, происходящих внутри него [14]. Было обнаружено, что, несмотря на монотонный рост количества ионогенных звеньев сетки по мере ионизации геля, удельная проводимость геля в расчете на одну ионогенную группу растет только в области низких f и затем падает, достигая некоторого значения, не зависящего от дальнейшего роста f. Формирование мультиплетов в данной системе было подтверждено методами диэлектрической спектроскопии [67, 68].

Подробное сравнение эффектов ионной ассоциации в случаях противоионов натрия и цезия в данном режиме будет приведено ниже.

C. Переход из полиэлектролитного в иономерный режим и обратно

Наконец, совершенно новый характер поведения гелей был обнаружен для гелей полиметакриловой кислоты с противоионами промежуточного размера, тетраметиламмонием TMA^+ и тетраэтиламмонием TEA^+ (Рисунок 2.2c). Сначала ионизация геля приводит к его коллапсу в области малых значений доли заряженных звеньев f, как и в случае малых противоионов натрия и цезия. Однако, иономерное состояние геля оказывается термодинамически равновесным только в некотором ограниченном диапазоне степеней ионизации f, и при высоких f гель вновь становится набухшим. Данный результат является первым экспериментальным наблюдением возвратного набухания гелей при их ионизации.

Сходное поведение было обнаружено ранее при титровании растворенных в метаноле линейных цепей полиметакриловой кислоты гидроксидом тетраметиламмония. При этом по мере ионизации вязкость раствора сначала возрастает, затем падает, а потом вновь достигает высоких значений. Падение вязкости раствора совпадает с падением его удельной проводимости, что указывает на интенсивное формирование ионных пар с системе [69, 70]. Более того, на спектры ^{1}H ядерного магнитного резонанса (ЯМР) исчезают пики, соответствующие протонам полимерных цепей, что является следствием коллапса макромолекул и уменьшения подвижности их звеньев. Последнее приводит к сильному уменьшению времени спин-спиновой релаксации протонов полимера, т.е. к сильному увеличению соответствующей частоты, так что данный сигнал не наблюдается в спектре [69, 71]. При возвратном набухании цепей поликислоты при более высоких степенях ионизации данный сигнал вновь появляется на спектре ЯМР. Вместе с этим растет и проводимость раствора, что указывает на диссоциацию ионных пар и высвобождение противоионов тетраметиламмония [69, 70]. Таким образом, в случае противоионов промежуточного размера за переходом из полиэлектролитного режима поведения в иономерный по мере ионизации следует возвратный переход из иономерного в полиэлектролитный режим. Данный эксперимент стал первым, в котором наблюдались два последовательных перехода в случае полиэлектролитных гелей.

Развитая автором теория, учитывающая собственный объем противоиона, также впервые предсказывает возможность последовательных коллапса и возвратного набухания геля при его заряжении. Возвратное набухание оказывается возможным только в случае противоионов промежуточного (среднего) размера: соответствующие кривые, построенные при $b/a = 0.95$ и $b/a = 1.0$, показаны на Рисунке 2.3c. Сходный эффект был недавно обнаружен теоретически в полимерных мицеллах с ионогенной короной в растворителе низкой полярности. Корона такой мицеллы, напоминающая среду полиэлектролитного геля, претерпевает последовательные коллапс и обратное набухание, вызванные ее заряжением [20].

Физическая причина коллапса геля при малых f была обсуждена в части В, посвященной предыдущему сценарию поведения гелей. Второй переход в геле, из иономерного состояния в полиэлектролитное, возможен только в том случае, когда противоион не слишком мал. Если бы мы в нашем теоретическом рассмотрении пренебрегли собственным объемом противоиона, как это было сделано в предыдущих работах [12, 13], нам не удалось бы описать эффект возвратного набухания геля. Действительно, для точечных противоионов в плотном иономерном состоянии энергетический выигрыш в ходе формирования ионной пары $E = -e^2/\varepsilon_p b$ полностью определяется диэлектрической проницаемостью чистого полимера ε_p и не зависит от доли заряженных групп внутри геля. Как только энергетический выигрыш в ходе ионной ассоциации превышает проигрыш в трансляционной энтропии противоионов, значение E остается неизменным при дальнейшей ионизации геля. В реальных системах рост числа ионогенных групп в полимерном геле, находящемся в иономерном состоянии, должен вызывать рост полярности среды этого геля. Этот эффект особенно сильно выражен в случае крупных противоионов, ионные пары которых с зарядами на цепях обладают большими дипольными моментами, так что диэлектрические свойства таких гелей должны сильно отличаться от свойств неионогенных аналогов. Таким образом, ионизация геля, находящегося в иономерном состоянии, должна приводить к уменьшению констант ионной ассоциации, вследствие чего дальнейшее формирование ионных пар и мультиплетов становится менее выгодным, а гель претерпевает возвратное набухание. Представленная теория учитывает данный эффект неявным образом, благодаря слагаемому во вкладе Флори-Хаггинса, учитывающему собственный объем противоионов. Объемная доля неполярного полимера не превышает $\Phi < 1/(1+f)$, и, подставляя это неравенство в выражение для энергетического выигрыша в ходе формирования ионных пар, легко получить оценку для него:

$$E(f) \geq -\frac{e^2}{b\varepsilon_p}\frac{(1+f)}{\left(1+f\,\varepsilon_0/\varepsilon_p\right)} > -\frac{e^2}{\varepsilon_p b} \qquad (15)$$

при $\varepsilon_0 > \varepsilon_p$ и любых значений f.

Согласно теоретическому анализу, область стабильности иономерного состояния геля становится уже по мере роста размера противоиона (Рисунок 2.3c). Этот результат вполне понятен: энергетический выигрыш в ходе ионной ассоциации убывает с ростом размера ионной пары, т.е. параметра b/a, так что суперсколлапсированное состояние становится менее выгодным. Таким образом, по мере укрупнения противоиона точка коллапса сдвигается к более высоким степеням ионизации f, а точка перехода обратно в набухшее состояние – к более низким.

Этот результат согласуется с экспериментальными данными. На Рисунке 2.3c видно, что гель с большими противоионом тетраэтиламмония, TEA^+, остается в иономерном состоянии в более узкой области степеней ионизации геля f по сравнению с гелем с противоионами тетраметиламмония, TEA^+. Более крупные противоионы формируют более слабые ионные пары с зарядами на цепях.

2.1.4. Препятствование формированию мультиплетов

Еще один важный результат следует из сравнения кривых, представленных на Рисунках 2.3b и 2.3c. Для серии гелей с противоионами тетраалкиламмония степень набухания геля убывает по мере с уменьшением радиуса противоиона (Рисунок 2.3c). Для гелей с противоионами щелочных металлов наблюдается противоположная тенденция: меньший противоион обеспечивает большее набухание геля (Рисунок 2.3b). Данное отличие может быть отнесено к тому факту, что ионные пары объемных противоионов тетраалкиламмония не могут так же эффективно формировать мультиплеты, как это делают противоионы щелочных металлов. Таким образом, убывание объема гелей с противоионами тетраалкиламмония по мере убывания размера противоиона в первую очередь отражает большую способность малых TMA^+ противоионов этого ряда формировать ионные пары. В то же время, для противоионов щелочных металлов влияние формирования мультиплетов оказывается определяющим. В этом случае решающим оказывается тот факт, что большие противоионы цезия Cs^+ формируют ионные пары с большим дипольным моментом, так что такие ионные пары проявляют большую склонность к дальнейшей агрегации в мультиплеты. В результате, степень набухания гелей с противоионами цезия оказывается меньше, чем гелей с противоионами натрия.

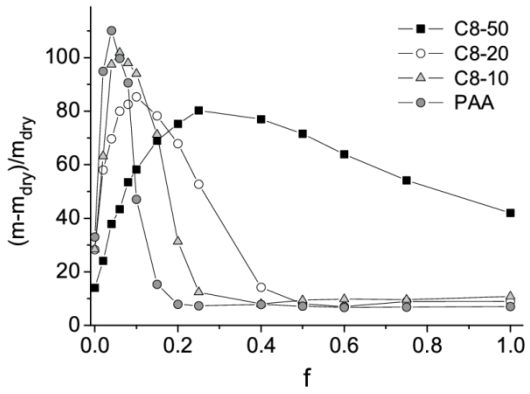

Рисунок 2.4. Эксперимент [16]. Влияние доли ионогенных звеньев сетки f на степень набухания геля натриевой соли гидрофобно модифицированной ПАК с различным содержанием боковых н-октильных гидрофобных групп.

Для того, чтобы продемонстрировать важность эффекта формирования мультиплетов в коллапсе гелей с противоионами щелочных металлов, в полимерный гель было введено некоторое количество коротких углеводородных (октильных) боковых цепей, стерически препятствующих агрегации ионных пар друг с другом. На Рисунке 2.4 показано, что введение н-октильных боковых групп оказывает значительное влияние на коллапс геля: чем выше доля боковых гидрофобных групп в геле, тем выше степень ионизации геля, при которой происходит его коллапс. Гель C8-50% с 50% мономерных звеньев, содержащих боковые гидрофобные привески, вовсе не коллапсирует, хотя метанол для такого геля является даже несколько худшим растворителем, чем для его аналогов с меньшими долями н-октильных цепей. Последнее обстоятельство подтверждается, например, более низкой степенью набухания этого геля в неионизованном состоянии (см. Рисунок 2.4). Обнаруженное поведение геля C8-50% может быть вызвано тем, что боковые гидрофобные группы препятствуют агрегации ионных пар в мультиплеты, тем самым снижая энергетический выигрыш в ходе формирования иономерных структур.

Для теоретического описания набухания гидрофобно модифицированных гелей следует учесть, что введение в гель боковых н-октильных цепей влияет на (i) эффективное качество растворителя для субцепей геля, (ii) объемную долю полимера внутри геля в состоянии начала отсчета, когда его субцепи имеют конформацию гауссовых клубков, и (iii) процесс формирования мультиплетов. В рамках предложенной теории эти три фактора учитываются с помощью параметров χ, Φ_0 и m, соответственно. Для простоты положим, что внутри гидрофобно модифицированного геля солей полиакриловой кислоты формирования мультиплетов не происходит вовсе, т.е. $m = 0$. На Рисунке 2.5 представлены кривые, соответствующие гелям натриевой соли полиакриловой кислоты ($\chi = 0.35$, $\Phi_0 = 0.1$ и $m = 1$) и таким же гидрофобно модифицированным гелям ($\chi = 0.5$, $\Phi_0 = 0.175$ и $m = 0$). Следует отметить, что кривые построены для отношения объема набухшего геля к объему сухого геля, V/V_{dry}, а не для линейной степени набухания геля α (как на предшествующем Рисунке 3), поскольку состояния начала отсчета, в которых $\alpha = 1$, для данных гелей различны в смысле отличия объемной доли полимера в них. Также мы полагаем, что только половина мономерных звеньев гидрофобно модифицированного геля способна ионизоваться, поскольку содержащие гидрофобные привески звенья геля не содержат карбоксильной группы, и значение $\tilde{f}$ на горизонтальной оси на Рисунке 2.5 соответствует доле ионизованных групп среди всех карбоксильных групп геля.

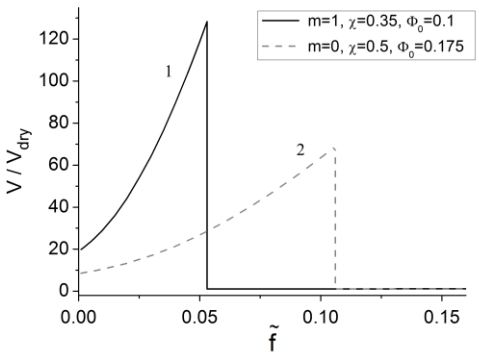

Рисунок 2.5. Влияние боковых гидрофобных групп на степень набухания гелей. Кривые соответствуют значениям параметров $m = 1,\ \chi = 0.35,\ \Phi_0 = 0.1$ (1) и $m = 0,\ \chi = 0.5,\ \Phi_0 = 0.175$ (2).

Легко видеть, что, во-первых, при $f = 0$ гель полиакриловой кислоты набухает сильнее гидрофобно модифицированного аналога, так как введение в гель углеводородных боковых цепей понижает качество растворителя (метанола). Во-вторых, препятствование формированию мультиплетов в гидрофобно модифицированном геле ($m = 0$) сдвигает точку коллапса геля в область более высоких значений $\tilde{f}$ из-за того, что не возникает дополнительного энергетического выигрыша в результате формирования мультиплетов при переходе геля в иономерный режим, хотя образование ионных пар по-прежнему выгодно.

2.1.5. Сравнение гелей полиакриловой и полиметакриловой кислот

Перейдем теперь к сравнению поведения двух разных гелей: полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот. На Рисунках 2.2 и 2.6 видно, что для каждого из гелей сильное набухание при ионизации (полиэлектролитный режим) имеет место в случае TBA^+ противоионов, тогда как двойной переход (набухание → коллапс → возвратное набухание) реализуется в случае TMA^+ противоионов. В то же время, для TEA^+ противоионов промежуточного размера поведение двух данных гелей существенно отличается: обыкновенное полиэлектролитное поведение демонстрирует гель соли полиакриловой кислоты, тогда как гель соли полиметакриловой кислоты претерпевает коллапс и возвратное набухание. Данный эффект может быть объяснен тем, что взаимодействия молекул растворителя с ПАК выгоднее, чем с ПМАК, и это способствует большему набуханию геля первой по сравнению с гелем второй. Действительно, метанол является Θ-растворителем для нейтральных цепей ПМАК при комнатной температуре [14], тогда как для геля ПАК он – хороший растворитель. Это проявляется также в том факте, что степени набухания неионизованных гелей ПАК и ПМАК отличны и равны 28 и 12, соответственно. Большие степени набухания геля ПАК приводят к

более развернутым конформациям субцепей геля, препятствуя его переходу в суперсколлапсированное иономерное состояние. Рисунок 2.6 показывает, что хотя в случае TEA^+ противоионов гель ПАК не коллапсирует при нейтрализации, его степень набухания остается ниже, чем у геля с крупными TBA^+ противоионами, что особенно проявляется в диапазоне долей заряженных групп, в котором реализуется иономенрное состояние геля ПАК с TMA^+ противоионами ($f = 0.1 - 0.2$). Данный факт может указывать на то, что некоторая доля ионных пар в геле ПАК с TEA^+ противоионами сохраняется даже в набухшем состоянии, но их взаимное притяжение оказывается слабо по сравнению с осмотическим давлением свободных противоионов, благодаря чему гель остается набухшим.

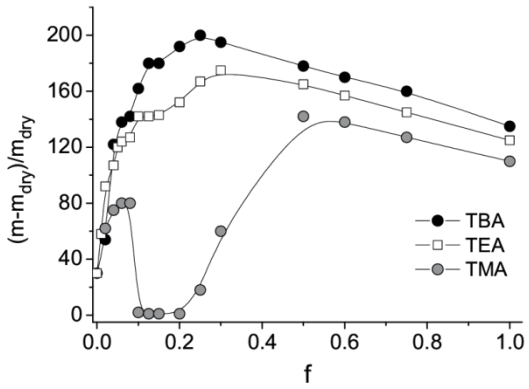

Рисунок 2.6. Эксперимент [16]. Влияние доли ионогенных звеньев f на степень набухания гелей солей N-алкиламмония ПАК с противоионами различного размера.

Данное объяснение полностью подтверждается теоретическим анализом. На Рисунке 2.7 построены кривые степеней набухания гелей в хорошем растворителе (значение параметра Флори-Хаггинса $\chi = 0.35$). Разумеется, эффективное отталкивание цепей полимера в хорошем растворителе способствует тому, что набухшее состояние геля становится более выгодным, чем в Θ-условиях. Кривые на Рисунках 2.3 и 2.7, соответствующие размеру ионной пары $b/a = 1$, напоминают экспериментальные кривые набухания гелей ПМАК и ПАК с TEA^+ противоионами, соответственно. Гели с такими противоионами коллапсируют и возвратно набухают в Θ-условиях (Рисунок 2.2c), тогда как в хорошем растворителе они находятся в полиэлектролитном режиме во всем диапазоне степеней ионизации (Рисунок 2.6). Гель с несколько меньшими противоионами, $b/a = 0.95$, коллапсирует даже в хорошем растворителе (Рисунок 2.7), но область стабильности иономерного состояния оказывается уже, чем в Θ-растворителе (Рисунок 2.3c). Таким образом, набухание гелей с такими противоионами ($b/a = 0.95$) напоминает поведение гелей ПМАК и ПАК, снабженных противоионами TEA^+.

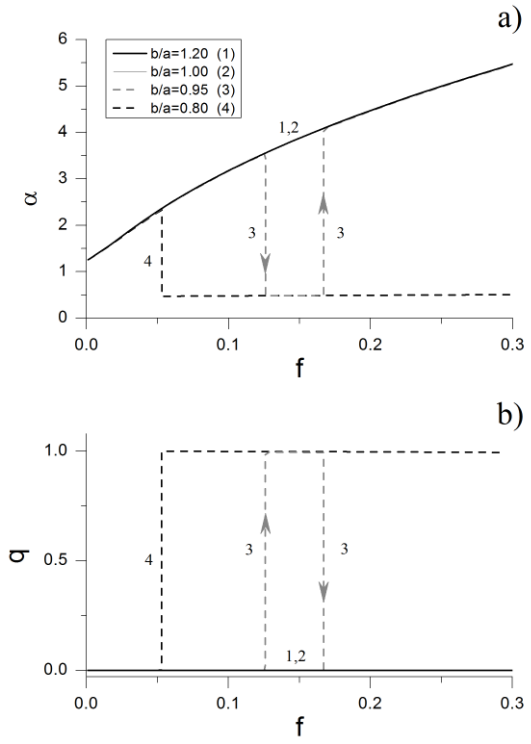

Рисунок 2.7. Зависимость линейной степени набухания геля α и доли противоионов в составе мультиплетов q от доли ионогенных звеньев в сетке f при $\chi = 0.35$, $\Phi_0 = 0.1$ и различных значениях размера ионной пары $b/a = 0.8$ (4), 0.95 (3), 1.0 (2) и 1.2 (1).

Следует заметить, что набухание неионизованного нейтрального геля при $\chi = 0.35$ выше, чем в Θ-растворителе (сравнить Рисунки 2.3 и 2.7), в соответствии с экспериментальными данными. Обусловлено это объемными взаимодействиями звеньев мономера, а именно, их эффективным отталкиванием в хорошем растворителе.

Интересный эффект был обнаружен теоретически в случае плохого растворителя (Рисунок 2.8). При низких степенях ионизации гель, погруженный в плохой растворитель, находится в обыкновенном сколлапсированном состоянии, и доля связанных противоионов мала (Рисунок 2.8b). Заряжение геля приводит к трем последовательным резким конформационным переходам. Первый переход – набухание геля из-за растущего осмотического давления противоионов по мере увеличения их количества при ионизации. Дальнейшая нейтрализация геля ведет к переходу геля в иономерное состояние ($q = 1$) благодаря лавинообразному процессу ионной ассоциации. Возможность двух данных последовательных фазовых переходов была показана ранее в работе [13]. Учет собственного объема противоионов в рамках нашей модели приводит к возвратному набуханию геля при дальнейшем росте степени ионизации, т.е. третьему последовательному фазовому переходу первого рода при ионизации.

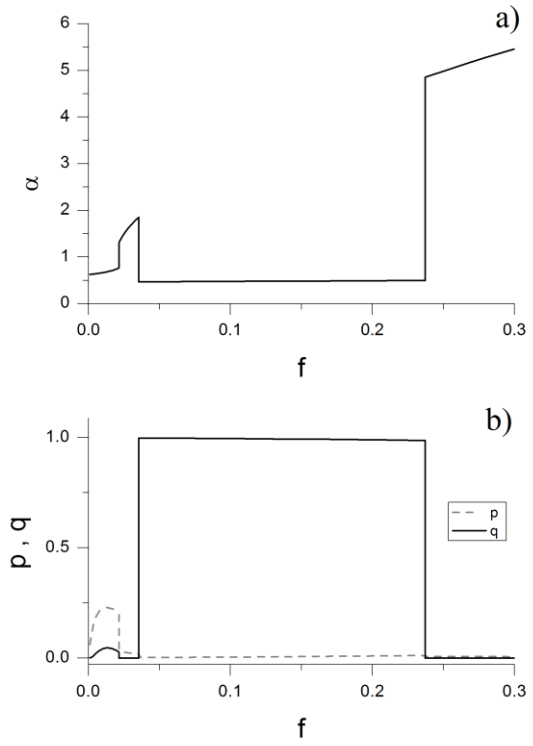

Рисунок 2.8. Зависимость линейной степени набухания геля α и доли противоионов в составе ионных пар p и мультиплетов q от доли ионогенных звеньев в сетке f при $\chi = 0.75$, $b/a = 1.0$ и $\Phi_0 = 0.1$.

2.2. Специфика ионной ассоциации в набухших гелях

Теоретическая модель, излагаемая в разделе 2.2 настоящей работы, направлена на интерпретацию результатов конкретного эксперимента, подобно разделу 2.1. Поэтому представляется разумным следовать схеме изложения, сходной с использованной в предыдущей части: сформулировать теоретическую модель, затем кратко описать сам эксперимент и, наконец, сопоставить теорию с экспериментом. Описываемый в разделе 2.2 эксперимент был проведен группой профессора Де из Индийского Института научного образования и исследований. Автор настоящей работы принимал участие в построении теоретической модели и соотнесения данных теории и эксперимента.

2.2.1. Теоретическая модель

Нами рассматривается полимерный гель с гибкими субцепями, каждая из которых состоит из N статистических сегментов длины a. Предположим, что каждый статистический сегмент включает в себя n мономерных звеньев, так что $a = nd$. Пусть некоторая доля f

мономеров является ионогенной. Для расчета равновесной степени набухания геля необходимо составить функцию свободной энергии, которая бы включала в себя слагаемые, ответственные за (i) упругость субцепей сетки, (ii) объемные взаимодействия и (iii) присутствие в системе зарядов, а именно, (a) эффект маннинговской конденсации противоионов и (b) формирование ионных пар между противоионами и зарядами на полимерных цепях (Рисунок 2.9). Ниже все слагаемые в функции свободной энергии системы выражены в единицах k_BT.

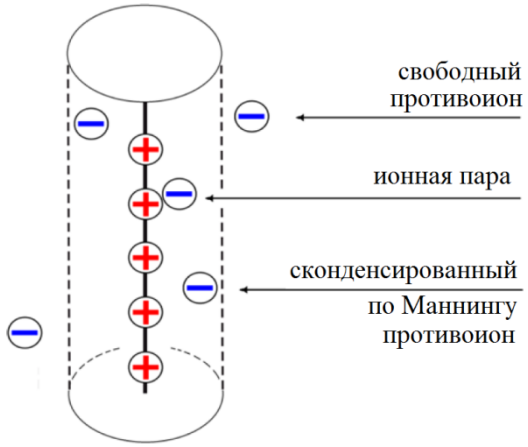

Рисунок 2.9. Схематичное представление двух ступеней ионной ассоциации: конденсации Маннинга и формирования ионных пар.

Вклад в полную свободную энергию, ответственный за упругость субцепей, учитывает как растяжение [72], так и сжатие [64] субцепей:

$$F_{el} = N\left[\frac{R^2}{2N^2a^2} - \ln\left(1 - \left(\frac{R}{Na}\right)^2\right)\right] + \frac{3Na^2}{2R^2}. \quad (16)$$

Здесь R является расстоянием между соседними сшивками, соединенными некоторой субцепью. При небольшой вытяжке, $R/Na \ll 1$, для выражения в квадратных скобках легко получить известный результат для упругости Гауссовой цепочки $3R^2/2Na^2$, тогда как слагаемое после квадратных скобок ответственно за энтропийные потери цепочки при ее сжатии. [64] Данная формула учитывает конечную растяжимость полимерных субцепей [64, 72-74], поскольку F_{el} бесконечно возрастает при приближении расстояния между концами субцепи к ее контурной длине, $R \to Na$. (см. Приложение)

Объемные взаимодействия учитываются в рамках решеточной модели Флори-Хаггинса [64, 65]:

$$F_{FH} = \left(\frac{R}{a}\right)^3 [(1-\Phi)\ln(1-\Phi) - \chi\Phi^2], \quad (17)$$

и объемная доля полимера внутри сетки рассчитывается как $\Phi = Na^3/R^3$. Баланс двух слагаемых F_{el} and F_{FH} определяет набухание нейтрального геля, тогда как следующие члены учитывают наличие противоионов и зарядов на цепях внутри сетки.

Пусть некоторая доля противоионов β свободна, а доля $(1-\beta)$ является сконденсированной по Маннингу. Для расчета соответствующего вклада в полную свободную энергию объем геля $V_{cell} = R^3$, приходящийся на одну субцепь, разбивается на две зоны, внешнюю и внутреннюю, с объемами $V_{in} = Na^3$ и $V_{out} = R^3 - Na^3$, соответственно. Внутренняя зона является цилиндром радиуса $R_{in} = a/\sqrt{\pi}$, окружающим остов субцепи, а внешняя зона является коаксиальным цилиндром с радиусом $R_{out} = R^{3/2}/\sqrt{\pi Na}$. Сконденсированные по Маннингу противоионы находятся во внутренней зоне, свободные – во внешней. Трансляционная энтропия противоионов в этих зонах дается выражением

$$F_{tr} = Nfn\left[(1-\beta)\ln\left(\frac{nf(1-\beta)}{a^3}\right) + \beta\ln\left(\frac{nfN\beta}{R^3 - Na^3}\right)\right], \tag{18}$$

а электростатическая энергия такой конфигурации зарядов равна

$$F_{el-st} = \frac{l_b^{solv}}{a}(nf\beta)^2 N\left[\frac{\ln(1/t) + \frac{t^2-1}{2}}{(1-t^2)^2}\right]. \tag{19}$$

Здесь $t = R_{in}/R_{out}$ равно отношению радиусов внутренней и внешней зон, а l_b^{solv} является длиной Бьеррума в данном растворителе [75, 76]. Следующее слагаемое является агрегационной свободной энергией, позволяющей явным образом учесть формирование внутри геля ионных пар [19-20]:

$$F_{agg} = Nfn\left[p + \ln(1-p) + (1-\beta)\ln\left(1 - \frac{p}{1-\beta}\right)\right] \tag{20}$$

Поскольку мы полагаем, что только противоионы, удерживаемые во внутренней зоне, могут формировать ионные пары с зарядами на цепях, неравенство $p \le 1-\beta$ удовлетворено. Доля зарядов на цепях, связанных с противоионами, дается законом действующих масс:

$$p = 1 - \frac{\beta}{2} + \frac{1}{2kfn} - \sqrt{\left(\frac{\beta}{2} - \frac{1}{2kfn}\right)^2 + \frac{1}{kfn}}, \tag{21}$$

$$k = \exp\left(\frac{l_b^{pol}}{ab}\right). \tag{22}$$

Здесь длина Бьеррума вблизи остова полимерной субцепи, где и происходит формирование ионных пар, обозначена как l_b^{pol}. Безразмерный (в отличие от раздела 2.1) параметр b является величиной, учитывающей, что эффективный размер ионной пары может принимать разные значения: ab следует понимать как некоторое эффективное расстояние между противоположными зарядами в ионной паре, которое зависит не только от типа (размера)

противоиона и заряженной группы субцепи, но и сольватирующей способности молекул растворителя. Этот параметр отражает то, насколько выгодно образование ионной пары: чем ниже эффективный размер ионной пары ab, тем более выгодна ассоциация противоположных зарядов. Энергетический выигрыш в ходе возникновения ионной пары, состоящей из одновалентных ионов, полагается равным $\Delta E = -e^2/(\varepsilon a b k_B T)$, где диэлектрическая проницаемость вблизи субцепи обозначена как ε. В сущности, энергетический выигрыш при формировании ионной пары определяется тремя факторами. Первым фактором является кулоновская энергия взаимодействия двух зарядов внутри ионной пары, которая обратно пропорциональна геометрическому размеру противоиона в контактной ионной паре. Вторым фактором являются потери в энергии при десольватации противоиона и заряженной группы полимера; данный фактор оказывается особенно важен в случае малых ионов, таких как Li^+ и F^-, поскольку известно, что они сильно сольватированы. Действительно, противоионы натрия Na^+ и калия K^+ обеспечивают более эффективную ионную ассоциацию со многими полианионами по сравнению как с более объемными противоионами цезия Cs^+ и тетраалкиламмония, так и малыми противоионами лития Li^+. Данный факт свидетельствует о том, что влияние второго фактора сопоставимо по величине с влиянием первого [16, 37-39]. Наконец, третьим фактором является соответствие размеров противоиона и заряженной группы на полимерной субцепи. Известно, что в ионных солях одновалентных аниона и катиона соли с близкими ионными радиусами аниона и катиона демонстрируют более высокую температуру плавления по сравнению с солями, где размеры противоположно заряженных ионов значительно отличаются. В случае сильно заряженных полиэлектролитов, $f = 1$, размер противоиона должен соответствовать не только размеру заряженной группы на субцепи, но и расстоянию вдоль по цепи между двумя соседними заряженным группами. Этот факт подтверждается интенсивной ионной ассоциацией в случае смеси двух типов противоионов, размер одного из которых больше оптимально, а другого – меньше (под оптимальным понимается противоион, лучше прочих связывающийся с полиэлектролитом, т.е. формирующий ионные пары с зарядами на цепях) [37-39].

Минимизация полной свободной энергии

$$F_{tot} = F_{el} + F_{FH} + F_{tr} + F_{el-st} + F_{agg} \qquad (23)$$

по переменным R аи β позволяет определить равновесную степень набухания геля. Для того, чтобы выявить влияние ионной ассоциации на набухание сильно заряженного полиэлектролитного геля, мы будем рассматривать случай Θ-растворителя, $\chi = 0.5$. Для карбоцепных полимеров $n = 3$, поскольку их персистентная длина порядка 0.7 нм. Таким образом, безразмерный параметр $u = l_b^{solv}/a$, широко используемый в теоретическом описании полиэлектролитов и характеризующий полярность растворителя, оказывается равным единице

для гидрогелей, тогда как органические растворители, такие как метанол и этанол, соответствуют более высоким значениям $u = 2.4$ and 3.3, соответственно. Ниже мы в первую очередь сосредотачиваемся на описании набухшего состояния геля, тогда как сколлапсированное состояние геля может описываться упрощенно. А именно, мы пренебрегаем (i) формированием мультиплетов (аспект III для сколлапсированного состояния, см. Введение), которое должно приводить только к перенормировке ΔE, и (ii) зависимостью локальной диэлектрической проницаемости среды геля от объемной доли полимера в нем (аспект II). Для простоты мы полагаем, что локальная диэлектрическая проницаемость геля вблизи его субцепи и вдали от нее одинаковы, $u = l_b^{solv}/a = l_b^{pol}/a$.

2.2.2. Эксперимент

Экспериментальное исследование, выполненное индийскими коллегами, было направлено на выявление влияния типа противоиона на набухание сильно заряженных полимерных гелей. Полимерные гели, химическая формула которых изображена на Схеме 2.1, были получены методом полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (RAFT-полимеризация). Сначала были синтезированы нейтральные гели, после чего снятие защиты с аминогруппы позволило получить сильно заряженные поликатионные гели (один элементарный заряд на одно мономерное звено), снабженные разными типами противоанионов: фтором F^-, хлором Cl^-, бромом Br^-, гидросульфат-ионом HSO_4^- и трифторацетатом-ионом TFA^-. Более подробно процедура синтеза геля описана в работе [77].

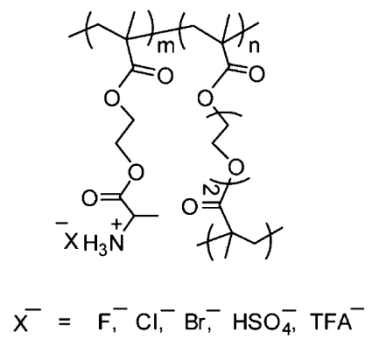

Схема 2.1. Химическая структура поликатионных гелей, синтезированных методом полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации [77].

Изменение концентраций мономера и сшивателя в начале синтеза позволило получить гели различной степени сшитости: Ala25, Ala50 и Ala100. В обозначении гелей число соответствует отношению молярных концентраций мономера и сшивателя, заданных при

синтезе, а обозначение Ala соответствует аминокислотному остатку аланину, входящему в состав мономерного звена и обеспечивающего гель ионогенными группами.

Степень набухания геля в эксперименте характеризовалась отношением $(m - m_{dry})/m_{dry}$, где m – масса равновесно набухшего геля, а m_{dry} – масса сухого геля (без растворителя), т.е. так же, как и в серии экспериментов, описанных в разделе 2.1.1 Главы 2.

2.2.3. Набухание геля

Специфика противоионов

Теория. Для анализа влияния типа противоиона на набухание геля равновесные параметры геля рассчитаны при различных значениях параметра b, которые соответствуют разной выгодности формирования ионных пар. На Рисунке 2.10 представлены зависимости (a) равновесного объема геля, нормированного на объем сухого геля, V_{gel}/V_{dry}, (b) доля p зарядов на полимерных цепях, формирующих ионные парс противоионами, и (c) доля β противоионов, не сконденсированных по Маннингу, при различных значениях эффективного размера противоиона b.

Во-первых, степень набухания геля зависит от эффективного размера противоиона: чем больше этот размер, тем сильнее набухает гель (Рисунок 2.10a). Данную тенденцию следует отнести к более сильному электростатическому притяжению малого противоиона к заряду на полимерной цепи, приводящему к большему энергетическому выигрышу при образовании ионной пары:

$$\Delta E = -\frac{e^2}{\epsilon k_B T a b} = -\frac{l_b^{pol}}{ab} = -\frac{u}{b}. \qquad (24)$$

Действительно, доля ионных пар p возрастает, а доля свободных противоионов во внешней зоне β убывает по мере уменьшения эффективного размера противоиона b (Рисунки 2.10b, 2.10c).

Во-вторых, ионизация геля приводит к сильному набуханию геля только в области относительно низких степеней ионизации f, поскольку при больших f начинается процесс маннинговской конденсации противоионов. При очень низких степенях ионизации ($f \ll 1/N$, т.е. менее одного противоиона в расчете на субцепь) гель набухает одинаково при любых значениях b, так как, по существу, он является нейтральным, и объемные взаимодействия доминируют над эффектами, вызванными присутствием зарядов в системе. В Θ-растворителе степень набухания оказывается равной $V_{gel}/V_{dry} \approx \sqrt{N} \approx 5$. Характерный порог доли

ионогенных групп f^*, после которого эффект конденсации Маннинга становится существенным, может быть оценен из условия равенства длины Бьеррума в растворе и расстояния вдоль по цепи между соседними зарядами: $f^* = a/nl_b^{solv}$. Легко найти, что $f^* = 0.33$ при параметрах, выбранных для Рисунка 2.10, что соответствует результатам численных расчетов. При $f > f^*$ эффект конденсации Маннинга начинает проявляться: появление новых противоионов внутри геля в ходе его ионизации приводит не к росту осмотического давления внутри него, а к конденсации противоионов по механизму Маннинга и последующему формированию ионных пар. Таким образом, объем геля остается примерно постоянным в ходе дальнейшей ионизации (Рисунок 2.10a).

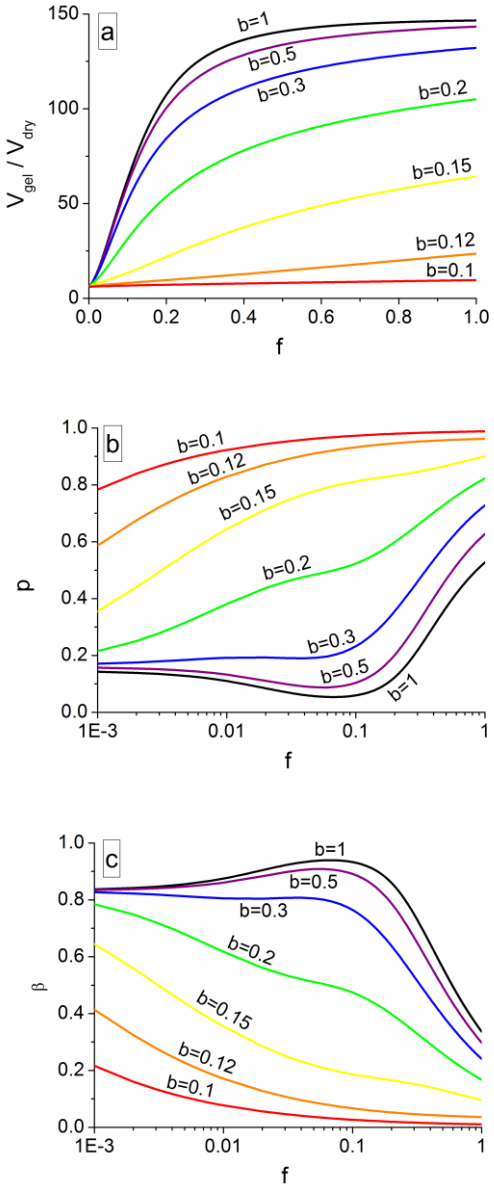

Рисунок 2.10. Влияние типа противоиона на набухание геля (a) и ионную ассоциацию (b, c): эффективный размер противоиона изменяется от $b = 0.1$ (малый) до $b = 1.0$ (крупный) при $N = 25$, $\chi = 0.5$, $u = 1$.

В-третьих, описанное выше поведение противоионов имеет место лишь в случае, когда они достаточно крупны ($b > 0.3$), так что почти не образуют ионных пар при низких степенях ионизации геля (Рисунок 2.10c). Малые противоионы, напротив, связываются с зарядами на полимерных цепях даже при низких f, так что степень набухания геля оказывается малой, тогда как доля ионных пар довольно высока даже ниже порога маннинговской конденсации $f^* = 0.33$. Следует подчеркнуть, что сам процесс маннинговской конденсации не зависит от размера противоиона, поскольку он вызван взаимодействием противоиона с коллективным электростатическим полем, создаваемым многими зарядами на субцепи. Поэтому подвижный противоион может рассматриваться как точеный заряд, и параметр b для такого описания противоиона не требуется вовсе. Отличие в набухании гелей с противоионами эффективных размеров $b = 1$ и $b = 0.5$ мало при низких f, когда $p \approx 0$, и растет при больших f вследствие усиливающегося формирования ионных пар: даже в случае крупных противоионов половина из них образует ионные пары в полностью ионизованном геле (Рисунки 2.10a, 2.10b).

Немонотонный характер зависимости p и β от f при довольно крупном эффективном размере противоиона, $b > 0.3$, обусловлен набуханием геля под действием осмотического давления свободных противоионов. Чем больше объем геля, тем более выгоден выход противоионов во внешнюю зону по энтропийным причинам. При низких степенях ионизации, $f < 0.1$, средняя концентрация противоионов внутри геля убывает с ростом f. Действительно, объем геля может быть оценен как $V_{gel} \sim N^3(nf)^{3/2}$ (см. Приложение), и средняя концентрация противоионов равна $Nnf/V_{gel} \sim N^{-2}(nf)^{-1/2}$. Следовательно, ионная ассоциация ослабевает: доля ионных пар p близка к нулю, и почти все противоионы находятся во внешней зоне ($\beta \approx 1$) вблизи $f = 0.1$ (Рисунки 2.10b, 2.10c; $b = 0.5$ and $b = 1$). При более высоких степенях ионизации f степень набухания геля ниже, чем приведенная оценка $V_{gel} \sim N^3(nf)^{3/2}$, из-за убывающей растяжимости субцепей по мере их вытяжки (для упругости субцепей использована модель Ланжевена вместо модели Гаусса, см. Приложение) и маннинговской конденсации, так что средняя концентрация противоионов начинает расти при увеличении f, приводя к усилению ионной ассоциации.

Наконец, благодаря малым энтропийным потерям подавляющее большинство сконденсированных по Маннингу противоионов формируют ионные пары ($p \approx 1 - \beta$) во всем диапазоне степеней ионизации геля. По этой причине далее мы будем строить только зависимости доли свободных противоионов β от степени ионизации f, и этих кривых будет достаточно для того, чтобы охарактеризовать интенсивность ионной ассоциации внутри геля. Несмотря на то, что доля зарядов в составе ионных пар и доля свободных противоионов связаны соотношением $p \approx 1 - \beta$, отдельный учет второго шага ионной ассоциации

(формирования ионных пар) необходим для описания различного набухания гелей с разными типами противоионов, поскольку доля сконденсированных по Маннингу противоионов и доля ионных пар являются взаимозависимыми величинами.

Эксперимент. Экспериментальные значения степеней набухания полиэлектролитных гелей представлены в Таблице 2.1. Видно, что степень набухания гидрогелей при любой выбранной степени сшитости возрастает для следующего порядка противоионов: $Cl^- < HSO_4^- < F^- < Br^- < TFA^-$.

Таблица 2.1. Эксперимент [77]. Степень набухания $(m - m_{dry})/m_{dry}$ поликатионных гелей различной степени сшитости (Ala25, Ala50, Ala100) с различными противоионами (X^- = Cl^-, HSO_4^-, F^-, Br^-, TFA^-) в деионизованной воде.

Гель \ Противоион	Cl^-	HSO_4^-	F^-	Br^-	TFA^-
Ala25	4.1±1.1	6.2±1	34±2	42±3	87±3
Ala50	5.4±1.0	9.1±1.5	50±3	88±4	94±4
Ala100	8.5±1.5	11.6±1.7	58±2	105±4	136±4
Соотв. теоретическое значение эффективного размера ионной пары b	0.1	0.12	0.15	0.2	0.5

Поскольку экспериментально исследовавшиеся гели являлись полностью ионизованными и каждое их мономерное звено несло на себе элементарный заряд, значения теоретических кривых в точке $f = 1$ должны быть соотнесены с экспериментальным результатами. Степени набухания геля Ala100 с различными противоионами согласуются с теоретическими значениям, рассчитанными при $f = 1$ для разных значений эффективного размера ионных пар (см. нижний ряд Таблицы 2.1: $b = 0.5$ для TFA^-, 0.2 для Br^-, 0.15 для F^-, 0.12 для HSO_4^- и 0.1 для Cl^-), т.е. для разных значений энергетического выигрыша при формировании ионной пары. Следует отметить, что обнаруженный порядок противоионов по сродству к заряженной аминогруппе геля согласуется с известными результатами для низкомолекулярных аналогов, т.е. с их порядком по сродству к иону аммония NH_4^+. Последний может быть установлен исходя из данных о температуре плавления и растворимости соответствующих солей аммония. Например, хлорид аммония NH_4Cl демонстрирует наименьшую растворимость в воде (29.4 г на 100 г воды при 273 K) и наивысшую температуру плавления (793 K) среди всех солей ряда (т.е. солей аммония с исследуемыми противоионами), так что наименьшее набухание гидрогеля с противоионом хлора Cl^- вполне объяснимо. Напротив, соли NH_4F и NH_4TFA хорошо растворимы в воде (более 100 г на 100 г воды для каждой из них), а их температуры плавления довольно низки (373 K и 497 K, соответственно)

по сравнению с другими солями ряда, так что сильное набухание гелей с противоионами F^- и TFA^- ожидаемо. Аммонийная соль иона брома Br^-, который в ряду для степени набухания гелей располагается между противоионами F^- и TFA^-, демонстрирует лишь чуть более высокую температуру плавления в 508 K и несколько более низкую растворимость, 60.6 г на 100 г воды (в пересчете на молярность значение оказывается близким к хлориду аммония NH_4Cl). Данное несоответствие в рядах, вероятно, вызвано тем, что требования к размеру противоиона для обеспечения сильнейшего связывания с противоположным низкомолекулярным ионом и полиэлектролитом, содержащим такие же заряженные группы, отличны. Для низкомолекулярных солей известно, что близкие ионные радиусы аниона и катиона являются критерием прочной связи, тогда как в случае полиэлектролита для сильного связывания противоионов еще и сумма ионных радиусов противоиона и заряженной группы на цепи должна быть примерно равной расстоянию вдоль по цепи между соседними зарядами [37-39]. Наконец, довольно крупные противоионы HSO_4^- преимущественно находятся внутри геля в форме двухвалентных ионов SO_4^{2-}, так как вторая ступень диссоциации серной кислоты $HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$ характеризуется $pK_a = 2$, а мультизарядные ионы, как известно, сильно способствуют коллапсу полиэлектролитных цепей [15, 26, 78, 79].

Влияние полярности растворителя

Теория. Если размер противоиона влияет только на вторую ступень ионной ассоциации (формирование ионных пар), то от полярности растворителя зависит сила кулоновский взаимодействий на всех пространственных масштабах. Поэтому и конденсация Маннинга, и тенденция к формированию ионных пар усиливаются по мере уменьшения полярности растворителя.

На Рисунке 2.11 построено семейство кривых, соответствующих гелям, набухающим в растворителях различной полярности u. Сплошные кривые соответствуют случаю учета формирования ионных пар, при этом противоионы полагаются довольно крупными, $b = 0.5$. Пунктирные линии построены в предположении полного отсутствия образования ионных пар: в этом случае агрегационным слагаемым в свободной энергии полностью пренебрегали, $F_{agg} = 0$. Напомним, что значения параметра $u > 1$ описывают случай органических растворителей более низкой по сравнению с водой полярности. Поскольку $u = l_b/a = e^2/\varepsilon a k_B T$, для воды, диэлектрическая проницаемость которой равна $\varepsilon = 80$, мы имеем $u = 1$, тогда как значения $u \approx 2.4$ и $u \approx 3.3$ соответствуют метанолу ($\varepsilon = 32$) и этанолу ($\varepsilon = 24$), соответственно.

На Рисунках 2.11a, 2.11b отчетливо видно, что убывающая полярность растворителя благоприятствует ионной конденсации и приводит к меньшим степеням набухания геля. Порог

конденсации Маннинга, даваемый соотношением $f^* = 1/nu$, оказывается равным 0.33, 0.22, 0.17 и 0.11 при $u = 1$, 1.5, 2 и 3, соответственно. Ниже степени ионизации $f^* = 0.11$ все пунктирные линии как для объема геля (Рисунок 2.11a), так и для доли свободных (в смысле конденсации Маннинга) противоионов β (Рисунок 2.11b) совпадают друг с другом, что является следствием слабого электростатического взаимодействия противоионов с заряженными субцепями при низкой линейной плотности заряда на последних.

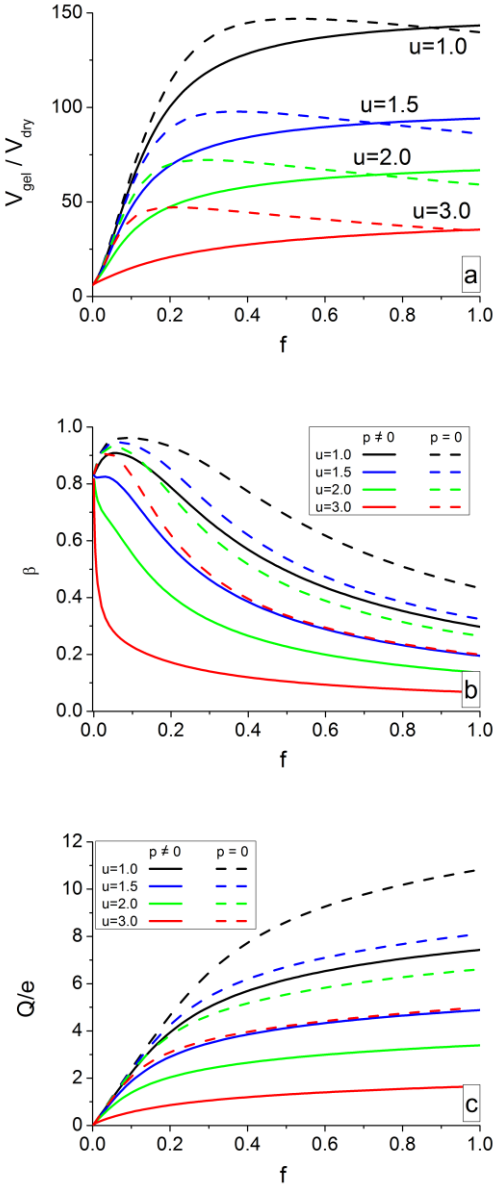

Рисунок 2.11. Степень набухания геля (a), доля свободных (в смысле конденсации Маннинга) противоионов (b) и заряд внутренней зоны (c) как функции доли ионогенных групп f при разных значениях полярности растворителя $u = 1$, 1.5, 2 and 3; другие параметры $N = 25$, $\chi = 0.5$. Формирование ионных пар или учитывали (сплошные кривые, $p \neq 0$), или им пренебрегали (пунктирные линии, $p = 0$); для сплошных кривых $b = 0.5$, для пунктирных кривых $F_{agg} = 0$.

В то же время, значения на разных сплошных кривых существенно отличаются друг от друга при любых степенях ионизации $f > 0$ (даже при $f < f^*$) из-за формирования ионных пар (Рисунки 2.11a, 2.11b). При любой полярности растворителя u ионизация геля выше порога конденсации Маннинга $f^* = 1/nu$ приводит к довольно умеренному росту объема геля (Рисунок 2.11a, сплошная кривая) или даже некоторому уменьшению его степени набухания в случае, когда образование ионных пар запрещено (Рисунок 2.11a, пунктирные кривые). Некоторая контракция геля в последнем случае вызвана стремлением системы уменьшить собственную избыточную электростатическую энергию: уменьшение объема внешней зоны обеспечивает большую степень нейтрализации избыточного заряда внутренней зоны Q в результате перераспределения противоионов, вызванного усилением конденсации Маннинга. При этом значения линейной плотности заряда при высоких степенях ионизации $f \to 1$ заметно ниже известного предела $Q/Nae = 1/l_b$, возникающего при рассмотрении конденсации Маннинга на бесконечно длинную цепь, находящуюся в неограниченном объеме, из-за конечности объема внешней зоны внутри геля. Напротив, если формирование ионных пар, сопровождающееся дополнительным выигрышем в энергии ΔE, учитывается, большая доля противоионов концентрируется во внутренней зоне (Рисунок 2.11b) и обеспечивает дополнительное уменьшение ее заряда Q (Рисунок 2.11c, сравните сплошные и пунктирные линии). Поэтому контракция геля не требуется для того, чтобы обеспечить значительную нейтрализацию заряженных субцепей геля.

Отметим, что объем геля при его полной ионизации $f = 1$ даже без учета образования ионных пар почти вдвое ниже объема, получающегося при расчете, когда противоионы рассматриваются как идеальный газ (см. Приложение, Рисунок П.1). Данный факт подчеркивает важность эффекта конденсации Маннинга в сильно заряженных полиэлектролитных системах.

Изложенные теоретические результаты подтверждаются данными различных экспериментальных исследований. Гели полиакриловой кислоты с крупными противоионами тетрабутиламмония TBA^+ в метаноле демонстрируют значительное набухание лишь ниже степени ионизации $f \approx 0.2$ (Рисунок 2.6a). При дальнейшей ионизации объем этих гелей меняется не более, чем на 20% по сравнению с максимальным значением, несколько возрастая в диапазоне $0.2 < f < 0.3$ и убывая при $f > 0.3$ [16]. Заметим, что образование ионных пар между крупными TBA^+ противоионами и карбоксильными группами COO^- должно подавляться все сильнее по мере ионизации геля вследствие сильного стерического отталкивания противоионов этого типа. Модель, пренебрегающая образованием ионных пар (пунктирная кривая на Рисунке 2.11), представляется более уместной для описания данного геля: теоретическое предсказание небольшой контракции геля ($\sim 20\%$) хорошо количественно согласуется с экспериментальными результатами. Вероятно, дополнительным фактором,

вызывающим уменьшение объема геля, является диполь-дипольное притяжение ионных пар [80, 81] и другие корреляционные эффекты [26, 82, 83], которыми мы пренебрегали в представленном среднеполевом рассмотрении. Однако, модель с учетом нескомпенсированных электростатических зарядов внутренней и внешней зоны, Q and $-Q$, представляется довольно оправданным среднеполевым приближением, особенно в случае сильно заряженных набухших гелей, когда корреляционные эффекты должны быть малой поправкой. Набухание такого же геля полиакриловой кислоты с противоионами натрия Na^+ в смеси воды и метанола изучалось в работе [14], и гели в смесях, содержащих более 35% воды (по объему), оставались сильно набухшими при их полной ионизации, $f = 1$. В этих смесях объем геля как функция доли ионогенных звенев f монотонно возрастал, но при степени ионизации выше $f = 0.6$ в чистой воде ($\varepsilon = 80$, $u = 1$) и выше $f = 0.4$ в смеси 35% воды и 65% метанола ($\varepsilon = 49$, $u = 1.6$) он менялся довольно незначительно (вновь не более 20%) или почти совсем не менялся. Более того, объем геля, помещенного в чистую воду, превосходил в 1.5 раза его объем в 35/65 % смеси воды и этанола, в соответствии с представленными теоретическими расчетами (Рисунок 2.11a, сплошные кривые для $u = 1$ и $u = 1.5$). В отличие от случая TBA^+ противоионов, процесс формирования ионных пар противоионами натрия Na^+ не подвержен стерическим затруднениям, и объем геля не убывает даже вблизи его полной ионизации ($f \simeq 1$), что согласуется с нашим теоретическим анализом (сплошные кривые не убывают во всем диапазоне $0 \leq f \leq 1$).

Наша модель также предсказывает уменьшение объема геля при уменьшении полярности растворителя, и характер этого уменьшения в зависимости от типа противоиона показан на Рисунке 2.12. Поскольку растворитель является Θ-растворителем ($\chi = 0.5$), контракция геля происходит непрерывно (в плохом растворителе такой переход мог бы происходить скачкообразно). В случае крупных противоионов влияние их типа на набухание геля ярче выражено в менее полярных растворителях, тогда как объемы гелей с различными малыми противоионами сильнее разнятся в полярных растворителях. Гель с крупными противоионами (эффективный размер $b \geq 0.3$) набухают значительно сильнее во всем диапазоне представленных полярностей растворителя из-за слабой тенденции этих противоионов к формированию ионных пар (Рисунок 2.12b), и вблизи $u = 1$ чем меньше эффективный размер противоиона, тем сильнее уменьшение объема геля при уменьшении полярности растворителя. В низкополярных растворителях (высокие значения u) процессы ионной ассоциации значительно сильнее, чем в воде, так что в гелях с малыми противоионами почти все они связаны с зарядами на цепях (кривые для $b \leq 0.2$ при $u > 3$). Поскольку в представленной модели мы пренебрегли формированием мультиплетов и фактом различия диэлектрических проницаемостей полимера и растворителя, объем геля в условиях сильной

ионной ассоциации определяется в первую очередь объемными взаимодействиями и совпадает с объемом нейтрального аналога, $f = 0$ (см. Рисунок 2.10).

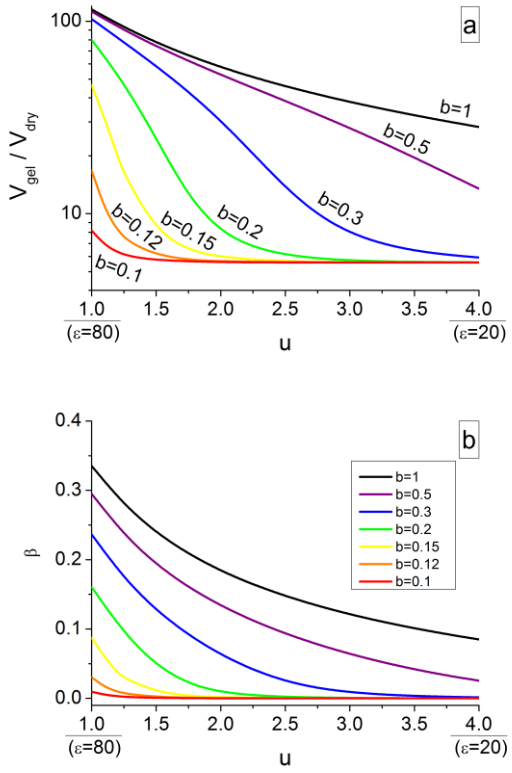

Рисунок 2.12. Степень набухания геля (a) и доля свободных противоионов (b) как функции полярности растворителя u при $N = 22$, $\chi = 0.5$, $f = 1$ и различных значениях эффективного размера противоиона в диапазоне от $b = 0.1$ (малый) до $b = 1.0$ (крупный). Область значений параметра $1 \leq u \leq 4$ приблизительно соответствует диапазону диэлектрических проницаемостей $80 \geq \varepsilon \geq 20$.

Эксперимент. Поликатионные гели различной степени сшитости (Ala25 и Ala50) с разными типами противоионов набухали в смеси воды и метанола при различном содержании метанола в смеси (Рисунок 2.13). Как и следовало ожидать, гели с меньшей плотностью сшивок продемонстрировали большее набухание (подробное осуждение см. в следующе параграфе). Сродство противоионов к зарядам на полимерных цепях оказалось одинаковым при любом содержании метанола в смеси, F^- > Br^- > TFA^-. Убывающий объем геля по мере добавления метанола совпадает с теоретически предсказанным уменьшением объема геля при уменьшении полярности растворителя, см. Рисунок 2.12.

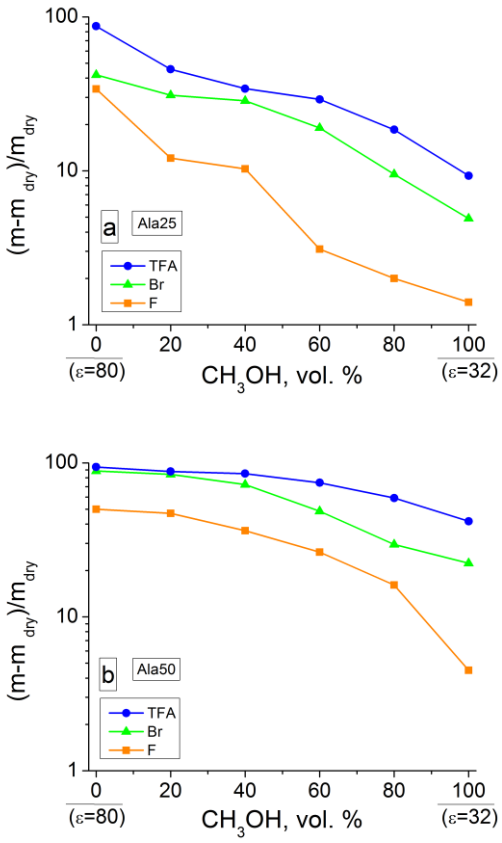

Рисунок 2.13. Эксперимент [77]. Степень набухания поликатионных гелей в смеси воды и метанола (% метанола по объему) в случае различных противоионов: TFA^-, Br^- and F^-. Рисунки (a) и (b) соответствуют гелям с разной степенью сшитости, Ala25 и Ala50, соответственно.

Влияние степени сшитости геля

Теория. Развитая модель позволяет также анализировать влияние степени сшитости геля, т.е. длины субцепи N, на его набухание и ионную ассоциацию внутри него (Рисунок 2.14). Для анализа влияния степени сшитости зафиксируем остальные параметры задачи: рассмотрим гидрогель ($u = 1$) с противоионом среднего размера ($b = 0.2$), набухающий в Θ-растворителе ($\chi = 0.5$).

Степень набухания слабо сшитого гидрогеля значительно выше, чем степень набухания сильно сшитого. Однако, большее набухание следует отнести не только к росту длины отдельной субцепи, но и к изменению состояния противоионов внутри геля, см. Рисунок 2.14b. Чем больше длина субцепи N, тем больше объем геля. Так как функция $V(N)$ растет намного быстрее, чем линейная, средняя концентрация противоионов внутри геля убывает по мере роста N. Следовательно, ионная ассоциация (как конденсация Маннинга, так и формирование ионных

пар) становится менее выгодной из-за больших потерь в энтропии противоионов при их связывании.

При длине субцепи геля, равной $N = 10, 15, 25, 35, 50$ и 100, степень набухания геля при его полной ионизации ($f = 1$) равна $V_{gel}/V_{dry} = 15,\ 35, 105, 215, 452$ и 1900, соответственно. Если пренебречь электростатическими взаимодействиями полностью, то противоионы будут представлять собой идеальный газ. Удерживаемые внутри сетки, состоящей из субцепей с гауссовой упругостью, они создают осмотической давление, так что степень набухания геля (обозначенная ниже как $A \equiv V_{gel}/V_{dry}$) пропорциональна квадрату длины субцепи, $A_{osm} \sim N^2$ (см. Приложение). Заметим, что для субцепей, упругость которых дается обратной функцией Ланжевена, зависимость объема геля и его степени набухания от длины N оказывается такой же, что и для цепей с гауссовой упругостью, $V_{gel} \sim N^3$ and $A_{osm} \sim N^2$.

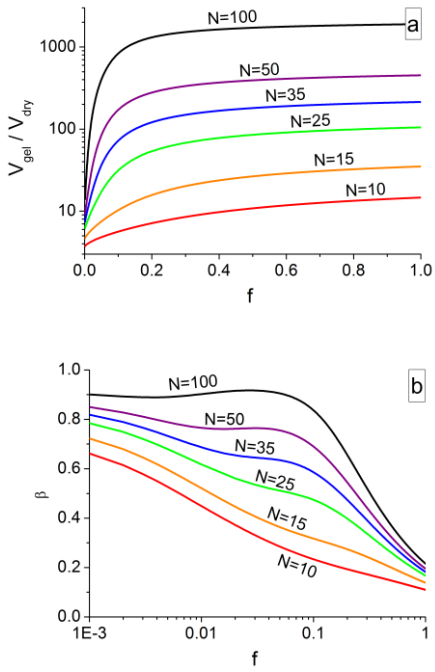

Рисунок 2.14. Степень набухания геля (a) и доля свободных противоионов (b) как функции степени ионизации сетки f при $b = 0.2$, $u = 1$, $\chi = 0.5$ и различных значениях длины субцепи $N = 10$, 15, 25, 35, 50 and 100.

Точный расчет (Рисунок 2.14a) показывает, что отношение $A(N = 25)/A(N = 10) \approx 7.0$, тогда как в приближении гауссовой упругости субцепей и идеально-газового поведения противоионов должно быть выполнено соотношение $A(N = 25)/A(N = 10) = (25/10)^2 = 6.25$. Аналогично, значение отношения $A(N = 50)/A(N = 25) \approx 4.3$ превышает $2^2 = 4$, $A(N = 100)/A(N = 50) \approx 4.2$ больше, чем $2^2 = 4$. Более сильное набухание слабо сшитых гелей по сравнению с предсказываемым теорией, не учитывающей ионную ассоциацию, объясняется кривыми на Рисунке 2.14b: возрастающая длины субцепи N дополнительно

способствует переходу противоионов во внешнюю зону, где они создают распирающее сетку осмотическое давление. Если построить зависимость $\ln V_{gel}/V_{dry}$ от $\ln N$ при $f = 1$ в диапазоне $10 < N < 100$, то можно обнаружить, что она хорошо аппроксимируется линейной, и коэффициент наклона составляет приблизительно 2.11, т.е. $V_{gel}/V_{dry} \sim N^{2.11}$ и $V_{gel} \sim N^{3.11}$. В степенном показателе, равном 3.11, вклад, равный 3.0, следует отнести непосредственно к увеличению длины субцепи, а дополнительная поправка 0.11 возникает по причине более интенсивной диссоциации ионогенных групп в слабо сшитом геле. Таким образом, интенсивность ионной ассоциации определяется не только эффективным размером противоиона, но и длиной субцепи геля. Разумеется, значение поправки 0.11 не является какой-либо универсальной величиной и должно меняться при изменении параметров задачи u и b, равно как и диапазона N. Представленный расчет был проделан для того, чтобы наглядно разделить степенной показатель на два слагаемых, $3.11 = 3.0 + 0.11$, ответственных за разные эффекты.

Эксперимент. В результате анализа экспериментальных результатов (Таблица 2.1) можно заключить, что средняя (эффективная) длина субцепей гелей Ala50 и Ala25, а также гелей Ala100 and Ala50 отличается менее, чем в 2 раза, поскольку объемы данных пар гелей отличаются в 2.1 вместо $2^2 = 4$ или даже $2^{2.11} \approx 4.3$ (как предсказывают теоретические оценки). На основе предложенного теоретического рассмотрения оказывается возможным оценить средние длины субцепей гелей A25, Ala50 и Ala100. Например, при оценке для гелей с противоионами брома Br^- ($b = 0.2$) значения длин оказываются равными $N = 15, 20$ и 25 статистических сегментов (см. Таблицу 2.1, гели с противоионами Br^-, и Рисунок 2.14). Более детальное сопоставление экспериментальных и теоретических данных, основанное на сравнении результатов для гелей с различным противоионами (F^-, Br^- и TFA^-), дает средние значения $N = 18, 22$ и 25 (т.е. 54, 66 и 75 мономерных звеньев в субцепи) для гелей Ala25, Ala50 и Ala100. Таким образом, предложенная теория может служить инструментом для оценки степени сшитости гелей. Данная величина, как правило, отличается от стехиометрического значения, рассчитываемого из соотношения концентраций мономера и сшивателя перед началом синтеза, поскольку зависит еще и от условий синтеза.

2.2.4. Проводимость геля

Для того, чтобы теоретически рассмотреть влияние типа противоиона и степени сшитости геля на его электропроводность, нами была рассчитана концентрация свободных противоионов внутри геля. Полагалось, что только противоионы, находящиеся во внешней зоне, т.е. не входящие в ионные пары и не сконденсированные по Маннингу, свободно

перемещаются внутри геля и, следовательно, дают вклад в его проводимость. Концентрация свободных противоионов рассчитывалась как $c_{free} = Nf\beta/V_{gel}$. Предположение о том, что свободные противоионы дают основной вклад в проводимость геля, качественно согласуется с экспериментальными результатами групп Мёвальда и фон Клитцинг, изучавшими проводимость растворов линейных полиэлектролитов [84]. Ими было обнаружено, что ниже порога конденсации Маннинга f^* проводимость раствора растет линейно с ростом доли заряженных групп f, тогда как выше значения f^* проводимость начинает расти примерно вдвое медленнее. Разумно ожидать, что подвижность противоионов, сконденсированных по Маннингу и находящихся во внутренней зоне вблизи субцепей геля, существенно ограничена. Кроме того, наша модель показывает, что большая часть сконденсированных по Маннингу противоионов формирует ионные пары, что приводит к иммобилизации противоионов около зарядов субцепи.

До некоторой степени вопрос о проводимости гелей схож с вопросом о проводимости твердых кристаллических тел, где свободные электроны зоны проводимости дают вклад в проводимость материала, тогда как валентные электроны, связанные с узлами решетки, нет. Если почти все электроны связаны, так что свободные носители заряда практически отсутствуют, материал представляет собой диэлектрик, а не металл. В случае полиэлектролитных гелей зона проводимости до определенной степени аналогична внешней зоне в рамках используемой двухзонной модели, а валентная зона – внутренней зоне. Если в геле нет свободных противоионов (например, реализуется плотное иономерное состояние геля), его удельная проводимость в расчете на один противоион намного ниже, чем у набухшего геля с большой долей свободных противоионов [14]. Аналогичное падение проводимости при переходе системы из полиэлектролитного в иономерный режим наблюдалось и в случае растворов полиэлектролитов [69, 70, 85, 86]. Таким образом, если в полиэлектролитной системе противоионы свободны, то ее поведение в смысле проводимости напоминает поведение металлов, тогда как в отсутствие свободных носителей заряда оно имеет общие черты с поведением диэлектриков. Однако, закономерности связывания свободных носителей заряда и электропроводности в полиэлектролитах и кристаллических материалах кардинально отличаются из-за различной эффективной размерности задач: кристаллическая решетка представляет собой трехмерный (3D) объект, тогда как вытянутая полимерная цепочка (т.е. гель на малых масштабах) является одномерным объектом (1D). Поэтому хорошо развитая электронная теория металлов не может быть напрямую применена к полиэлектролитам.

Известно, что проводимость пропорциональна концентрации свободных носителей заряда и их подвижности μ. По этой причине для сравнения проводимости гелей с разной степенью сшитости, но одинаковым типом противоионов достаточно сравнить значения

концентраций свободных противоионов в них, c_{free}. В случае сравнения удельной проводимости гелей Λ_i с разными типами противоионов необходимо знать как концентрацию свободных противоионов в геле c_{free}, так и подвижность этих противоионов μ, являющуюся микроскопической характеристикой данного противоиона. При этом удельная проводимость геля рассчитывается по формуле $\Lambda_i = \mu_i c_{free}$.

Влияние степени сшитости геля

Теория. Зависимости степени набухания геля V_{gel}/V_{dry} и концентрации свободных противоионов c_{free} (моль/литр) как функции степени ионизации геля f при различных значениях длины субцепи N представлены на Рисунке 2.15, графики построены построены в двойных логарифмических координатах. В зависимости от степени ионизации геля f, можно выделить три различных режима поведения геля (как в смысле набухания, так и в смысле электропроводности).

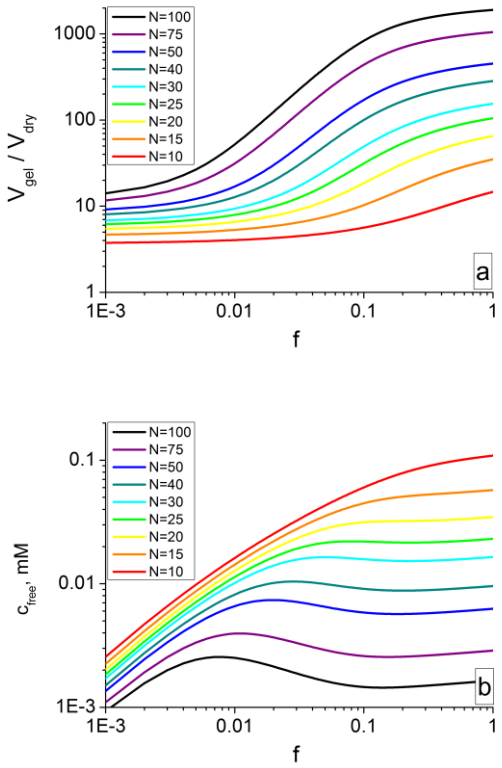

Рисунок 2.15. Влияние степени сшитости геля (т.е. длины субцепи геля N) на концентрацию свободных противоионов внутри геля (т.е. его проводимость) при $u = 1$, $\chi = 0.5$.

Режим 1. $f \leq 1/Nn$. Если количество зарядов в расчете на одну субцепь геля менее одного (см. Приложение), степень набухания геля определяется в первую очередь объемными взаимодействиями и фактически не зависит от степени ионизации f, $V(f) \simeq const$ (см. Рисунок

2.15a). При постоянном объеме геля (случай Θ-растворителя), ионизация геля должна приводить к линейному по f росту концентрации свободных противоионов, $c_{free} \sim Nf/N^{3/2} \sim f/\sqrt{N}$, а значит, и проводимости геля.

Режим 2. $1/Nn \leq f \leq f^*(N)$, где $f^*(N)$ - порог конденсации Маннинга. Поскольку большая часть противоионов свободна в этом режиме, они могут рассматриваться как идеальный газ, который создает растягивающее субцепи геля осмотическое давление. Так как вытяжка субцепей мала, упругая свободная энергия, записанная в рамках модели Ланжевена, совпадает с выражением для гауссовой упругости субцепей. Таким образом, объем геля составляет $V_{gel} \sim f^{3/2}N^3$, а его проводимость убывает по мере ионизации, $c_{free} \sim 1/\left(f^{1/2}N^2\right)$. Этот режим хорошо различим в слабо сшитых гелях, $N \geq 40$ (Рисунки 2.15a, 2.15b). В режиме 2 по мере роста N наклон кривых $\ln V\,(\ln f)$ и $\ln c_{free}\,(\ln f)$ стремится к $3/2$ и $-1/2$, соответственно. Отметим, что значение f^* существенно зависит от N: известный результат $f^* = 1/un$ верен лишь в предельном случае бесконечно длинных субцепей, $N \to \infty$, и при использованных в расчетах значениях параметров $n = 3$ и $u = 1$ легко найти $f^*(N \to \infty) = 0.33$. Так как энтропийные потери при конденсации противоионов меньше при малых N, с уменьшением длины субцепи $f^*(N)$ убывает, и конденсация противоионов начинается при более низких степенях ионизации. Для коротких субцепей значение левой границы режима 2, т.е. правой границы режима 1, $f = 1/Nn$ может быть равно или даже больше, чем значение правой границы режима 2 $f^*(N)$, так что данный режим вовсе не реализуется для сильно сшитых сеток (например, для $N = 10$ и $N = 15$, Рисунок 2.15). На кривой, соответствующей $N = 100$, режим 2 реализуется в диапазоне степеней ионизации $0.01 \div 0.2$, в примерном согласии с приведенными выше аналитическими оценками.

Режим 3. $f \geq f^*(N)$. В данном режиме как объем геля, так и концентрация свободных противоионов меняются незначительно, так что проводимость геля остается примерно постоянной (Рисунок 2.15b). Однако, именно в этом режиме наше предположение о том, что сконденсированные противоионы совсем не вносят вклад в проводимость геля, могут приводить к некоторым неточностям теоретического рассмотрения. Растущее количество связанных противоионов при ионизации геля способно приводить к небольшому росту проводимости, поскольку даже сконденсированные противоионы обладают ненулевой (хотя довольно малой) подвижностью вдоль остова субцепи.

На Рисунке 2.15b отчетливо видно, что кривые для концентрации противоионов (проводимости), соответствующие различным N, близки друг к другу при малых значениях f, но расходятся по мере ионизации геля. Расхождение этих кривых сильнее всего в режиме 2 в силу существенной зависимости проводимости геля от длины его субцепи N, $\Lambda \sim c_{free} \sim 1/N^2$.

Уменьшение степени сшитости сетки приводит к росту ее проводимости при любой заданном значении f, хотя зависимость $c_{free}(N)$ имеет разные степенные показатели в разных диапазонах степени ионизации геля, т.е. в разных режимах.

Эксперимент. Представленные выше теоретические результаты по меньшей мере на качественном уровне подтверждаются экспериментальными исследованиями проводимости гелей с противоионами F^-, Br^- и TFA^-, см. Таблицу 2.2. Что же касается количественного сравнения, то теория предсказывает зависимость проводимость от длины субцепи $\Lambda \sim N^{-2}$ для полностью ионизованных сеток, $f \approx 1$ (см. Рисунок 2.15b), что следует из результатов для кроссовера между режимами 2 и 3, а также пренебрежения слабой зависимостью $f^*(N)$. Таким образом, анализ экспериментальных данных о проводимости гелей поддерживает вывод, сделанный в предыдущей части работы, посвященной набуханию гелей: отличие в степени сшитости (т.е. длине субцепи) между гелями Ala25 и Ala50, равно как между гелями Ala50 и Ala100, существенно ниже, чем двукратное.

Таблица 2.2. Эксперимент [77]. Проводимость ($\mu S \cdot cm^{-1}$) поликатионных гелей различной степени сшитости (Ala25, Ala50, Ala100) с различными типами противоионов (X^- = F^-, Br^-, TFA^-) в деионизованной воде (усредненные значения по трем измерениям).

Гель \ Противоион	F^-	Br^-	TFA^-
Ala25	1780±20	1210±12	1120±20
Ala50	1160±16	1020±13	756±13
Ala100	750±11	717±18	555±15
Соотв. теоретическое значение эффективного размера ионной пары b	0.15	0.2	0.5

Наконец, немонотонный характер теоретической зависимости проводимости геля Λ от степени его ионизации f, не свойственный для растворов полиэлектролитов [87-89], следует отнести к дополнительной степени свободы (т.е. независимо меняющейся переменной) в геле, а именно, его объему. Объем геля меняется при изменении степени его ионизации, тогда как объем раствора всегда фиксирован. В свою очередь, набухание/коллапс геля подавляет/усиливает ионную конденсацию. В предыдущих попытках теоретического рассмотрения проблемы проводимости полиэлектролитных гелей этим фактом отчасти пренебрегали. Считалось, что доля сконденсированных по Маннингу противоионов зависит исключительно от линейной плотности заряда на субцепи, но не от объема геля [90-92], хотя известно, что проводящие свойства гелей и растворов с равной объемной долей полимера достаточно близки [93]. Представленный теоретический анализ мог бы быть полезным для получения полиэлектролитных гелей с наперед заданными проводящими свойствами,

поскольку другие экспериментальные работы также выявили наличие влияния степени сшитости и степени ионизации гелей на их проводимость [94-97].

Влияние типа (размера) противоиона

Теория. Зависимости концентрации c_{free} свободных противоионов от степени ионизации геля f при различных значениях эффективного размера противоиона b построены на Рисунке 2.16a. В некотором диапазоне значений параметров b и f растущее значение b приводит к росту концентрации c_{free}, тогда как при других значениях параметров c_{free} остается почти неизменным. Это обстоятельство представлено на вставке Рисунка 2.16, где построена зависимость c_{free} от b для полностью ионизованной сетки. Действительно, концентрация свободных противоионов демонстрирует ярко выраженный рост при $b < 0.1$ и $b > 0.15$, при этом оставаясь почти неизменной или даже несколько убывая в диапазоне $0.1 < b < 0.15$. При $f < 1$ область b, в которой концентрация свободных противоионов остается постоянной, сохраняется прежней: например, при $f = 0.1$ концентрация c_{free} приблизительно неизменна при любом b, превосходящем 0.17 (см. Рисунок 2.16a).

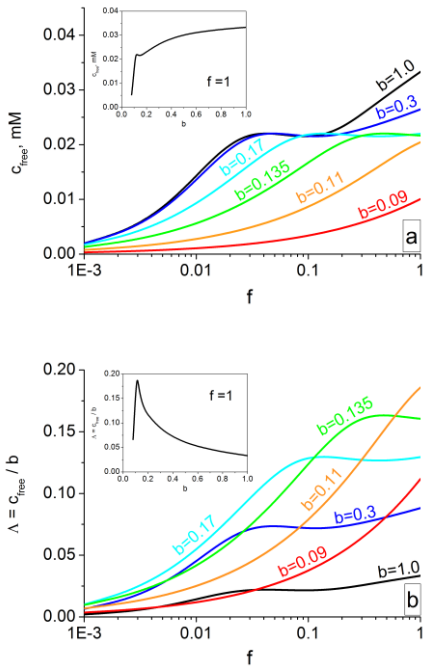

Рисунок 2.16. Влияние эффективного размера противоиона b на (a) концентрацию свободных противоионов внутри сетки c_{free} и (b) проводимость геля, рассчитанную как $\Lambda = c_{free}/b$, при $N = 25, u = 1, \chi = 0.5$. Вставка отражает зависимости данных величин (c_{free} и $\Lambda = c_{free}/b$) от непрерывно меняющегося параметра b для полностью ионизованного геля, $f = 1$.

Для расчета проводимости геля Λ следует найти произведение концентрации свободных противоионов c_{free} и их подвижности μ_i для противоиона каждого типа. Подвижность противоиона не может быть найдена теоретически, поскольку определяется не только размерами противоиона, но и его химической структурой (формой, распределением заряда, способностью образовывать водородные связи с молекулами воды и т.п.). Для ряда крупных противоионов схожей химической структуры TMA^+, TEA^+ и TBA^+ подвижность убывает по мере роста геометрических размеров [98], поэтому естественно предположить подвижность обратно пропорциональной размеру иона, $\mu_i \sim 1/b_i$. Данное допущение вряд ли справедливо для малых противоионов сходной химической структуры, таких как щелочные металлы или галогены. Для щелочных металлов предельная подвижность максимальна для самого крупного иона в ряду, рубидия Rb^+, и убывает по мере уменьшения размера иона, так что наименьший ион ряда литий Li^+ обладает наименьшей подвижностью вследствие сильной сольватации. Подвижность иона фтора F^- меньше, чем в всех других галоген-ионов, $\mu_{F^-} = 55.4 \cdot 10^{-4}$ S m^2/mol, также из-за сильной сольватации, тогда как подвижности остальных ионов в этом ряду примерно одинаковы: $\mu_{Cl^-} = 76.4$, $\mu_{Br^-} = 78.2$ and $\mu_{I^-} = 76.8$ в единицах 10^{-4} S m^2/mol. Тем не менее безразмерная проводимость гелей была рассчитана как $\Lambda_i = c_{free}/b_i$ во всем диапазоне эффективных размеров противоиона b, Рисунок 2.16b. Подобно зависимости концентрации противоионов, зависимость Λ_i от f не проявляет никакой общей тенденции по мере роста b. Вставка на Рисунке 2.16b представляет зависимость c_{free}/b от b при $f = 1$, максимум которой находится вблизи $b = 0.135$. Однако, в этой области значений эффективного размера противоионов использованное предположение о их подвижности $\mu_i \sim 1/b_i$ скорее всего не выполнено. Предсказание падения проводимости геля по мере роста b в области крупных противоионов, $b > 0.3$, представляется более достоверным, но только в случае ряда противоионов сходной химической структуры.

Эксперимент. Разработанный теоретический подход также позволяет оценить численные значения проводимости гелей. Выше было показано, что набухание в воде геля Ala100 с противоионами TFA^-, Br^- and F^- описывается нашей теорией при численных параметрах $N = 25$, $\chi = 0.5$, $u = 1$ и эффективных размерах противоионов $b = 0.5, 0.2$ и 0.15, соответственно (см. Рисунки 2.10 и 2.16). Таким образом, в рамках нашей модели значения удельной проводимости среды гелей должны быть равны $\Lambda_{F^-} = 1191$, $\Lambda_{Br^-} = 1811$ и $\Lambda_{TFA^-} = 1231\,\mu S/cm$ для соответствующих типов противоионов. Здесь удельная подвижность противоионов TFA^- полагалась равной $\mu_{CF_3COO^-} = 42.6 \cdot 10^{-4}$ S m^2/mol, что близко к значению подвижности ацетат-иона, $\mu_{CH_3COO^-} = 40.9 \cdot 10^{-4}$ S m^2/mol, благодаря их близким размерам, существенно превосходящим размер галоген-ионов [99]. Теоретические оценки отличаются от

экспериментальных результатов примерно вдвое. Несмотря на это различие, вызванное, вероятно, большим количеством допущений в теоретической модели, предложенный подход оказывается довольно разумным. В его рамках удается сформулировать качественно верные предсказания, а отклонения в численных оценках умерены. При этом развитая модель содержит минимальное число параметров (N, u, χ, b), а потому довольно понятна и проста.

Изложенная в данной части работы теория направлена на детальное описание набухшего состояния геля. Возможным путем ее улучшения является учет разницы диэлектрических проницаемостей полимера и растворителя, т.е. ее комбинирование с подходом, изложенным в части 2.1 и работах [12, 13, 16], что позволило бы корректно описать иономерное состояние геля. Оба подхода, изложенные в частях 2.1 и 2.2, направлены на изучение ионной ассоциации внутри полиэлектролитных гелей и позволяют лучше понять их противоион-специфичное поведение.

2.3. Выводы к Главе 2

Данная глава работы была посвящена теоретическому описанию набухания и коллапса полиэлектролитных гелей с различными типами противоионов. Основные результаты формулируются следующим образом:

- Если полярность растворителя такова, что возникает конкуренция между полиэлектролитным и иономерным режимами поведения геля, то размер противоионов решающим образом определяет характер набухания геля. Могут быть выделены три вида поведения геля при ионизации, каждый из которых соответствует противоиону определенного размера:
  - (i) Гель с крупными противоионами набухает при ионизации, это соответствует полиэлектролитному режиму;
  - (ii) Для малых противоионов после начального набухания геля при низких степенях его ионизации f следует коллапс, после которого гель остается в иономерном режиме вплоть до его полной ионизации, $f = 1$ (переход из полиэлектролитного режима в иономерный);
  - (iii) В случае противоионов среднего размера заряжение геля вызывает его последовательные набухание, коллапс и возвратное набухание, как только достигнута достаточная степень ионизации (переход из полиэлектролитного режима в иономерный и обратно). Такой характер поведения гелей при ионизации был впервые теоретически предсказан и объяснен в данной работе. Теоретический анализ показывает, что возвратное набухание обусловлено

слабостью ионных ассоциатов, формируемых в случае достаточно объемных противоионов: такие ионные пары и мультиплеты могут разрушаться при некотором росте локальной полярности среды суперсколлапсированного геля, вызванном его ионизацией.

- Для описания набухшего состояния полиэлектролитного геля была предложена модель, рассматривающая ионную ассоциацию как процесс, состоящий из двух стадий: конденсации противоионов на заряженный цилиндр полимерной субцепи, называемой обычно конденсацией Маннинга, и формирования ионных пар в результате электростатического взаимодействия противоиона с некоторым выделенным зарядом на цепи. Благодаря такому подходу удалось объяснить не только отличие в объемах набухших гелей, снабженных разными противоионами, но и предсказать слабую зависимость объема геля от степени его ионизации выше порога конденсации Маннинга. Учет формирования ионных пар или конденсации Маннинга по-отдельности не смог бы описать данные эффекты, которые многократно наблюдались в экспериментальных исследованиях. Теоретически предсказанные степени набухания демонстрируют хорошее количественное согласие с экспериментом.
- Используя предположение о том, что только свободные противоионы дают вклад в проводимость полиэлектролитного геля, развитая модель позволила предсказать влияние степени сшитости и типа противоиона на его проводимость в широком диапазоне степеней его ионизации. Было выделено три режима, в которых зависимость проводимости геля от доли заряженных звеньев в нем имеет разную форму. Численные оценки проводимости по порядку величины совпадают с экспериментальными результатами.

ГЛАВА 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МИКРОГЕЛЕЙ С ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫМ ПАВ

3.1. Явный учет мицеллообразования внутри микрогеля

3.1.1. Теоретическая модель

Рассмотрим полиэлектролитный микрогель, находящийся в растворе противоположно заряженного ионного низкомолекулярного ПАВ (Рисунок 3.1). Микрогель состоит из ν субцепей, каждая из которых содержит N мономерных звеньев. Кроме того, субцепи микрогеля содержат некоторую долю f ионогенных групп, которые диссоциируют с образованием подвижного низкомолекулярного противоиона и противоположного заряда на цепи. Рассматривается случай одновалентных противоионов, так что заряд каждого из них равен элементарному заряду e. Предполагается, что заряженные группы микрогеля диссоциируют нацело, т.е. значение f фиксировано и не зависит от условий окружающего раствора (pH, концентрации соли, температуры и т.п.). Мы ограничиваем наше рассмотрение случаем слабо заряженной сетки ($f \ll 1$), помещенной в растворитель высокой полярности (воду), и пренебрегаем эффектом формирования ионных пар между противоионами и зарядами на цепях. При таких условиях данной предположение представляется оправданным, поскольку эффекты ионной ассоциации играют важную роль в растворителях низкой полярности [14-16, 20], для сильно заряженных [15, 77] или pH-чувствительных полиэлектролитов [25, 100].

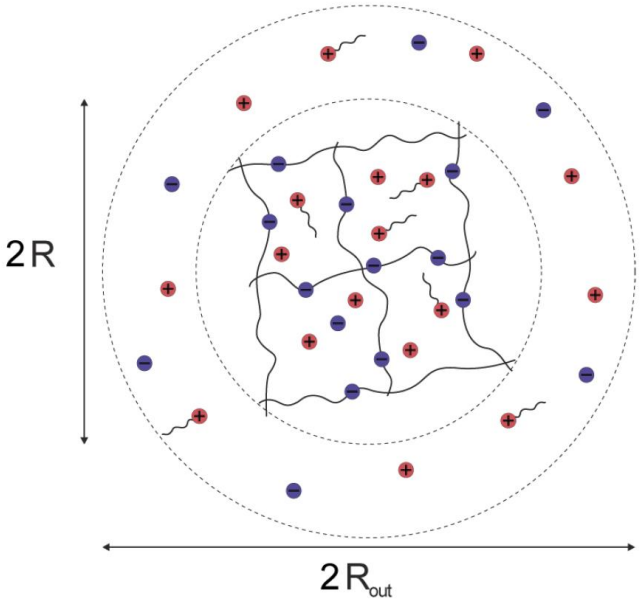

Рисунок 3.1. Схематичное представление элементарной ячейки раствора. Радиусы R и R_{out} являются равновесным радиусом микрогеля и радиусом элементарной ячейки раствора, соответственно.

Для определенности будем считать, что субцепи микрогеля несут на себе отрицательный заряд, тогда как противоионы заряжены положительно. Мы рассматриваем случай бессолевого раствора, поэтому никаких других подвижных ионов кроме противоионов микрогеля, ионов и противоионов ПАВ в системе нет.

В состоянии начала отсчета конформациями субцепей геля считаются конформации гауссового клубка, и в нем размер микрогеля может быть оценен как $R_0 \sim aN^{1/2}\nu^{1/3}$. Равновесный радиус микрогеля R характеризуется его степенью набухания, $\alpha = R/R_0$. Среднее расстояние между двумя соседними микрогелями в разбавленном растворе R_{out} зависит от концентрации микрогелей и многократно превосходит размер самих микрогелей R. Для того, чтобы количественно охарактеризовать меру разбавления раствора, мы вводим безразмерный параметр $\gamma = R_0/R_{out}$, равный отношению этих двух размеров, $\gamma \ll 1$. Объем элементарной ячейки раствора, т.е. объем, приходящийся в среднем на один микрогель, оценивается как $V_{out} \sim R_{out}^3$. Таким образом, объемная доля раствора, которую занимают микрогели, равна $V_{gel}/V_{out} \sim R^3/R_{out}^3 \sim \alpha^3\gamma^3$.

Полное число заряженных звеньев на субцепях одного микрогеля равно числу противоионов $fN\nu$ в элементарной ячейке раствора. Противоионы распределены по раствору неравномерно. Следуя двухзонной модели, мы полагаем, что доля противоионов сетки β удерживается внутри микрогеля, тогда доля $(1-\beta)$ покидает микрогель ради выигрыша в трансляционной энтропии и свободно перемещается по внешнему раствору.

Обозначим количество молекул ПАВ в расчете на одну заряженную группу полимерных субцепей микрогеля как Z. Тогда полное число ПАВ в элементарной ячейке раствора равно $ZfN\nu$, а их средняя концентрация равна $\mathrm{n} = 3Zf\gamma^3/4\pi a^3 N^{1/2}$. Молекулы ПАВ ионизованы, т.е. несут на себе заряд, по знаку противоположный заряду сетки. Следуя нашему предположению о знаке заряда на субцепях заключаем, что ионы ПАВ заряжены положительно, а противоионы ПАВ – отрицательно.

Подобно противоионам микрогеля, ионы и противоионы ПАВ неравномерно распределены по раствору. Пусть их доли внутри микрогеля равны s и t, соответственно. Мы полагаем, что число ионов всех типов во всех элементарных ячейках раствора одинаково. Хотя некоторые экспериментальные данные о комплексах ПАВ с полиэлектролитами свидетельствуют о том, что при определенных условиях в системе возможно диспропорционирование [101], нами данная возможность не рассматривается.

Поскольку все ионы в системе одновалентны, нетрудно найти полный заряд полимерного микрогеля $Q = eNfv(\beta - 1 + sZ - tZ)$. Полный заряд внешнего раствора в одной элементарной ячейке равен $-Q$ вследствие полной электронейтральности системы. Для дзета-потенциала микрогеля ζ мы будет использовать следующую оценку: $\zeta = Q/\epsilon R$.

Поскольку наша теория является лишь только первым шагом на пути осмысления поведения растворов полиэлектролитных микрогелей с ПАВ, возможное внутричастичное фазовое разделение (формирование двух фаз внутри микрогеля) не рассматривается, хотя оно было экспериментально обнаружено [102-106] и теоретически объяснено [105-108] в случае макроскопических полиэлектролитных гелей, а также теоретически предсказано и подтверждено методами компьютерного моделирования в малых полиэлектролитных гелях даже в отсутствие ПАВ [73]. Таким образом, мы полагаем, что молекулы ПАВ распределены внутри микрогеля однородно, т.е. внутри него нет доменов с повышенной или пониженной локальной концентрацией молекул ПАВ.

Для того, чтобы найти равновесную степень набухания микрогеля и равновесный характер распределения всех ионов в системе, мы записываем полную свободную энергию в расчете на элементарную ячейку раствора в единицах k_BT:

$$F_{tot} = F_{el} + F_{el-st} + F_{tr}^{nc} + F_{tr}^{sc} + F_{int} + F_s. \quad (25)$$

Первое слагаемое F_{el} учитывает изменения упругой свободной энергии микрогеля как при растяжении, так и при сжатии его субцепей относительно состояния начала отсчета [64]:

$$F_{el} = \frac{3}{2}\nu\left(\alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2}\right) \quad (26)$$

Следующее слагаемое F_{el-st} описывает электростатическую энергию, приходящуюся на элементарную ячейку раствора. Она может быть оценена как энергия сферического конденсатора с зарядом обкладок Q и радиусами обкладок R и R_{out}:

$$F_{el-st} \sim \frac{Q^2}{\epsilon k_BT}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{out}}\right) \sim uN^{3/2}f^2\nu^{5/3}(\beta - 1 + sZ - tZ)^2\left(\Phi^{1/3}N^{1/6} - \gamma\right) \quad (27)$$

Численный коэффициент порядка единицы, зависящий от характера реального распределения заряда по микрогелю и области внешнего раствора, в этой формуле опущен [109, 110]. Безразмерный параметр u равен отношению длины Бьеррума l_b к мономерному звену a, $u = l_b/a = e^2/\epsilon a k_BT$, где ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя, а $\Phi = 1/\alpha^3\sqrt{N}$ является объемной долей полимера внутри микрогеля. Записанная выше формула для электростатической энергии системы подразумевает, что потенциалом взаимодействия ионов друг с другом является неэкранированный кулоновский потенциал. Поскольку нами

рассматривается случай бессолевого раствора, экранировка электростатических взаимодействий обеспечивается в первую очередь ионами и противоионами ПАВ, длина Дебая λ_D может быть оценена через среднюю концентрацию ПАВ в растворе:

$$\lambda_D^{-1} = \sqrt{8\pi l_b n} = \sqrt{\frac{6uZf\gamma^3}{a^2 N^{1/2}}}. \tag{28}$$

Тогда условие корректности выражения для электростатической энергии F_{el-st} дается соотношением $\lambda_D \geq R_0$, которое может быть записано как

$$Z \leq Z_{scr} \equiv \left(6uf\gamma^3 N^{1/2} \nu^{2/3}\right)^{-1}. \tag{29}$$

Это неравенство будет выполнено для значений параметров, которые будут использоваться в дальнейших расчетах.

Следующие два слагаемых в полной энергии системы соответствуют энтропии трансляционного движения противоионов сетки и противоионов ПАВ:

$$F_{tr}^{nc} = fN\nu\left[\beta\ \ln(\beta f\Phi) + (1-\beta)\ln\left(\frac{(1-\beta)f\Phi\gamma^3}{\Phi N^{1/2} - \gamma^3}\right)\right] \tag{30}$$

$$F_{tr}^{sc} = ZfN\nu\left[t\ \ln(Ztf\Phi) + (1-t)\ln\left(\frac{Z(1-t)f\Phi\gamma^3}{\Phi N^{1/2} - \gamma^3}\right)\right] \tag{31}$$

Слагаемое F_{int} в уравнении (25) описывает объемные взаимодействия мономерных звеньев микрогеля. В случае их малой концентрации возможно использование вириального разложения по степеням объемной доли полимера, а именно первых двух слагаемых в нем:

$$F_{int} = N\nu\left[\frac{B}{a^3}\Phi + \frac{C}{a^6}\Phi^2\right] \tag{32}$$

Здесь B и C – второй и третий вириальные коэффициенты, соответственно, которые для гибкоцепного полимера оцениваются как $B \sim \tau a^3$ и $C \sim a^6$, где через τ обозначено относительное температурное отклонение от Θ-точки. В хорошем растворителе микрогель набухает, и основной вклад в F_{int} вносят парные взаимодействия мономерных звеньев, $\tau \sim 1$ и $B \sim a^3$. Вблизи Θ-температуры второй вириальный коэффициент B близок к нулю, и слагаемое, соответствующее тройным взаимодействиям, преобладает в энергии объемных взаимодействий. Тройные взаимодействия также необходимо учитывать при температурах ниже Θ-точки, когда концентрация мономеров становится уже не так мала, как в набухшем микрогеле. Следует отметить, что в рамках данного подхода мы не учитываем объемные взаимодействия всех остальных компонентов системы (ионов ПАВ, противоионов ПАВ и сетки) вследствие их низкой концентрации.

Последнее слагаемое, F_s, в полной свободной энергии связано с присутствием ПАВ в системе. Следуя экспериментально исследуемым системам и теоретическим работам, посвященных взаимодействию ПАВ с макроскопическим полиэлектролитным гелем, мы будем рассматривать случай довольно низких концентраций ПАВ в системе, ниже критической концентрации мицеллообразования во внешнем растворе. В этом случае формирования мицелл вне микрогеля не происходит. Однако, концентрация ПАВ внутри микрогеля может существенно превышать их концентрацию в растворе по тем же причинам, что и в случае взаимодействия ПАВ с макроскопическим гелем [51]. Поэтому в общем случае формирование мицелл внутри микрогеля должно учитываться. Для простоты предлагаемой теории здесь мы не углубляемся в вопрос изучения внутренней структуры комплекса микрогеля и ПАВ, хотя различные пространственные структуры со скоррелированным расположением агрегатов ПАВ внутри макроскопических полиэлектролитных сеток наблюдались экспериментально [113-117]. В рамках нашей модели слагаемое F_s содержит два вклада, соответствующих энтропии трансляционного движения ПАВ и агрегации ПАВ в результате формирования мицелл:

$$F_s = F_s^{tr} + F_{agg}. \tag{33}$$

Первое слагаемое в данной формуле отвечает за учет трансляционной энтропии ионов ПАВ, находящихся как вне, так и внутри микрогеля:

$$F_s^{tr} = ZfN\nu\left[s\ln(Zsf\Phi) + (1-s)\ln\left(\frac{Z(1-s)f\Phi\gamma^3}{(\Phi N^{1/2}-\gamma^3)}\right)\right] \tag{34}$$

Для описания процесса агрегации ПАВ мы рассматриваем его как обратимую химическую реакцию, в ходе которой ПАВ формирует мицеллы с некоторым оптимальным фиксированных агрегационным числом m, $m \gg 1$ (Рисунок 3.2):

$$mS \rightleftarrows S_m \tag{35}$$

Для простоты объем иона ПАВ считается примерно равным по объему одному мономерному звену микрогеля, т.е. a^3. Выигрыш в свободной энергии в ходе формирования мицелл в расчете на одну молекулу ПАВ обозначим как ΔF. Тогда доля q агрегировавших молекул ПАВ дается следующим обобщением закона действующих масс [116, 117]:

$$\frac{q}{(1-q)^m} = (\Phi sZf)^{m-1} m\exp(\Delta F m)\,. \tag{36}$$

Соответствующее слагаемое в свободной энергии (33), учитывающее агрегацию ПАВ, записывается как

$$\frac{F_{agg}}{k_BT} = N\nu Zfs\left[\ln(1-q) + \frac{m-1}{m}q\right] \tag{37}$$

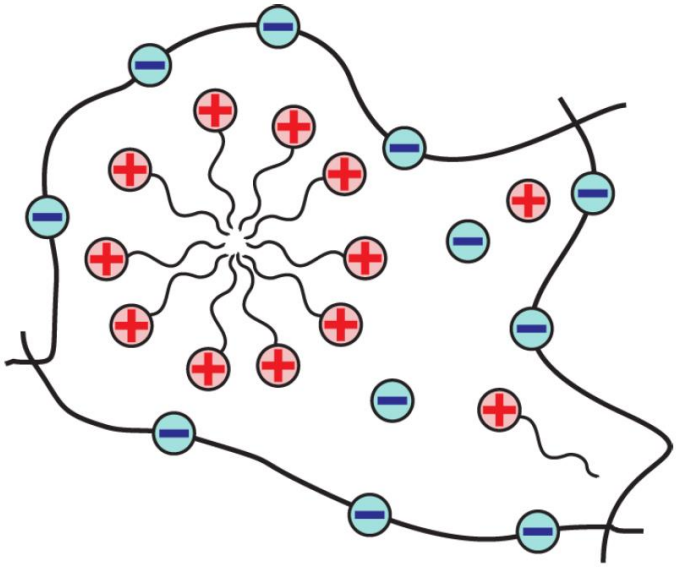

Рисунок 3.2. Схематичное представление внутренней структуры комплекса ПАВ с полиэлектролитным микрогелем.

Следует отметить, что согласно работе [51] критические концентрации мицеллообразования внутри и вне микрогеля оцениваются следующим образом:

$$CMC_{in} \sim \frac{1}{a^3} \exp(-\Delta F - 1) \tag{38}$$

$$CMC_{out} \sim \frac{1}{a^3} \exp\left(-\frac{\Delta F}{2} - 1\right) \tag{39}$$

Легко получить выражение (38) для критической концентрации мицеллообразования внутри геля CMC_{in} напрямую из уравнения (36), подставляя значение доли ПАВ в составе мицелл $q = 1/2$. Чтобы получить выражение (39) для CMC_{out}, необходимо учесть связывание мицеллой ионного ПАВ m противоионов и их удержание в собственной близости [51].

В дальнейших расчетах мы избегаем рассмотрения ситуации, предполагающей формирование мицелл во внешнем растворе, и изучаем случай низких концентраций ПАВ, не превосходящих критическую концентрацию мицеллообразования во внешнем растворе, $n < CMC_{out}$.

Необходимо подчеркнуть, что в предлагаемой простейшей среднеполевой модели мы пренебрегаем электростатическими взаимодействиями между находящимися в непосредственной близости друг от друга заряженными субцепями микрогеля и мицеллами ионного ПАВ, обладающими довольно большим зарядом. Эти взаимодействия способствуют коллапсу микрогеля и формированию плотного комплекса ПАВ с полиионами [106, 118]. Они могут быть рассмотрены, например, как адсорбция полиэлектролитной цепи на

противоположно заряженную сферу [119]. Подобно мультивалентным противоионам [26, 78, 79], заряженные мицеллы должны способствовать дополнительной контракции микрогеля и связыванию ПАВ. Учет скоррелированного расположения зарядов внутри микрогеля, а также учет формирования плотного комплекса между полиионами и мицеллами ПАВ внутри микрогеля, особенно в состояниях с низкими степенями набухания, являются перспективными путями улучшения предлагаемой нами теоретической модели. Данные модификации представляются особенно важными в случае сильно заряженных микрогелей, $f \sim 1$ [118]. Отсутствие учета данного эффекта в рамках нашей модели отчасти компенсируется тем фактом, что мы пренебрегаем объемными взаимодействиями молекул и агрегатов ПАВ внутри микрогеля. Эти короткодействующие взаимодействия, носящие характер отталкивания, препятствуют реализации конформаций микрогеля с большой плотностью и даже могут обеспечить возвратное набухание микрогеля по мере роста концентрации ПАВ. Группой М. Олверы де ла Круз было показано, что именно отталкивательные объемные взаимодействия приводят к возвратному набуханию полиэлектролитного микрогеля при росте концентрации соли в растворе [17].

Таким образом, полная свободная энергия раствора в расчете на его элементарную ячейку $F_{tot}(\alpha, \beta, s, t)$ определена и является функцией четырех независимых переменных. Равновесная степень набухания микрогеля и доли ионов всех типов, находящихся внутри микрогеля, могут быть определены путем минимизации полной свободной энергии по всем четырем переменным: α, β, s и t.

3.1.2. Анализ сорбции микрогелем ПАВ и коллапс микрогеля

Начнем наш анализ со сравнения взаимодействия с ПАВ макроскопического полимерного геля и микрогеля.

Выше было указано, что главное отличие между двумя данными случаями заключается в распределении противоионов. Влияние молекулярной массы микрогеля на его набухание и распределение противоионов между микрогелем и наружным раствором было детально изучено в работе [53]. Было показано, что микрогель с малой молекулярной массой и, следовательно, с малым суммарным зарядом на субцепях не может удержать все свои противоионы внутри себя. Поэтому большая часть противоионов выходит во внешний раствор, благодаря этому выигрывая в трансляционной энтропии. В этом случае набухание микрогеля обеспечивается электростатическим отталкиванием незаэкранированных зарядов на цепях микрогеля, и степень набухания оценивается как $\alpha_{el-st} \sim N^{1/2} u^{1/3} f^{2/3} \nu^{2/9}$. Возрастание молекулярной массы микрогеля приводит к росту полного заряда на его субцепях, в результате чего все большая

доля противоионов удерживается внутри него, нейтрализуя его полный заряд и уменьшая его кулоновскую энергию. В предельном случае макроскопической полиэлектролитной сетки все противоионы остаются внутри нее, так что ее набухание обусловлено их осмотическим давлением; при этом степень набухания составляет $\alpha_{osmotic} \sim N^{1/2} f^{1/2}$. Было показано, что осмотическое набухание значительно превосходит электростатическое, $\alpha_{osmotic} \gg \alpha_{el-st}$. Хотя доля противоионов β, находящихся внутри микрогеля, монотонно возрастает с ростом его массы (т.е. с ростом числа ν субцепей в нем), его степень набухания является немонотонной функцией и достигает своего максимума при некотором значении числа субцепей ν, когда доля удерживаемых противоионов β близка к 0.5 [53].

Имея в виду результаты работы [53], следует ожидать, что реакции ионного обмена в растворе микрогелей с ПАВ а, значит, и отклик микрогеля на добавление ПАВ в систему должны зависеть от его молекулярной массы. На Рисунке 3.3 мы строим графики зависимостей всех главных характеристик изучаемого раствора от количества ПАВ в нем для двух различных значений ν числа субцепей в нем. Расчеты были произведены при $u = 1$ (водный раствор), $N = 25$, $f = 0.1$, $\gamma = 0.1$, $B/a^3 = 0$ (Θ-растворитель), $C/a^6 = 1$ и $\Delta F = 8$. Хотя агрегационное число ПАВ зависит от концентрации ПАВ и характеристик среды, в которой происходит мицеллообразование (например, степени набухания и степени ионизации геля) [120-122], значение агрегационного числа $m = 50$, характерное для таких широко используемых ПАВ как додецилсульфат натрия и цетилпиридиний бромид, фиксировано в дальнейших вычислениях. Такое допущение оправдано незначительным влиянием величины агрегационного числа m на поведение системы, предсказываемое в рамках нашей теории. Для анализа влияния размера микрогеля на поведение системы были выбраны два значения числа субцепей, $\nu = 10^2$ и $\nu = 10^9$. Малый микрогель, соответствующий $\nu = 10^2$, не способен удерживать большую часть противоионов. В отсутствие ПАВ в системе внутри такого микрогеля остается только половина от их полного числа ($\beta \approx 0.5$ при $Z \to 0$, см. Рисунок 3.3е), тогда как вторая половина распределяется по внешнему раствору.

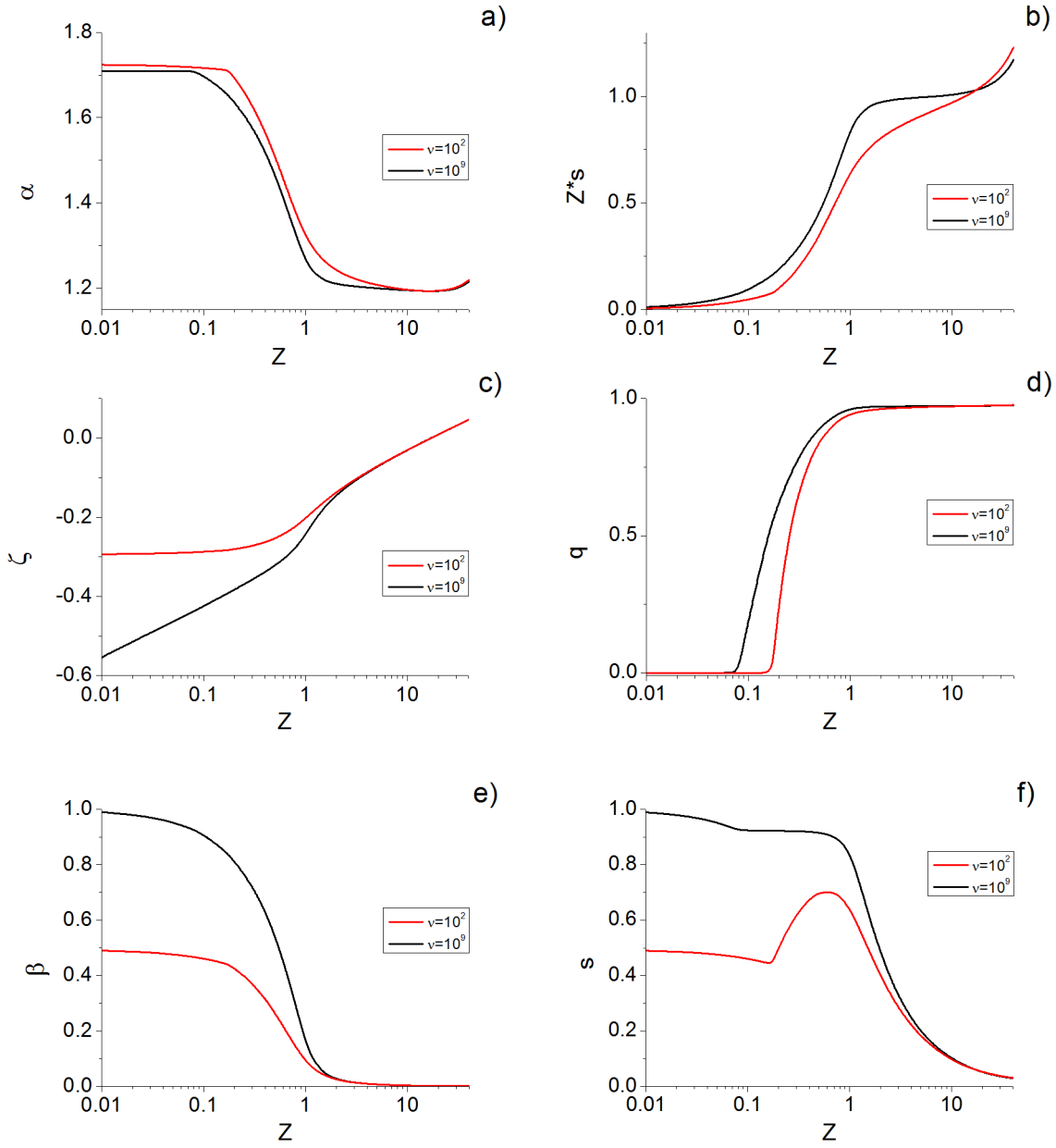

Рисунок 3.3. Степень набухания микрогеля α (a), отношение заряда связанных микрогелем ПАВ к заряду сетки Zs (b), дзета-потенциал микрогеля ζ (c), доля агрегировавших в мицеллы молекул ПАВ внутри микрогеля q (d), доля связанных противоионов сетки β (e) и доля молекул ПАВ внутри микрогеля (f) как функции зарядового отношения Z. Сравнение малых ($\nu = 10^2$) и больших ($\nu = 10^9$) микрогелей.

Напротив, больший микрогель с $\nu = 10^9$ может рассматриваться как макроскопическая сетка. Электронейтральность этого геля имеет место благодаря очень большому суммарному заряду всех субцепей сетки (хотя соотношение (29) не выполнено), и оно может быть записано в виде неравенства $|\beta - 1 + Z(s - t)| \ll 1$, выражающего тот факт, что суммарный заряд субцепей сетки многократно превосходит полный заряд геля. Действительно, при $Z = 0$ почти

все противоионы находятся внутри геля ($\beta \approx 1$), а их концентрация во внешнем растворе крайне мала.

Добавление ПАВ в раствор микрогелей вызывает реакцию ионного обмена, т.е. замену собственных противоионов микрогеля внутри него на ионы ПАВ. Это процесс сопровождается выигрышем в трансляционной энтропии покидающих сетку противоионов. Количество ПАВ, абсорбированных сеткой, возрастает при уменьшении концентрации противоионов сетки во внешнем растворе в отсутствие ПАВ. Поэтому крупные микрогели связывают большее число ионов ПАВ в расчете на 1 заряженное звено на цепи, чем малые микрогели. При низком количестве ПАВ в системе, Z, мицеллообразования не происходит даже внутри сетки, и ионы и противоионы ПАВ выступают в роли простой низкомолекулярной соли, несколько уменьшая степень набухания микрогелей α.

Однако, Рисунок 3.3 наглядно демонстрирует, что сорбция ионов ПАВ противоположно заряженным полиэлектролитным микрогелем довольно эффективна: концентрация ПАВ внутри микрогеля быстро растет по мере увеличения Z и превышает CMC_{in} уже при $Z < 1$. Как уже упоминалось выше, эффективность сорбции ПАВ при низких зарядовых отношениях Z растет с ростом массы микрогеля, и формирование мицелл внутри больших микрогелей начинается при более низких Z. Наибольший рост концентрации связанных микрогелем ПАВ соответствует точке начала формирования мицелл внутри него. Таким образом, критическая концентрация ассоциации ПАВ с микрогелем (KKA ,CAC) совпадает с CMC_{in}.

Рисунок 3.3d позволяет определить значения CMC_{in}, которые для малых микрогелей не вполне соответствуют оценке (38), полученной для макроскопического геля, из-за ненулевого значения заряда микрогеля.

Формирование мицелл внутри микрогеля вызывает падение осмотического давления внутри него, тем самым приводя к сжатию микрогеля. Вблизи значения зарядового отношения $Z = 1$ почти все противоионы сетки заменены ионами ПАВ, и доля сформировавших агрегаты ПАВ близка к единице. Дальнейшая сорбция ПАВ обусловлена выигрышем в свободной энергии благодаря формированию мицелл, и при высоких значениях Z приводит к смене знака электростатического заряд микрогеля. Последующее связывание микрогелем ПАВ становится менее выгодным из-за возрастающих заряда и кулоновской энергии комплекса. Крупный гель, почти точно соответствующий макроскопическому пределу, остается нейтральным во всем диапазоне значений Z (Рисунок 3.3c). Следует подчеркнуть, что при $Z > 1$ малые микрогели являются лучшим абсорбентом для ПАВ во сравнению с крупными. Действительно, в предельном случае макроскопического геля связывание ПАВ при больших Z должно

сопровождаться также и удержанием противоиона ПАВ внутри геля для обеспечения условия его полной электронейтральности, тогда как малые микрогели могут иметь ненулевой заряд.

Вблизи $Z = 1$ полный заряд комплекса микрогеля с ПАВ близок к нулю, и поэтому в условиях плохого для микрогеля растворителя он может выпадать в осадок. Напротив, при $Z > 1$ или $Z < 1$ избыточный заряд микрогелей делает их раствор стабильным. Такая зависимость дисперсионной стабильности системы от зарядового отношения Z наблюдалась экспериментально [58, 60, 61].

Следует отметить, что разработанная теория позволяет описывать формирование комплекса между линейными полиэлектролитными цепями и ПАВ в разбавленном растворе. Упругая свободная энергия линейной цепи описывается предложенной выше формулой (26) для упругой энергии микрогеля при числе субцепей в нем $\nu = 1$. В предельном случае $\nu = 1$ все противоионы цепи покидают ее окрестность, и из-за возникающего сдвига в реакции ионного обмена формирование комплекса полимера с ПАВ начинается при более высоких значениях Z. В работе [123] Нильссон и Ханссон показали, что макроскопический гель связывает большее количество ПАВ, чем отдельные линейные цепи полиэлектролита при той же средней концентрации полимера в системе. Недавно были проведены экспериментальные исследования формирования комплексов ПАВ как с линейным синтетическим полиэлектролитом, так и ДНК. Были построены фазовые диаграммы растворов, содержащие области (i) эффективного связывания полиэлектролитом ПАВ и компактизации цепи, (ii) выпадения комплекса в осадок с макроскопическим фазовым расслоением в системе и (iii) восстановления дисперсионной стабильности цепей, обусловленного их электростатической перезарядкой [62, 63]. Ранее вызванная ПАВ перезарядка гидрофобно модифицированного линейного полистиролсульфоната натрия наблюдалась группой Осады [124]. Данные эффекты являются общими для растворов ПАВ как с линейными полиэлектролитными цепями, так и микрогелями, и объясняются предложенной теорией.

Следует подчеркнуть, что ионный обмен а следовательно, и состав комплекса полиэлектролита с ПАВ и его дисперсионная стабильность сильно зависят от концентрации полимера. На Рисунке 3.4 мы строим зависимости степени набухания микрогеля α, зарядового отношения связанного ПАВ к заряду субцепей сетки Zs, дзета-потенциала микрогеля ζ и доли молекул ПАВ q, агрегировавших в мицеллы внутри сетки, от зарядового отношения Z для различных концентраций микрогелей ($\gamma = 0.3$ и $\gamma = 0.03$) и различной степени их сшитости (т.е. длины субцепи, $N = 25$ и $N = 85$).

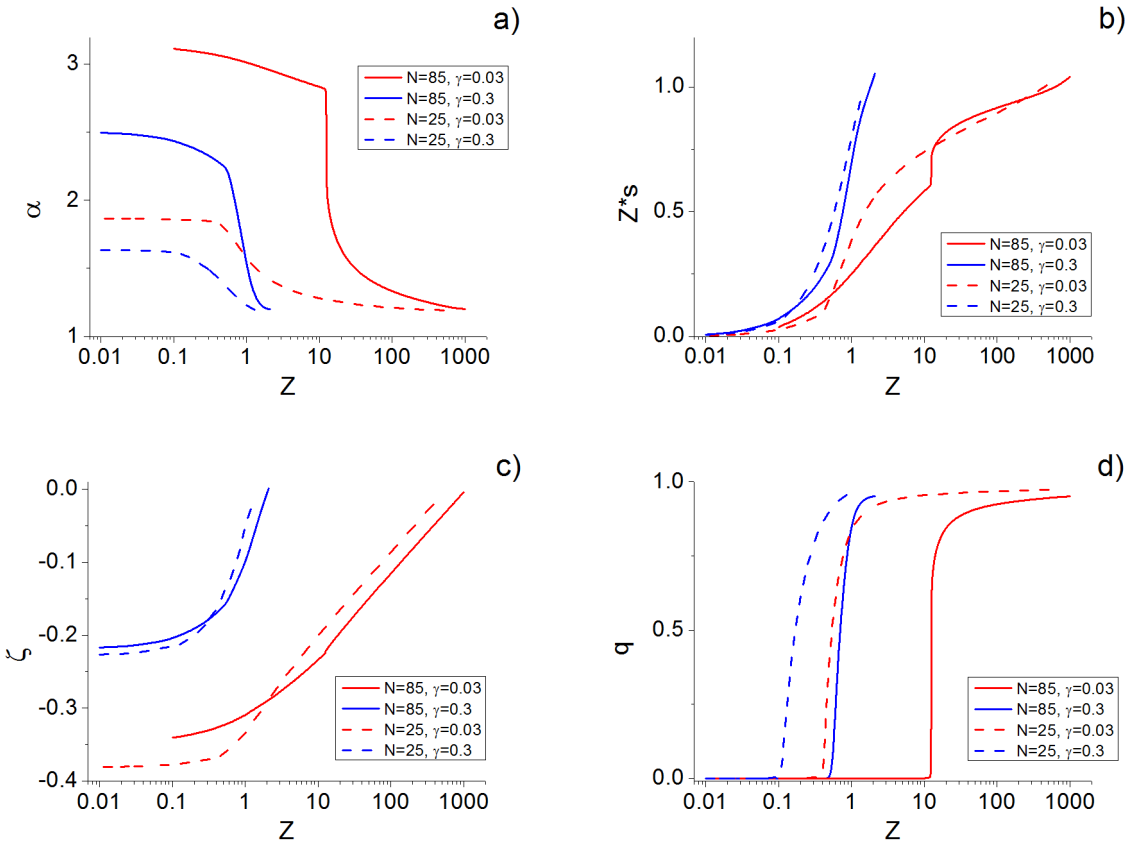

Рисунок 3.4. Степень набухания микрогеля α (a), отношение заряда связанных микрогелем ПАВ к заряду сетки Zs (b), дзета-потенциал микрогеля ζ (c) и доля агрегировавших в мицеллы молекул ПАВ внутри микрогеля q (d) как функции зарядового отношения Z. Влияние концентрации микрогелей (красная кривая $\gamma = 0.03$; синяя кривая $\gamma = 0.3$) и их степени сшитости (сплошная кривая $N = 85$; пунктирная кривая $N = 25$).

Чем сильнее разбавлен раствор, тем выше доля вышедших из микрогеля противоионов. Наоборот, рост концентрации микрогелей приводит к уменьшению объема элементарной ячейки раствора, способствуя дополнительному связыванию противоионов [53]. В результате реакция ионного обмена в растворе микрогеля с ПАВ сдвигается, и CMC_{in} достигается ранее. Следовательно, в более концентрированных растворах коллапс микрогеля происходит при более низких значениях Z, Рисунок 3.4. Данный теоретический результат всецело подтверждается экспериментом [60].

Более того, сходным со случаем макроскопического геля образом [51], рост объема элементарной ячейки может изменить характер перехода микрогеля из набухшего состояния в более плотное сколлапсированное. На Рисунке 4а можно видеть, что при сильном разбавлении раствора микрогелей ($\gamma = 0.03$) коллапс может реализовываться как скачкообразный фазовый переход первого рода: в набухшем состоянии геля концентрация ПАВ внутри микрогеля много меньше критической концентрации мицеллообразования CMC_{in}, тогда как в сколлапсированном

она превышает CMC_{in}. Также из Рисунка 3.4 видно, что при фиксированном количестве ПАВ в системе (т.е. значении Z, например, в стехиометрической смеси $Z = 1$) разбавление раствора может приводить к разрушению мицелл внутри микрогеля и его набуханию.

Другими важными параметрами, влияющими на набухание микрогеля и связывание ПАВ, являются степень ионизации субцепей микрогеля и его степень сшитости. Эти параметры влияют на суммарный заряд микрогеля, его упругость и долю удерживаемых противоионов. Большее набухание микрогелей в отсутствие ПАВ достигается для слабосшитых частиц, субцепи которых несут больший заряд. Этот результат следует как из приведенных выше оценок для степеней набухания $\alpha_{osmotic}$ и α_{el-st}, так и из Рисунка 3.4, где сплошные и пунктирные линии соответствуют степеням набухания микрогелей с разными длинами субцепей, $N = 85$ и $N = 25$, соответственно. Возрастающая степень ионизации субцепи f имеет сходный с возрастающей длиной субцепи N эффект, и соответствующие кривые мы не приводим, чтобы избежать загромождения графиков. Данная тенденция справедлива при низких концентрациях ПАВ, $Z < Z_{cr}$. С другой стороны, в сколлапсированном состоянии объем микрогеля определяется в первую очередь объемными взаимодействиями, которые зависят от качества растворителя, а не от длины субцепи или доли ионогенных звеньев в ней. В результате, наибольшие изменения объема микрогеля в ходе коллапса реализуются для сильно заряженных и слабо сшитых частиц (см. Рисунок 3.4).

Главный параметр ПАВ, влияющий на поведение системы - это его гидрофобность. В рамках нашей теории она определяется значением выигрыша в свободной энергии ΔF при мицеллообразовании, который возрастает, в частности, с ростом длины гидрофобного хвоста ПАВ. Для того, чтобы выявить эффект типа ПАВ на коллапс микрогеля, мы строим кривые степени набухания микрогеля, связанного микрогелем заряда, дзета-потенциала микрогеля и доли агрегировавших внутри него ПАВ как функции Z для ПАВ разной гидрофобности ΔF: $\Delta F = 5, 6, 7$ и 8 (см. Рисунок 3.5). При значении $\Delta F = 5$ энергетический выигрыш в результате мицеллообразования слишком мал для того, чтобы компенсировать проигрыш в трансляционной энтропии. Поэтому молекулы ПАВ не агрегируют при любых рассматриваемых нами концентрациях и выступают в качестве обычной соли, экранирующей электростатические взаимодействия в растворе. В данном случае наблюдается так называемый эффект высаливания, когда объем микрогеля несколько убывает по мере роста Z. Данное явление аналогично контракции макроскопического геля, вызванного ростом концентрации соли в растворе [125].

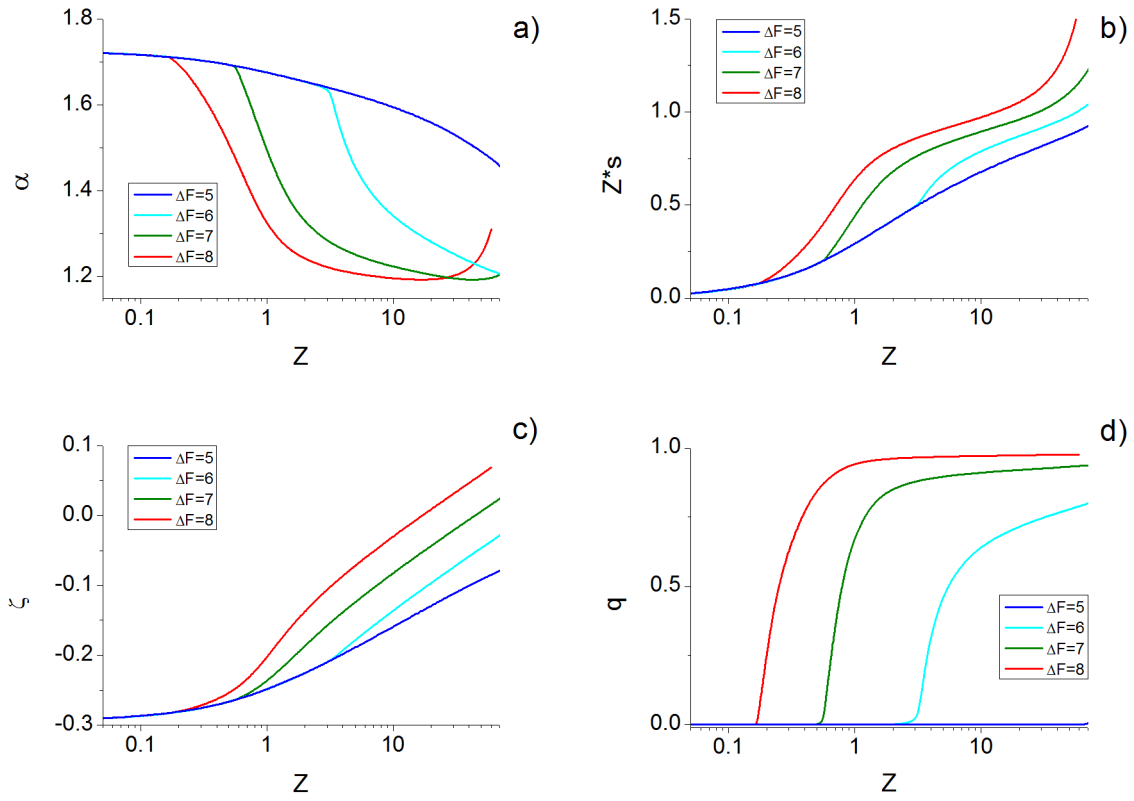

Рисунок 3.5. Степень набухания микрогеля α (a), отношение заряда связанных микрогелем ПАВ к заряду сетки Zs (b), дзета-потенциал микрогеля ζ (c) и доля агрегировавших в мицеллы молекул ПАВ внутри микрогеля q (d) как функции зарядового отношения Z. Эффект гидрофобности ПАВ: кривые для $\Delta F = 5, 6, 7, 8$.

Возрастающий энергетический выигрыш ΔF в ходе формирования мицелл приводит к тому, что меньшего количества ПАВ достаточно для того, чтобы мицеллообразование началось внутри микрогеля и, в свою очередь, вызвало его коллапс. Вновь отметим, что агрегация ПАВ внутри микрогеля происходит при концентрациях, которые многократно ниже, чем критическая концентрация мицеллообразования во внешнем растворе, CMC_{out}. Поэтому мицеллы формируются лишь внутри сетки. Благодаря большему значению ΔF большее количество ПАВ связывается микрогелем, и зарядовое отношение связанного ПАВ к заряду субцепей микрогеля Zs может превысить единицу. Как было упомянуто выше, сорбция микрогелем ПАВ может привести к его электростатической перезарядке (смене знака заряда) при больших Z (Рисунок 3.5, красная кривая), обеспечивающей дисперсионную стабильность сформировавшегося комплекса, знак заряда которого противоположен знаку заряда субцепей.

Теоретически предсказанные зависимости дзета-потенциала и количества связанного ПАВ от количества ПАВ в системе Z, а также основные аспекты влияния гидрофобности ПАВ ΔF на поведение системы находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. В частности, в работах [58] и [61] изучалось взаимодействие микрогеля, субцепи которого

являются статистическим сополимером поли-N-изопропилакриламида и полиакриловой кислоты, с модифицированными органическими солями, содержащими углеводородный хвост различной длины (т.е. ПАВ разной гидрофобности). Было обнаружено, что сорбция микрогелем ПАВ растет во мере увеличения длины углеводородного хвоста. Разумеется, для того, чтобы индуцировать коллапс микрогеля, требуется меньшее число той соли, углеводородный хвост которой длиннее. Также было продемонстрировано, что более гидрофобное ПАВ делает перезарядку микрогеля более ярко выраженной.

3.1.3. Взаимодействие микрогеля с мультивалентным ПАВ

Представленный теоретический подход может быть легко обобщен на случай мультивалентного иона ПАВ, несущего на себе заряд δ (в единицах элементарного заряда e). Пусть теперь Z равно отношению суммарного заряда всех мультивалентных ионов ПАВ к полному заряду на субцепях микрогеля. Заметим, что при $\delta = 1$ Z совпадает с определением, данных ему ранее в 3.1.1, и равно числу ионов ПАВ в расчете на заряженную группу микрогеля. Полное число одновалентных противоионов сетки и одновалентных противоионов ПАВ по-прежнему равно $ZNf\nu$, тогда как число ионов самого ПАВ составляет $ZfN\nu/\delta$. Полный заряд комплекса Q определяется тем же соотношением, что и в случае одновалентного ПАВ.

В случае мультивалентного ПАВ следует модифицировать только некоторые слагаемые в полной свободной энергии системы (25):

$$F_{tot} = F_{el} + F_{el-st} + F_{tr}^{nc} + F_{tr}^{sc} + F_{int} + F_s^{tr} + F_{agg}. \quad (40)$$

Вклады, отвечающие за упругую энергию субцепей микрогеля F_{el}, его электростатическую энергию F_{el-st} и объемные взаимодействия его субцепей F_{int}, а также слагаемые F_{tr}^{nc} и F_{tr}^{sc}, учитывающие трансляционную энтропию противоионов сетки и ПАВ, остаются неизменными по сравнению со случаем одновалентного ПАВ и даются соотношениями (26), (27), (32), (30)-(31), соответственно. Модифицированные в случае мультивалентного ПАВ слагаемые, отвечающие за трансляционную энтропию ионов ПАВ (F_s^{tr}) и их агрегацию (F_{agg}) имеют следующий вид:

$$F_s^{tr} = \frac{ZfN\nu}{\delta}\left[s\ln\left(\frac{Zsf\Phi}{\delta}\right) + (1-s)\ln\left(\frac{Z(1-s)f\Phi\gamma^3}{\delta(\Phi N^{1/2}-\gamma^3)}\right)\right], \quad (41)$$

$$\frac{F_{agg}}{k_BT} = \frac{N\nu Zfs}{\delta}\left[\ln(1-q) + \frac{m-1}{m}q\right], \quad (42)$$

и соответствующим образом модифицируется закон действующих масс, определяющий равновесие между свободными и агрегировавшими ПАВ:

$$\frac{q}{(1-q)^m} = \left(\frac{\Phi s Z f}{\delta}\right)^m m e^{\Delta F m}. \quad (43)$$

Для того, чтобы выявить эффект заряда ПАВ на поведение системы, минимизация свободной энергии проводилась при разных значениях δ: $\delta = 1.0, 1.5, 2.0$ и 3.0. Отметим, что дробные значения δ возможны и соответствуют pH-чувствительным ПАВ, средний заряд которых может быть нецелочисленным. Значения других параметров $u = 1$ (водный раствор), $N = 15$, $f = 0.33$, $\gamma = 0.015$, $B/a^3 = 0$ (Θ-растворитель), $C/a^6 = 1$ и $\Delta F = 6$ соответствуют раствору довольно крупных микрогелей, диаметр которых в набухшем состоянии достигает 1 мкм, благодаря чему для них приблизительно выполнено условие электронейтральности.

В растворе без ПАВ набухание таких микрогелей обусловлено в первую очередь осмотическим давлением противоионов, так что их степень набухания дается $\alpha_{osmotic} = \sqrt{Nf} \approx 2.2$, см. Рисунок 3.6a. Добавление ПАВ в систему вызывает коллапс микрогелей, и каждая из кривых для степени набухания (Рисунок 3.6) может быть разбита на три области, в зависимости от доли q агрегировавших внутри микрогеля ПАВ, Рисунок 3.6c. В первой области формирования мицелл внутри микрогеля не происходит, $q = 0$, и контракция геля имеет место только в случае ПАВ валентности большей, чем единица, $\delta > 1$. В ходе реакции ионного обмена ион ПАВ с зарядом δ замещает δ собственных противоионов сетки (Рисунок 3.6d), которые выходят во внешний раствор и увеличивают свою трансляционную энтропию. Следовательно, число подвижных ионов внутри сетки убывает, из-за чего падает их осмотическое давление и происходит уменьшение объема микрогеля. Чем выше значение δ, тем более резким оказывается контракция микрогеля. При $\delta = 1$ объем микрогеля в первой области остается неизменным, поскольку суммарное число собственных противоионов сетки и ионов одновалентного ПАВ внутри микрогеля остается постоянным, а концентрация ПАВ во внешнем растворе еще крайне мала. Действительно, концентрация ионов всех типов вне микрогеля многократно (примерно в $1/Z\gamma^3$ раз) ниже, чем внутри него, и эффект доннановского высаливая пренебрежим [52].

Во второй области, т.е. при средних значениях Z/δ, начинается интенсивное формирование мицелл внутри микрогеля. Стрелки на Рисунке 3.6a указывают на излом на кривых степени набухания микрогелей, который соответствует границе между первой и второй областями. Поскольку мицеллы, состоящие из $m \gg 1$ ионов ПАВ, практически не создают осмотического давления, объем микрогеля в этой области очень резко убывает до тех пор, пока все противоионы сетки не будут заменены ионами ПАВ (Рисунок 3.6d). Когда это происходит, объем полиэлектролитного микрогеля примерно равен объему нейтрального аналога в отсутствие ПАВ.

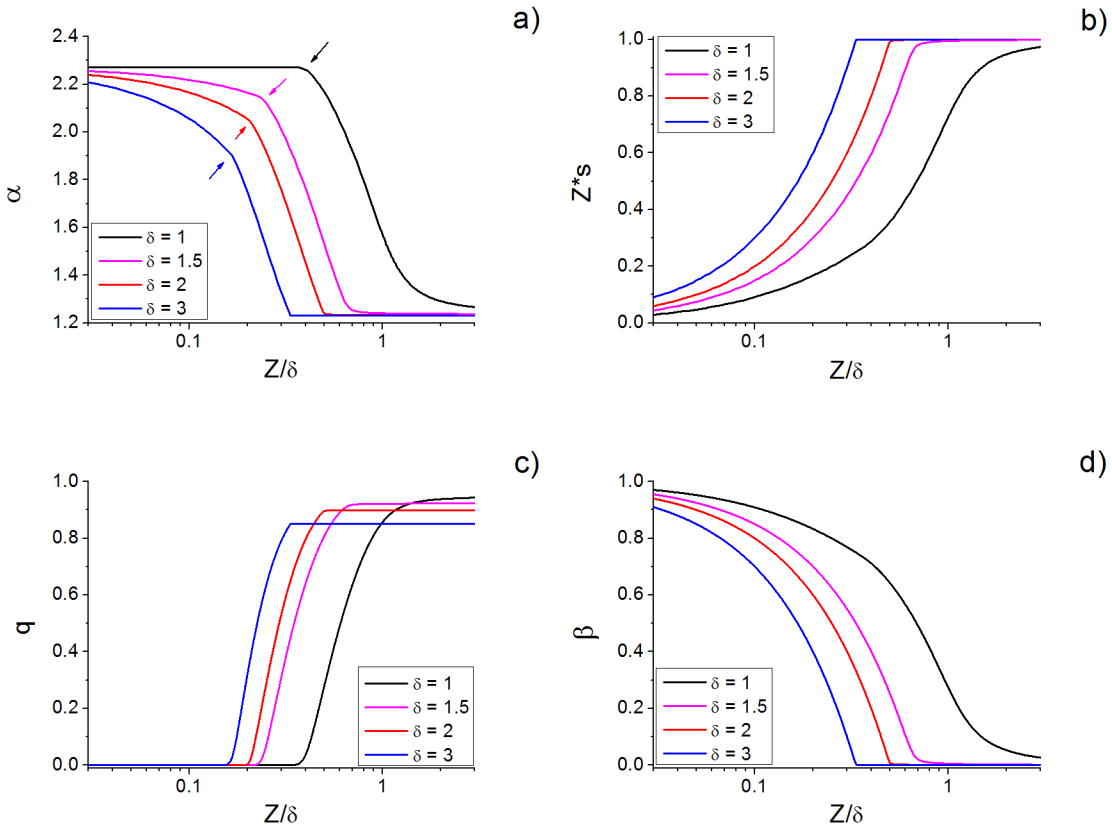

Рисунок 3.6. Степень набухания микрогеля α (a), отношение заряда связанных микрогелем ПАВ к заряду сетки Zs (b), доля агрегировавших в мицеллы молекул ПАВ внутри микрогеля q (c) и доля связанных противоионов сетки β (d) как функции молярного отношения Z/δ количества ПАВ в системе к количеству зарядов на субцепях. Эффект заряда ПАВ: $\delta = 1.0$, 1.5, 2.0 и 3.0.

Наконец, в третей области дополнительное добавление ПАВ в систему едва ли влияет на размеры микрогеля и внутреннюю структуру комплекса: значения степени набухания микрогеля α (Рисунок 3.6a) и доли агрегировавших ПАВ (Рисунок 3.6c) остаются неизменными.

Представленные теоретические результаты о влиянии заряда иона ПАВ на формирование комплекса микрогеля с ПАВ и геометрические размеры микрогеля подтверждаются данными последних экспериментальных исследований. Согласуется не только сдвиг кривых степени набухания (т.е. гидродинамического радиуса микрогеля в эксперименте) в область меньших молярных отношений Z/δ по мере роста δ, но и сами формы этих кривых [126]. Второе обстоятельство, по всей вероятности, доказывает правильность выбранной теоретической модели, которая описывает контракцию микрогеля как двухстадийный процесс, в котором формирование мицелл внутри микрогеля происходит только на второй его стадии.

В рамках представленной теоретической модели главной движущей силой для коллапса микрогеля является падение осмотического давления внутри микрогеля и уменьшение его полного электростатического заряда в результате формирования мицелл внутри него: агрегированные молекулы ПАВ теряют независимые степени свободы трансляционного движения и перестают создавать осмотическое давление, одновременно с этим электростатически нейтрализуя микрогель. Поэтому в рамках нашей модели объем полностью нейтрализованного комплекса микрогеля с ПАВ в первую очередь определяется качеством растворителя для микрогеля и не зависит от природы ПАВ. Выше мы показали, что параметр ΔF определяет гидрофобность ПАВ в данных условиях, и изменения ΔF лишь только сдвигают точку перехода, но не влияют на плотность комплекса (т.е. объемную долю полимера в нем), внутри которого микрогель принимает компактную конформацию.

Однако, экспериментальные данные, касающиеся и макроскопических гелей, и микрогелей, показывают, что комплекс ПАВ с полиэлектролитом в состоянии, когда сетка уже сколлапсировала, несколько плотнее, чем эта же неионизованная сетка в отсутствие ПАВ [52]. Кроме того, известно, что гидрофобность ПАВ влияет на равновесный объем комплекса в таком состоянии [58, 120, 127]. Важная роль, которую играет притяжение между гидрофобными хвостами ПАВ и гидрофобными фрагментами полимерной сетки, обсуждалась в работах [58], [128] и [129].

В следующем разделе наша модель модифицируется для того, чтобы описать этот эффект.

3.2. Влияние гидрофобных взаимодействий между хвостом ПАВ и мономерными звеньями микрогеля

3.2.1. Модифицированная свободная энергия

Для того, чтобы учесть гидрофобные взаимодействия между хвостами ПАВ и мономерными звеньями микрогеля, нужно модифицировать два последних слагаемых в выражении (25) для свободной энергии, которые соответствуют объемным взаимодействиям, а также трансляционной энтропии и агрегационной энергии ПАВ.

Решеточная теория Флори-Хаггинса используется для описания частицы микрогеля как трехкомпонентной системы, состоящей из полимера, растворителя и ПАВ, в то время как внешний раствор содержит два компонента, ПАВ и растворитель [65-66]. Поскольку структура

внутренней части микрогеля и внешнего растворителя отлична, вклад в свободную энергию $F_{int} + F_s$ записывается в виде двух слагаемых, соответствующих этим областям системы:

$$F_{int} + F_s = F_s^{gel} + F_s^{out}. \tag{44}$$

В нашем рассмотрении мы пренебрегаем объемными взаимодействиями малых низкомолекулярных противоионов. Весь объем системы разбивается на элементы решетки, каждый объемом a^3. Молекула ПАВ может быть представлена как димер, занимающий пару элементов решетки, звенья которого обладают разными параметрами взаимодействия. Две ячейки решетки соответствуют голове и хвосту ПАВ. Голова ПАВ является заряженной и гидрофильной, а гидрофобность хвоста, зависящая от его длины и химической структуры, описывается соответствующими параметрами взаимодействия Флори-Хаггинса. Таким образом, объем молекулы ПАВ в такой модели равен $2a^3$. Поскольку решеточная модель Флори-Хаггинса предполагает, что все молекулы случайно распределены на решетке по объему системы, мы считаем, что формирования мицелл не происходит ни внутри, ни снаружи микрогеля.

Для параметров парного взаимодействия Флори-Хаггинса используются следующие обозначения: χ_{st} для пары растворитель-хвост ПАВ; χ_{sh} для пары растворитель-голова ПАВ; χ_{th} для пары хвост ПАВ-голова ПАВ; χ_{ps} для пары полимер-растворитель; χ_{pt} для пары полимер-хвост ПАВ; χ_{ph} для пары полимер-голова ПАВ. Хотя мы ввели 6 параметров парного взаимодействия, реальное поведение системы определяется лишь только тремя независимыми параметрами, являющимися комбинациями введенных выше: χ_{ps}, $\chi_1 = \chi_{th}/2 - \chi_{st} - \chi_{sh}$ и $\chi_2 = \chi_{th}/2 - \chi_{pt} - \chi_{ph}$. Кроме того, разумно предположить, что $\chi_1 - \chi_2 = \chi_{pt} + \chi_{ph} - \chi_{st} - \chi_{sh} < 0$, поскольку молекулы ПАВ предпочитают среду микрогеля внешнему растворителю.

Объемные доли ПАВ внутри микрогеля, ψ, и снаружи микрогеля, ψ_{out}, равны

$$\psi = 2Zsf\Phi, \tag{45}$$

$$\psi_{out} = 2Z(1-s)f\Phi\frac{\gamma^3}{\Phi N^{1/2} - \gamma^3}. \tag{46}$$

Тогда, используя введенные выше обозначения, можно записать соответствующие микрогелю F_s^{out} и внешнему раствору F_s^{gel} вклады в свободную энергию системы:

$$\frac{F_s^{out}}{N\nu} = Zf(1-s)\ln\psi_{out} + \left(\frac{\Phi N^{1/2} - \gamma^3}{\Phi\gamma^3} - 2Zf(1-s)\right)\ln(1-\psi_{out}) + \chi_1 Zf(1-s)\psi_{out}, \tag{47}$$

$$\frac{F_s^{gel}}{N\nu} = Zfs\ln\psi + \left(\frac{1}{\Phi} - 2Zs - 1\right)\ln(1-\Phi-\psi) - \chi_{ps}\Phi + \chi_1 Zfs\psi + \left(\frac{\chi_1-\chi_2}{2} - \chi_{ps}\right)\psi. \quad (48)$$

Данные слагаемые учитывают как трансляционную энтропию ПАВ и молекул растворителя, так и объемные взаимодействия между всеми компонентами системы.

3.2.2. Влияние качества растворителя и гидрофобности ПАВ на набухание микрогеля и абсорбцию им ПАВ

Перейдем к анализу результатов, полученных в рамках второго подхода, учитывающего гидрофобные взаимодействия между хвостами ПАВ и гидрофобными элементами сетки.

Полная свободная энергия дается уравнениями (25) и (44)-(48). Система четырех уравнений $\partial F_{tot}/\partial\alpha = 0$, $\partial F_{tot}/\partial\beta = 0$, $\partial F_{tot}/\partial s = 0$, $\partial F_{tot}/\partial t = 0$ была решена численно при $u = 1$ (водный раствор), $N = 25$, $\nu = 100$, $f = 0.1$, $\gamma = 0.1$, $\chi_1 = 0$ и $\chi_2 = 10$ (сильно гидрофобный хвост ПАВ). Отметим, что для удобства сравнения результатов двух подходов значения всех основных параметров раствора микрогелей были выбраны равными тем, при которых построен Рисунок 3.3. Что касается ПАВ, то его гидрофобность в рамках второго подхода определяется параметром χ_2, тогда как в первом подходе эту роль играет значение выигрыша в ходе формирования мицелл ΔF.

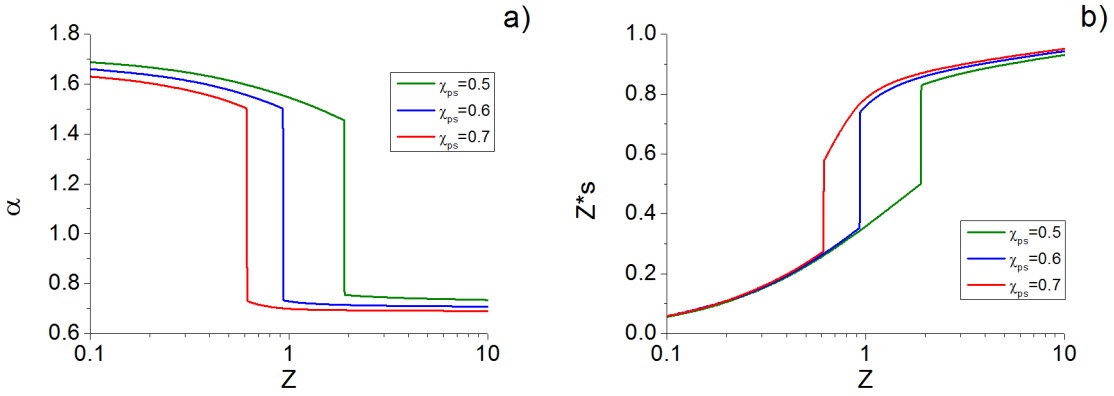

Рисунок 3.7. Степень набухания микрогеля α (a) и отношение заряда связанных микрогелем ПАВ к заряду сетки Zs (b) как функции зарядового отношения Z. Влияние качества растворителя для субцепей микрогеля: $\chi_{ps} = 0.5$ (зеленая кривая), $\chi_{ps} = 0.6$ (синяя), $\chi_{ps} = 0.7$ (красная).

На Рисунке 3.7 мы строим зависимости основных параметров системы от количества ПАВ в растворе Z при разных значениях качества растворителя для субцепей микрогеля: $\chi_{ps} = 0.5$ (Θ-растворитель, как на Рисунке 3.3), $\chi_{ps} = 0.6$ и $\chi_{ps} = 0.7$. Именно в условиях, близких к Θ-условиям, следует ожидать, что микрогели будут проявлять наибольшую чувствительность

по отношению ко внешним стимулам. По этой причине значительная часть экспериментальных исследований микрогелей посвящена изучению их поведения вблизи перехода между набухшим и сколлапсированным состояниями.

Анализ показывает, что для выбранных значений параметров задачи функция свободной энергии системы имеет два минимума, соответствующих набухшему и сколлапсированному состояниям микрогеля. Набухшее состояние реализуется при низких концентрациях ПАВ в системе, а сколлапсированное оказывается термодинамически равновесным при количестве ПАВ выше некоторого критического значения, $Z > Z_{cr}$. В набухшем состоянии, т.е. при малом содержании ПАВ в растворе, $Z < Z_{cr}$, влияние молекул ПАВ на поведение микрогеля незначительно. В набухшем состоянии объемная доля полимера внутри сетки мала, и роль объемных взаимодействий в системе также невелика. Набухший микрогель связывает малое количество ПАВ. Имеет место некоторое перераспределение противоионов сетки и ионов ПАВ в системе между микрогелем и внешним раствором; ионы этих двух типов ведут себя почти одинаково, $\beta \approx s$. Набухание геля вызвано и осмотическим давлением удерживаемых внутри него противоионов, и электростатическим отталкиванием не полностью нейтрализованных субцепей микрогеля. Данный режим набухания был подробно обсужден в предыдущей части 3.2. Основные закономерности поведения микрогеля при низких концентрациях ПАВ слабо зависят от гидрофобных взаимодействий между звеньями сетки и хвостами ПАВ.

Однако, гидрофобные взаимодействия играют определяющую роль в случае, когда микрогель находится в сколлапсированном состоянии. Действительно, в этом состоянии микрогель оказывается довольно плотным, объемная доля полимера в нем достигает 65%, и короткодействующие взаимодействия, обеспечивающие связывание микрогелем большого количества противоположно заряженных ПАВ, доминируют.

В рамках первого подхода, явно учитывающего формирование мицелл внутри микрогеля, предсказывается, что размеры микрогеля уменьшаются при добавлении ПАВ из-за потери ионами ПАВ трансляционной энтропии в результате формирования мицелл и падения осмотического давления. Вблизи полной электростатической нейтрализации микрогеля его степень набухания близка к степени набухания незаряженного аналога и определяется качеством растворителя для субцепей микрогеля. Представленные на Рисунке 3.3 результаты были получены при нулевом значении второго вириального коэффициента, $B = 0$, и соответствуют Θ-точке, т.е. конформации субцепей микрогеля в более плотном состоянии близки к конформациям гауссового клубка [51]. Учет гидрофобных взаимодействий в рамках второго подхода между хвостами ПАВ и звеньями сетки приводит к формированию намного

более плотного комплекса при высоком содержании ПАВ. В Θ-точке ($\chi_{ps} = 0.5$) степень набухания микрогеля в сколлапсированном состоянии падает приблизительно до $\alpha = 0.7$. Следует также отметить, что в сколлапсированном состоянии объемная доля компонентов низкой полярности, т.е. хвостов ПАВ и субцепей полимера, внутри микрогеля велика, и роль электростатических корреляционных эффектов, которыми мы пренебрегаем, возрастает. Поскольку эффекты корреляционного притяжения противоположных зарядов создают дополнительное отрицательное осмотическое давление, способствующее коллапсу микрогеля, их учет должен приводить к сдвигу точки коллапса в сторону меньших значений Z. Также следует ожидать, что учет уменьшения диэлектрической проницаемости среды микрогеля по мере роста объемной доли низкополярных компонентов в нем должен приводить к его дополнительной контракции [16, 17, 20].

Ожидаемо, что ухудшение качества растворителя для звеньев микрогеля, т.е. рост χ_{ps}, приводит к большему сжатию микрогеля: дополнительное притяжение между звеньями полимера способствуют реализации более плотных конформаций, и степень набухания α убывает с ростом χ_{ps}. Кроме того, переход между набухшим и сколлапсированным состояниями смещается к меньшим концентрациям ПАВ, Z (Рисунок 3.7а).

Влияние гидрофобных взаимодействий проявляется также в характере контракции геля. Короткодействующее притяжение между хвостами ПАВ и мономерными звеньями сетки приводит к тому, что вызванный добавлением ПАВ переход между набухшим и сколлапсированным состояниями геля становится более резким. Для одних и тех же значений параметров системы первый подход, явно учитывающий образование мицелл, может предсказывать непрерывную контракцию микрогеля, а в рамках второго подхода коллапс того же микрогеля может носить скачкообразный характер (сравните Рисунки 3.3 и 3.7). Это связано с кооперативным характером сорбции микрогелем ПАВ в рамках второй модели: чем больше ПАВ находится внутри микрогеля, тем более плотной и гидрофобной оказывается внутренняя среда микрогеля, что, в свою очередь, благоприятствует дальнейшему связыванию ПАВ вплоть до полной нейтрализации заряда микрогеля.

Поскольку такие экспериментальные техники, как измерение электрофоретической подвижности частиц и динамическое светорассеяние позволяют определять только некоторые усредненные по ансамблю параметры микрогелей, наблюдать скачкообразный характер коллапса довольно затруднительно. Усреднение по ансамблю сглаживает наблюдаемый переход, который, являясь фазовым переходом первого рода, может по данным указанных

выше экспериментальных методик детектироваться как переход непрерывный, т.е. переход второго рода [130].

Экспериментальные результаты изучения абсорбции ПАВ полиэлектролитами, содержащими гидрофобные полистирольные звенья, выявили непрерывный характер изотерм связывания ПАВ в случае линейных цепей, гелей и микрогелей [120, 124]. Несоответствие экспериментально наблюдавшегося (непрерывного) и предсказанного второй теоретической моделью (скачкообразного, см. Рисунок 3.7b) характеров перехода, вероятно, может быть вызвано тем, что теоретическая модель не учитывает формирования мицелл, тогда как оно должно способствовать плавному уменьшению объема микрогеля.

Недавно был предложен новый перспективный метод контроля размера полимерных микрогелей в растворе фоточувствительных ПАВ с помощью излучения [60]. Облучение раствора ультрафиолетом приводит к транс-цис изомеризации азобензольной группы, инкорпорированной в хвост ПАВ. Цис-форма является более гидрофильной, чем транс-форма такого светочувствительного ПАВ. Таким образом, свет позволяет настраивать гидрофобность ПАВ, которая влияет на сорбцию ПАВ микрогелем и равновесный размер последнего.

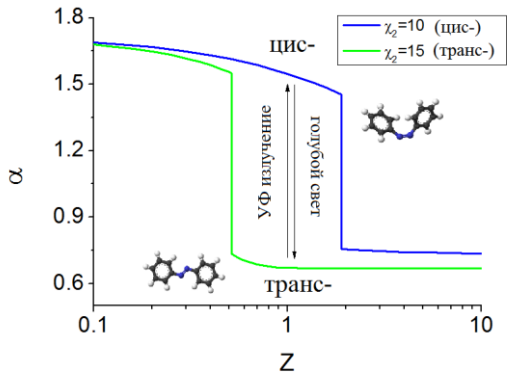

Рисунок 3.8. Зависимость степени набухания микрогеля α от зарядового отношения Z для ПАВ с разной гидрофобностью хвоста; значения $\chi_2 = 10$ и $\chi_2 = 15$ описывают цис-изомер и транс-изомер фоточувствительного ПАВ, соответственно.

Развитая нами теория позволяет объяснить и описать вызванные светом конформационные переходы в комплексе микрогелей с ПАВ. Поскольку в рамках второй модели гидрофобность хвоста ПАВ описывается параметром χ_2, поведение микрогелей в растворе ПАВ с разной гидрофобностью хвоста (в том числе цис- и транс-формы фоточувствительного ПАВ) может описываться кривыми, соответствующими разным значениям χ_2. На Рисунке 3.8 построены кривые набухания микрогеля для $\chi_2 = 10$ и $\chi_2 = 15$.

Убывание гидрофобности хвоста (т.е. уменьшение χ_2) приводит к сдвигу значения Z_{cr}, при котором происходит коллапс микрогеля, в большую сторону. Оказывается, что возникает некоторый диапазон значений Z, в котором микрогель крайне чувствителен к гидрофобности ПАВ. Изменяя значение параметра χ_2 (это соответствует переключению между цис- и транс-формами фоточувствительного ПАВ), можно вызвать переходы между набухшим и сколлапсированным состояниями микрогеля. Данные переходы обозначены на Рисунке 3.8 стрелками между зеленой и синей кривыми вблизи $Z = 1$.

Сдвиг точки коллапса микрогеля Z_{cr} при изменении гидрофобности ПАВ также может быть объяснен в рамках первой модели, предполагающей мицеллообразование внутри полимерной сетки (см. раздел 3.2). Однако, только учет гидрофобных взаимодействий между хвостами ПАВ и звеньями полимера предсказывает формирование более плотного комплекса в случае ПАВ большей гидрофобности, что в действительности наблюдалось экспериментально [58].

Итак, оба теоретических подхода предсказывают следующую последовательность процессов, происходящих в растворе, при добавлении в него ПАВ: коллапс или контракция микрогеля → выпадение микрогеля в осадок (при достижении нуля дзета-потенциала) → перезарядка микрогеля, сопровождающаяся восстановлением его дисперсионной стабильности. Эти результаты находятся в принципиальном соответствии с экспериментальными данными [54-61].

В представленном рассмотрении мы ограничились случаем бессолевого раствора, относительно низких концентраций ПАВ, $Z \leq Z_{cr}$, и микрогелей малого размера (см. уравнение (29)). Т, теорию наиболее корректно применять в случае частиц размером порядка 50-100 нм и ионной силы раствора, не превосходящей 0.1-0.3 mM.

Для того, чтобы качественно учесть эффекты электростатической экранировки при больших значениях Z и ненулевых концентрациях соли, электростатический вклад (27) в свободную энергию (25) можно модифицировать, заменив кулоновский потенциал на соответствующий экранированный: $1/r \rightarrow \exp(-r/r_D)/r$ [125]. Для бессолевого раствора мы использовали уравнение (28), определяющее радиус электростатической экранировки (дебаевский радиус) λ_D, и обнаружили, что введение такой поправки приводит к (i) небольшому сдвигу точки коллапса микрогеля в сторону больших значений Z и (ii) усилению абсорбции ПАВ перезаряженным микрогелем (Рисунок 3.9, вычисления в рамках второй модели). Можно ожидать сходного результата от добавления в раствор соли. Первый эффект аналогичен эффекту влияния соли на вызванный ПАВ коллапс макроскопических полиэлектролитных

гелей: чем выше концентрация соли, тем большее количество ПАВ требуется для перевода геля в сколлапсированное состояние [108, 131, 132]. Второй эффект следует отнести к уменьшению избыточной электростатической энергии перезаряженного микрогеля благодаря дебаевской экранировке. Кроме того, соль обычно ухудшает коллоидную стабильность заряженных частиц. Следовательно, расширение Z-диапазона потери микрогелем дисперсионной стабильности вблизи точки электронейтральности комплекса по мере роста концентрации соли также должно иметь место. Использованная модификация выражения для электростатической свободной энергии также может быть полезна при описании микрогелей больших размеров, хотя даже без нее теоретические результаты качественно согласуются с экспериментом.

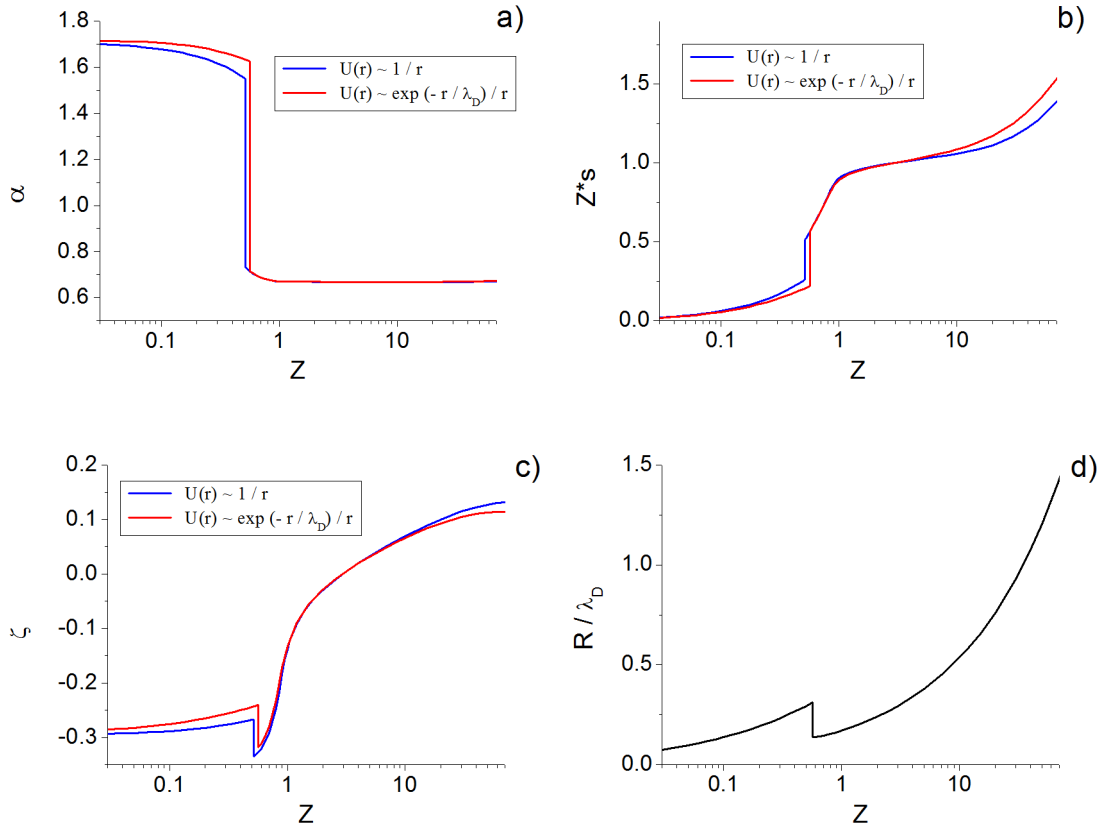

Рисунок 3.9. Степень набухания микрогеля α (a), отношение заряда связанных микрогелем ПАВ к заряду сетки Zs (b), дзета-потенциал микрогеля ζ (c) и отношение радиуса микрогеля к радиусу Дебая R/λ_D (d) как функции зарядового отношения Z. Синяя и красная кривые соответствуют обыкновенному кулоновскому $1/r$ и кулоновскому экранированному $\exp(-r/\lambda_D)/r$ потенциалам. Значения параметров те же самые, что на Рисунке 3.8, $\chi_2 = 15$.

3.2. Выводы к Главе 3

В данной главе диссертации была представлена теоретическая модель, направленная на описание и углубление понимания процессов, происходящих в растворе, содержащем полиэлектролитные микрогели и противоположно заряженное ПАВ. В рамках среднеполевого подхода внимание было сосредоточено на ряде физических эффектов, играющих важную роль в поведении данных систем, а именно, ионном обмене, мицеллообразовании внутри микрогеля и гидрофобных взаимодействиях ПАВ с сеткой. По результатам данной главы можно сделать следующие выводы:

- Абсорбция микрогелем ПАВ при низких концентрациях ПАВ происходит благодаря ионному обмену между противоионами сетки и ионами ПАВ. С ростом концентрации ПАВ движущей силой связывания микрогелем ПАВ становятся формирование мицелл внутри него и гидрофобные взаимодействия хвостов ПАВ с гидрофобными группами сетки.
- Рост концентрации ПАВ приводит к последовательным коллапсу/контракции микрогеля, его электростатической нейтрализации с выпадением комплекса в осадок, а затем его электростатической перезарядке и восстановлению дисперсионной стабильности микрогеля. Такая последовательность процессов наблюдалась в ряде экспериментальных работ [55, 57, 58, 60, 61].
- Выявлено влияние различных параметров системы на ее поведение, и теоретические результаты подтверждаются экспериментальными данными. В работе [60] обнаружено, что разбавление раствора микрогелей приводит к сдвигу областей коллапса микрогеля и его электростатической перезарядки в сторону большего полного количества ПАВ в системе. Другим подтверждением предложенной теории является экспериментально обнаруженное влияние длины углеводородного хвоста катионного ПАВ на набухание полианионного микрогеля: ПАВ с большей длиной хвоста вызывает коллапс и выпадение микрогелей в осадок при более низких концентрациях благодаря его более интенсивной адсорбции микрогелем [58, 61]. Наконец, теоретически предсказано влияние заряда ПАВ на процесс контракции микрогеля, который становится двухстадийным в случае мультивалентного ПАВ. Формирование мицелл внутри микрогеля начинается только на второй стадии, тогда как на первой уменьшение объема микрогеля обусловлено исключительно ионным обменом. Данный результат был экспериментально подтвержден в работе [126].

ВЫВОДЫ

1. Построена теория смешанного полиэлектролитно-иономерного поведения заряженных полимерных гелей с учетом ненулевого собственного объема противоионов. В рамках этой теории предсказан эффект существенно различного набухания гелей с разными типами противоионов, который обусловлен различной склонностью противоионов образовывать ионные пар и мультиплеты.

2. Развита теория набухания сильно заряженных полимерных гелей. Теоретически объяснена зависимость объема геля от степени его ионизации, демонстрирующая быстрый рост в области малых степеней ионизации и выходящая на насыщение при больших значениях доли заряженных групп; впервые получено количественное согласие с экспериментальными результатами. Показано, что в сильно набухшем полиэлектролитном геле значительная часть противоионов связана с зарядами на субцепях геля. Рассчитана проводимость заряженных гелей с разными типами противоионов в широком диапазоне степеней ионизации.

3. Построена теория взаимодействия полиэлектролитного микрогеля с противоположно заряженным ПАВ. Выявлено влияние концентраций микрогеля и ПАВ в растворе на набухание полиэлектролитного микрогеля и его дисперсионную стабильность. Исследованы эффекты длины гидрофобного хвоста и заряда ионов ПАВ на поведение микрогелей. В рамках предложенной теории объяснены вызываемые светом набухание и коллапс микрогеля в растворе фоточувствительного ПАВ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает глубокую признательность своему научному руководителю профессору Елене Юльевне Крамаренко за многие годы плодотворной совместной работы, уделенное время и внимание, готовность к сущностному и детальному обсуждению широкого круга научных вопросов, в том числе выходящих за рамки настоящей работы.

Автор признателен профессору Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Ольге Евгеньевне Филипповой, профессору Института физики и астрономии Университета Потсдама (Германия) Светлане Сантер и профессору Индийского Института научного образования и исследований (г. Калькутта, Индия) Приядарси Де за плодотворное сотрудничество, совместный анализ результатов, соотнесение теоретических и экспериментальных данных.

Автор благодарен аспиранту Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова Александру Полякову за неформальное обсуждение некоторых результатов, позволившее произвести их более полный анализ, заключающийся в сравнении процессов ионной ассоциации в полиэлектролитах и низкомолекулярных аналогах.

Автор благодарит заведующего кафедрой Физики полимеров и кристаллов Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова академика РАН, профессора Алексея Ремовича Хохлова и весь коллектив кафедры за прекрасную возможность обучаться на кафедре и выполнять на ней данную работу. Автор признателен профессору кафедры физики полимеров и кристаллов Игорю Ивановичу Потемкину, сотрудничество с которым было полезным для понимания некоторых аспектов теории полимерных систем.

Автор благодарен родным и близким, поддержавшим начинание, заключавшееся в выполнении и написании данной работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим противоионы, находящиеся внутри полимерной сетки, как идеальный газ. Поскольку в результате диссоциации ионогенных групп одной субцепи в сетке появляется Nfn подвижных низкомолекулярных противоионов, а объем сетки в расчете на субцепь оценивается как R^3, свободная энергия трансляционного движения противоионов записывается как

$$F_{tr} = Nfn \ln\left(\frac{Nfn}{R^3}\right) \tag{49}$$

Упругая энергия в расчете на одну субцепь сетки может быть записана либо в рамках приближения гауссовой упругости (F_{el}^G), либо с учетом конечной растяжимости субцепи в рамках модели Ланжевена (точнее, F_{el}^L является хорошей аналитической аппроксимацией свободной энергии субцепи для этой модели [17, 72]):

$$F_{el}^G = \frac{3R^2}{2Na^2} \tag{50}$$

$$F_{el}^L = N\left[\frac{R^2}{2N^2a^2} - \ln\left(1 - \left(\frac{R}{Na}\right)^2\right)\right] \tag{51}$$

Отметим, что при небольших деформациях, $R \ll Na$, выражение F_{el}^L для упругой свободной энергии в рамках модели Ланжевена может быть разложено в ряд, и результат этого разложения совпадет с гауссовой формой упругой энергии.

Минимизация свободной энергии сетки, включающей в себя трансляционную энтропию противоионов и упругость субцепей, может быть выполнена аналитически, и равновесные значения расстояний между концами субцепи в случае учета упругости по Гауссу (индекс «G») и по Ланжевену (индекс «L») имеет следующий вид:

$$\frac{R_G}{aN} = \sqrt{fn} \tag{52}$$

$$\frac{R_L}{aN} = \sqrt{\frac{3}{2}\left(1 + fn - \sqrt{1 + \frac{2}{3}fn + (fn)^2}\right)} \tag{53}$$

Степени набухания геля $V_{gel}/V_{dry} = R^3/Na^3$ как функции доли ионизованных звеньев сетки представлены на Рисунке П1. Если растворитель является Θ-растворителем для субцепей сетки, то расстояние между концами субцепи нейтрального геля равно $R_\Theta = a\sqrt{N}$. Полученные выше результаты для полиэлектролитного геля справедливы, когда набухание, вызванное осмотическим давлением противоионов, намного превосходит набухание под действием объемных взаимодействий, т.е. $R_{G,L} \gg R_\Theta$. Таким образом, формулы (52) и (53) справедливы, когда $Nfn \gtrsim 1$, т.е. для карбоцепного полимера ($n = 3$) с длиной субцепи в $N = 25$ статистических сегментов степень ионизации должна быть больше, чем два-три процента. Обе

модели дают кубическую зависимость объема геля от длины его субцепей, $V_{gel} \sim N^3$, и квадратичную зависимость для степени набухания геля, $V_{gel}/V_{dry} \sim N^2$.

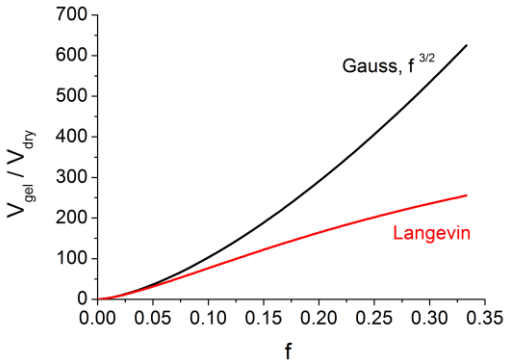

Рисунок П1. Сравнение моделей гауссовой (Gauss) и ланжевеновой (Langevin) упругости субцепей: объем геля как функция доли ионогенных групп сетки f при $N = 25$ и $n = 3$, для каждой из кривых упругая энергия записана в соответствующем виде.

При степенях ионизации $f > 1/n$ модель гауссовой упругости приводит к нефизичному результату, когда расстояние между концами субцепи превышает ее контурную длину, $R_G > aN$. Напротив, при $f = 1/n$ легко найти разумное значение вытяжки субцепи в рамках модели с учетом упругости по Ланжевену, $R_L/aN = 0.742$, тогда как $R_G/aN = 1$. Таким образом, модель гауссовой упругости переоценивает реальную вытяжку субцепи. Поскольку объем геля пропорционален кубу линейного размера субцепи, $V_{gel} \sim R^3$, легко видеть, что при степени ионизации $f = 1/n$ (один заряд на статистический сегмент) отношение между объемами гелей, предсказываемыми разными моделями, составляет $V_L/V_G = \left(R_L/R_g\right)^3 = 0.409$. Таким образом, для многих карбоцепных полимеров ($n = 3$) уже при степени ионизации $f = 1/n = 0.33$ модель гауссовой упругости приводит к переоценке реального объема геля почти в 2.5 раза по сравнению с моделью, использующей ланжевенову форму упругости. В сущности, последняя модель намного лучше согласуется как с реальными экспериментальными данными, так и с результатами компьютерного моделирования.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССРЕРТАЦИИ РАБОТ

1. Philippova, O. E.; Rumyantsev, A. M.; Kramarenko, E. Yu.; Khokhlov, A. R. New Type of Swelling Behavior upon Gel Ionization: Theory vs Experiment // Macromolecules, 2013, vol. 46, p. 9359.
2. Rumyantsev, A. M.; Santer, S.; Kramarenko, E. Yu. Theory of Collapse and Overcharging of a Polyelectrolyte Microgel Induced by an Oppositely Charged Surfactant // Macromolecules, 2014, vol. 47, p. 5388.
3. Rumyantsev, A. M.; Pan, A.; Roy, S. G.; De, P.; Kramarenko, E. Yu. Polyelectrolyte Gel Swelling and Conductivity vs Counterion Type, Cross-Linking Density and Solvent Polarity // Macromolecules, 2016, vol. 49, p. 6630.
4. Schimka, S.; Lomadze, N.; Rabe, M.; Kopyshev, A.; Lehmann, M.;von Klitzing, R.; Rumyantsev, A. M.; Kramarenko, E. Yu.; Santer S. Photosensitive microgels containing azobenzene surfactants of different charge // Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, vol. 19, p. 108.
5. Rumyantsev, A.; Gavrilov, A.; Chertovich, A.; Kramarenko, E. Ion Association in Polyelectrolyte Systems, 11-th International Symposium on Polyelectrolytes, 27-30 June 2016, Moscow, Russia, Book of Abstracts, p. 32.
6. Rumyantsev, A. M. Counterion Association Regimes, International Summer School, 11-th International Symposium on Polyelectrolytes, 23-25 June 2016, Moscow, Russia, Book of Abstracts, p. 17.
7. Румянцев, А. М.; Рудов, А. А.; Потемкин, И. И.; Крамаренко, Е. Ю. Теоретическое изучение влияния процессов ионной ассоциации на поведение полиэлектролитных систем, Конференция-конкурс научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров, 16 ноября 2015 г., Москва, Россия, Сборник тезисов, стр. 18.
8. Rumyantsev, A.M.; Gordievskaya, Yu. D.; Kramarenko, E. Yu. Polyelectrolyte vs Hydrophobic Effects in Microgel Conformational Behavior, Discussion Workshop on (bio)Macromolecular Ionic Systems, Krymlov, Czech Republic, 10-14 May 2015, Book of Abstracts p. 29.
9. Rumyantsev, A.M.; Kramarenko, E. Yu. Swelling Behavior and Colloidal Stability of Polyelectrolyte Microgels in the Solution of Oppositely Charged Surfactants, ISSP International Workshop “Polymer Networks Group Meeting and Gel Symposium 2014”, 10-14 November 2014, Tokyo, Japan, Boom of Abstracts , p. 63.

10. Rumyantsev, A. M.; Kramarenko, E. Yu. Collapse of Polyelectrolyte Microgel Induced by Oppositely Charges Surfactant, XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), Moscow, Russia, 13-18 July 2014, Book of Abstracts, p. 597.
11. Румянцев, А. М.; Крамаренко, Е. Ю. Теоретическое изучение взаимодействия полиэлектролитного микрогеля с противоположно заряженным ПАВ, Шестая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры-2014», Москва, Россия, 27-31 января 2014 г., Сборник тезисов, стр. 230.
12. Rumyantsev, A. M.; Kramarenko, E. Yu. The Influence of Counterion Own Volume on Polymer Gel Collapse, International Workshop “Theory and computer Simulation of Polymers: New Developments”, Moscow, Russia, 31 May – 6 June 2010, Book of Abstracts, p. 85.

ЛИТЕРАТУРА

(1) Manning, G. S. Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I. Colligative Properties/ G. S. Manning // Journal of Chemical Physics. – 1969. – V.51. – P.924–933.

(2) Manning, G. S. Polyelectrolytes/ G. S. Manning // Annual Review of Physical Chemistry. – 1972. – V.23. – P.117–140.

(3) Dobrynin, A. V. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces/ A. V. Dobrynin, M. Rubinstein // Progress in Polymer Science. – 2005. – V.30. – P.1049–1118.

(4) Trizac, E. Onsager-Manning-Oosawa Condensation Phenomenon and the effect of salt/ E. Trizac, G. Tellez // Physical Review Letters. – 2006. – V.96. – P.038302.

(5) Tanaka, T. Phase transitions in ionic gels/ T. Tanaka, D. Fillmore, S.-T. Sun, I. Nishio, G. Swislow, A. Shah // Physical Review Letters. – 1980. – V.45. – P.1636–1639.

(6) Khokhlov, A. R. Conformational transitions in polymer gels: theory and experiment/ A. R. Khokhlov, S. G. Starodubtzev, V. V. Vasilevskaya // Advances in Polymer Science. – 1993. – V.109. – P.123–171.

(7) Olvera de la Cruz, M. O. Precipitation of highly charged polyelectrolyte solutions in the presence of multivalent salt/ M. O. Olvera de la Cruz, L. Belloni, M. Delsanti, J. P. Dalbiez, O. Spalla, M. Drifford // Journal of Chemical Physics. – 1995. – V.103. – P.5781–5791.

(8) Molina, M. J. pH-dependence of the swelling capacity of poly (N-vinylimidazole) hydrogels/ M. J. Molina, M. R. Gómez-Antón, I. F. Pierola // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2002. – V.203. – P.2075–2082.

(9) Molina, M. J. Determination of the Parameters Controlling Swelling of Chemically Cross-Linked pH-Sensitive Poly(*N*-vinylimidazole) Hydrogels/ M. J. Molina, M. R. Gómez-Antón; I. F. Piérola // Journal of Chemical Physics. – 2007. – V.111. – P. 12066–12074.

(10) Deshkovski, A. Counterion Phase Transitions in Dilute Polyelectrolyte Solutions/ A. Deshkovski, S. P. Obukhov, M. Rubinstein // Physical Review Letters. – 2001. – V.86. – P.2341–2344.

(11) Zeldovich, K. B. Osmotically Active and Passive Counterions in Inhomogeneous Polymer Gels/ K. B. Zeldovich, A. R. Khokhlov // Macromolecules. – 1999 – V.32. – P.3488–3494.

(12) Khokhlov, A. R. Polyelectrolyte/ionomer behavior in polymer gel collapse/ A. R. Khokhlov, E. Yu. Kramarenko // Macromolecular Theory and Simulations. – 1994. – V.3. – P.45–59.

(13) Khokhlov, A. R. Weakly charged polyelectrolytes: collapse induced by extra ionization/ A. R. Khokhlov, E. Yu. Kramarenko // Macromolecules. – 1996. – V.29. – P.681–685.

(14) Philippova, O. E. Mixed polyelectrolyte/ionomer behavior of poly (methacrylic acid) gel upon titration/ O. E. Philippova, N. L. Sitnikova, G. B. Demidovich, A. R. Khokhlov // Macromolecules. – 1996 – V.29. – P.4642–4645.

(15) Hua, J. Theory of volume transition in polyelectrolyte gels with charge regularization/ J. Hua, M. K. Mitra, M. Muthukumar // Journal of Chemical Physics. – 2012. – V.136. – P.134901.

(16) Philippova, O. E. New Type of Swelling Behavior upon Gel Ionization: Theory vs Experiment/ O. E. Philippova, A. M. Rumyantsev, E. Yu. Kramarenko, A. R. Khokhlov // Macromolecules. – 2013. – V.46. – P.9359–9367.

(17) Jha, P. K. Understanding swollen–collapsed and re-entrant transitions in polyelectrolyte nanogels by a modified Donnan theory/ P. K. Jha, J. Zwanikken, M. Olvera de la Cruz // Soft Matter. – 2012. – V.8. – P.9519–9522.

(18) Kramarenko, E. Y. A three-state model for counterions in a dilute solution of weakly charged polyelectrolytes/ E. Y. Kramarenko, A. R. Khokhlov, K. Yoshikawa // Macromolecular Theory and Simulations. – 2000. – V.9. – P.249–256.

(19) Erel, I. Two Types of Block Copolymer Micelles with Ion-Containing Cores/ I. Erel, Z. Zhu, S. Sukhishvili, E. Patyukova, I. Potemkin, E. Kramarenko // Macromolecular Rapid Communications. – 2010. – V.31. – P.490–495.

(20) Rumyantsev, A. M. Effect of ion pair formation on the structure of polymer micelles with ionic amphiphilic coronae/ A. M. Rumyantsev, E. Yu. Kramarenko // Journal of Chemical Physics. – 2013. – V.138. – P.204904.

(21) Muthukumar, M. Theory of counter-ion condensation on flexible polyelectrolytes: Adsorption mechanism/ M. Muthukumar // Journal of Chemical Physics. – 2004. – V.120. – P.9343–9350.

(22) Kundagrami, A. Effective Charge and Coil−Globule Transition of a Polyelectrolyte Chain/ A. Kundagrami, M. Muthukumar // Macromolecules. – 2010. – V.43. – P.2574–2581.

(23) Kramarenko, E. Yu. The Influence of Ion Pair Formation on the Phase Behavior of Polyelectrolyte Solutions/ E. Yu. Kramarenko, I. Ya. Erukhimovich, A. R. Khokhlov // Macromolecular Theory and Simulations. – 2002. – V.11. – P.462–471.

(24) Kramarenko E. Yu. Spinodal stability of a salt polyelectrolyte solution: Effect of formation of ion pairs and multiplets/ E. Yu. Kramarenko, I. Ya. Erukhimovich, A. R. Khokhlov // Polymer Science Series A – 2004. – V.46. – P.974–984.

(25) Polotsky, A. A. Collapse-to-Swelling Transitions in pH- and Thermoresponsive Microgels in Aqueous Dispersions: The Thermodynamic Theory/ A. A. Polotsky, F. A. Plamper, O. V. Borisov // Macromolecules. – 2013. – V.46. – P.8702–8709.

(26) Sing, C. E. Effect of Ion–Ion Correlations on Polyelectrolyte Gel Collapse and Reentrant Swelling/ C. E. Sing, J. W. Zwanikken, M. Olvera de la Cruz // Macromolecules. – 2013. – V.46. – P.5053–5065.

(27) Starodoubtsev, S. G. Evidence for polyelectrolyte/ionomer behavior in the collapse of polycationic gels/ S. G. Starodoubtsev, A. R. Khokhlov, E. L. Sokolov, B. Chu // Macromolecules. – 1995. – V.28. – P.3930–3936.

(28) Smirnov, V. A. Multiplets in polymer gels. Rare earth metal ions luminescence study/ V. A. Smirnov, O. E. Philippova, G. A. Sukhadolski, A. R. Khokhlov // Macromolecules. – 1998. – V.31. – P.1162–1167.

(29) Smirnov, V. A. Use of Luminescence of Europium Ions for the Study of the Interaction of Polyelectrolyte Hydrogels with Multivalent Cations/ V. A. Smirnov, G. A. Sukhadolski, O. E. Philippova, A. R. Khokhlov // Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – V.103. – P.7621–7626.

(30) Philippova, O. E. Ion Aggregation in Polymer Gels/ O. E. Philippova, A. R. Khokhlov // Macromolecular Symposia. – 1999. – V.146. – P.207–213.

(31) Malikova, N. Aqueous solutions of ionenes: interactions and counterion specific effects as seen by neutron scattering/ N. Malikova, S. Čebašek, V. Glenisson, D. Bhowmik, G. Carrot, V. Vlachy // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012. – V.14. – P.12898–12904.

(32) Malikova, N. On the crossroads of current polyelectrolyte theory and counterion-specific effects/ N. Malikova, A.-L. Rollet, S. Čebašek, M. Tomšič, V. Vlachy // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V.17. – P.5650–5658.

(33) Kawaguchi, D. Swelling Behavior of Partially Quaternized Poly(4-vinylpyridine) Gels in Water/Organic Solvent Mixtures/ Kawaguchi, D.; Satoh, M. // Macromolecules. – 1999. – V.32. – P.7828–7835.

(34) Yasumoto, N. Ion-specific swelling behaviors of partially quaternized poly(4-vinyl pyridine) gel/ N. Yasumoto, N. Kasahara, A. Sakaki, M. Satoh // Colloid and Polymer Science. – 2006. – V.284. – P.900–908.

(35) Nishiyama, Y. Solvent- and Counterion-Specific Swelling Behavior of Poly(acrylic acid) Gels/ Y. Nishiyama, M. Satoh // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2000. – V.38. – P.2791–2800.

(36) Fukunaga, Y. Specific swelling behaviors of alkali-metal poly(styrene sulfonate) gels in aqueous solvent mixtures/ Y. Fukunaga, M. Hayashi, M.Satoh // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2007. – V.45. – P.1166–1175.

(37) Hayashi, M. Counterion mixing effects on the conformational transitions of polyelectrolytes. I. Volume phase transition and coil-globule transition of alkali metal poly(acrylate)s/ M. Hayashi, M. Wakagawa, T. Minato, Y. Nishiyama, S. Kuroki, M. Satoh // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2009. – V.47. – P.2122–2131.

(38) Wakagawa, M. Counterion mixing effects on the conformational transitions of polyelectrolytes. II. Counterion binding as measured by NMR spectroscopy of alkali metal poly(acrylate)s/ M. Wakagawa, M. Hayashi, S. Kuroki, M. Satoh // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2009. – V.47. – P.2132–2139.

(39) Mori, H. Counterion mixing effects on conformational transitions of polyelectrolytes 3: coil-globule transition of alkali metal and tetraalkyl ammonium polysulfonates/ H. Mori, M. Wakagawa, S. Kuroki, M. Satoh // Colloid and Polymer Science. – 2014. – V.293. – P.1023–1033.

(40) Gavrilov, A. A. Conformational Behavior of a Single Polyelectrolyte Chain with Bulky Counterions/ A. A. Gavrilov, A. V. Chertovich, E. Yu. Kramarenko // Macromolecules. – 2016. – V.49. – P.1103–1110.

(41) Qu, L.-J. Volume phase transition of polyelectrolyte gels: Effects of ionic size/ L.-J. Qu, X. Zhang, J. Tang, L. Li, D. Yan // Journal of Chemical Physics. – 2014. – V.141. – P.104905.

(42) Bodrova, A. S. Influence of the counterion size on swelling and collapse of polyelectrolyte gel/ A. S. Bodrova, I. I. Potemkin // Polymer Science Series A – 2007. – V.49. – P.737–744.

(43) Kramarenko, E. Yu. Polyelectrolyte networks as highly sensitive polymers/ E. Yu. Kramarenko, O. E. Philippova, A. R. Khokhlov // Polymer Science Series C – 2006. – V.48 – P.1–20.

(44) Tanaka, T. Kinetics of swelling of gels/ T. Tanaka, D. J. Fillmore // Journal of Chemical Physics. – 1979. – V.70. – P.1214–1218.

(45) Pich, A. Microgel by Precipitation Polymerization: Synthesis, Characterization, and Functionalization/ A. Pich, W. Richtering // Advances in Polymer Science – 2011. – V.234. – P.1-37.

(46) Thorne, J. B. Microgel applications and commercial considerations/ J. B. Thorne, G. J. Vine, M. J. Snowden // Colloid and Polymer Science. – 2011. – V.289. – P.625–646.

(47) Richtering, W. The special behaviours of responsive core-shell nanogels/ W. Richtering, A. Pich // Soft Matter. – 2012. – V.8. – P.11423–11430.

(48) Рябина, В. Р. Взаимодействие полиэлектролитных сеток с противоположно заряженными мицеллообразующими поверхностно-активными веществами/ В. Р. Рябина, С. Г. Стародубцев, А. Р. Хохлов // Высокомолекулярные Соединения. Серия А. – 1990. – V.32. – P.969–974.

(49) Стародубцев С. Г. Влияние топологического строения полиэлектролитных сеток на их взаимодействие с противоположно-заряженными мицеллообразующими поверхностно-активными веществами/ С. Г. Стародубцев // Высокомолекулярные Соединения. Серия А. – 1990. – V.32. – P.925–930.

(50) Василевская В. В. Теория коллапса полиэлектролитных сеток в растворе ионогенных поверхностно-активных веществ/ В. В. Василевская, Е. Ю. Крамаренко, А. Р. Хохлов // Высокомолекулярные Соединения. Серия А. – 1991. – V.33. – P.1062–1069.

(51) Khokhlov, A. R. Collapse of polyelectrolyte networks induced by their interaction with an oppositely charged surfactant. Theory/ A. R. Khokhlov, E. Y. Kramarenko, E. E. Makhaeva, S. G. Starodubtzev // Macromolecular Theory and Simulations. – 1992. – V.1. – P.105–118.

(52) Khokhlov, A. R. Collapse of polyelectrolyte networks induced by their interaction with an oppositely charged surfactant/ A. R. Khokhlov, E. Y. Kramarenko, E. E. Makhaeva, S. G. Starodubtzev // Macromolecules. – 1992. – V.25. – P.4779–4783.

(53) Kramarenko, E. Y. Collapse of Polyelectrolyte Macromolecules Revisited/ E. Y. Kramarenko, A. R. Khokhlov, K. Yoshikawa // Macromolecules. – 1997. – V.30. – P.3383–3388.

(54) Bradley, M. Uptake and Release of Anionic Surfactant into and from Cationic Core−Shell Microgel Particles/ M. Bradley, B. Vincent, G. Burnett // Langmuir. – 2007. – V.23. – P.9237–9241.

(55) Bradley, M. Poly(vinylpyridine) Core/Poly(*N*-isopropylacrylamide) Shell Microgel Particles: Their Characterization and the Uptake and Release of an Anionic Surfactant/ M. Bradley, B. Vincent // Langmuir. – 2008. – V.24. – P.2421–2425.

(56) Bradley, M. The Uptake and Release of Cationic Surfactant from Polyampholyte Microgel Particles in Dispersion and as an Adsorbed Monolayer/ Bradley, M.; Liu, D.; Keddie, J.L.; Vincent, B.; Burnett G. // Langmuir. – 2009. – V.25. – P.9677–9683.

(57) Bradley, M. Photoresponsive Surfactants in Microgel Dispersions/ M. Bradley, B. Vincent, N. Warren, J. Eastoe, A. Vesperinas // Langmuir. – 2006. – V.22. – P.101–105.

(58) Fan, K. Effect of Chain Length on the Interaction between Modified Organic Salts Containing Hydrocarbon Chains and Poly(*N* -isopropylacrylamide-*co*-acrylic acid) Microgel Particles/ K. Fan, M. Bradley, B. Vincent, C. F. J. Faul // Langmuir. – 2011. – V.27. – P.4362–4370.

(59) Fan, K. The Interaction between Multi-Charge Organic Salts and Poly(vinylpyridine) Microgel Particles/ K. Fan, M. Bradley, B. Vincent // Colloid and Polymer Science. – 2010. – V.344. – P.112–116.

(60) Zakrevskyy, Y. Light-Controlled Reversible Manipulation of Microgel Particle Size Using Azobenzene-Containing Surfactant/ Y. Zakrevskyy, M. Richter, S. Zakrevska, N. Lomadze, R. von Klitzing, S. Santer // Advanced Functional Materials. – 2012. – V.22. – P.5000–5009.

(61) Fan, K. Photo-Responsive Properties of Poly(NIPAM-*co*-AAc) Microgel Particles with Absorbed, Hydrophobically Modified Organic Salts/ K. Fan, M. Bradley, B. Vincent // Colloid and Polymer Science. – 2012. – V.368. – P.287–291.

(62) Zakrevskyy, Y. Photosensitive surfactants: Micellization and interaction with DNA/ Y. Zakrevskyy, J. Roxlau, G. Brezesinski, N. Lomadze, S. Santer // Journal of Chemical Physics. – 2014. – V.140. – P.44906.

(63) Zakrevskyy, Y. Interaction of photosensitive surfactant with DNA and poly acrylic acid/ Y. Zakrevskyy, P. Cywinski, M. Cywinska, J. Paasche, N. Lomadze, O. Reich, H.-G. Löhmannsröben, S. Santer // Journal of Chemical Physics. – 2014. – V.140. – P.44907.

(64) Гросберг, А. Ю. Статистическая физика макромолекул/ А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов – М.: Наука, 1989 – 344 с.

(65) Flory, P. J. Principles of Polymer Chemistry/ P. J. Flory. – Cornell University Press: Ithaca, New York, 1953 – 470 p.

(66) de Gennes, P. G. Scaling Concepts in Polymer Physics/ P. J. de Gennes – Cornell University Press: Ithaca, New York, 1979 – 454 p.

(67) Ситникова, Н. Л. Зависимость диэлектрических свойств гелей полиметакриловой кислоты в малополярных средах от степени ионизации/ Н. Л. Ситникова, И. А. Малышкина, Н. Д. Гаврилова, О. Е. Филиппова, А. Р. Хохлов // Вестник Московского Университета. Серия 3. Физика и Астрономия. – 1998. – V.2. – P.38–43.

(68) Фролов, В. И. Динамика ионной атмосферы гелей полиметакрилата натрия в метаноле в радиочастотном диапазоне/ В. И. Фролов, Т. П. Степанова, Т. И. Борисова, О. Е. Филиппова, А. Р. Хохлов // Высокомолекулярные Соединения. Серия А. – 2002. – V.44. – P.597–604.

(69) Volkov, E. V. Dual polyelectrolyte-ionomer behavior of poly (acrylic acid) in methanol: 1. Salt-free solutions/ E. V. Volkov, O. E. Filippova, A. R. Khokhlov // Colloid Journal. – 2004. – V.66. – P.663–668.

(70) Volkov, E. V. Dual polyelectrolyte-ionomer behavior of poly (acrylic acid) in methanol: 2. Salt solutions/ E. V. Volkov, O. E. Filippova, A. R. Khokhlov // Colloid Journal. – 2004. – V.66. – P.669–672.

(71) Gunter, P. NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry, 2nd Edition/ P. Gunter – Wiley: Chichester, U.K., 1995 – 602 p.

(72) Wu, K.-A. Pattern Selection in Polyelectrolyte Gels by Nonlinear Elasticity/ K.-A. Wu, P. J. Jha, M. Olvera de la Cruz // Macromolecules. – 2012. – V.45. – P.6652–6657.

(73) Rumyantsev, A. M. Communication: Intraparticle segregation of structurally homogeneous polyelectrolyte microgels caused by long-range Coulomb repulsion/ A. M. Rumyantsev, A. A. Rudov, I. I. Potemkin // Journal of Chemical Physics. – 2015. – V.142. – P.171105.

(74) Košovan, P. Modeling of Polyelectrolyte Gels in Equilibrium with Salt Solutions/ P. Košovan, T. Richter, C. Holm // Macromolecules. – 2015. – V.48. – P.7698–7708.

(75) Oosawa, F. Polyelectrolytes/ F. Oosawa – Dekker, New York, 1971 – 187 p.

(76) Limberger, R. E. Microphase separation in solutions of associating polyelectrolytes: Strong segregation approximation/ R.E. Limberger, I. I. Potemkin, A. R. Khokhlov // Journal of Chemical Physics. – 2003. – V.119. – P.12023–12028.

(77) Rumyantsev, A. M. Polyelectrolyte Gel Swelling and Conductivity vs Counterion Type, Cross-Linking Density, and Solvent Polarity/ A. M. Rumyantsev, A. Pan, S. G. Roy, P. De, E. Yu. Kramarenko // Macromolecules. – 2016. – V.49. – P.6630–6643.

(78) Raspaud, E. Precipitation of DNA by polyamines: a polyelectrolyte behavior/ E. Raspaud, M. Olvera De La Cruz, J.-L. Sikorav, F. Livolant // Biophysical Journal. – 1998. – V.74. – P.381–393.

(79) Hsiao, P.-Y. Salt-Induced Collapse and Reexpansion of Highly Charged Flexible Polyelectrolytes/ P.-Y. Hsiao, E. Luijten // Physical Review Letters. – 2006. – V.97. – P.148301.

(80) Winkler, R. G. Collapse of polyelectrolyte macromolecules by counterion condensation and ion pair formation: a molecular dynamics simulation study/ R. G. Winkler, M. Gold, P. Reineker // Physical Review Letters. – 1998. – V.80. – P.3731-3734.

(81) Cherstvy, A. G. Collapse of Highly Charged Polyelectrolytes Triggered by Attractive Dipole−Dipole and Correlation-Induced Electrostatic Interactions/ A..G. Cherstvy // Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – V.114. – P.5241–5249.

(82) Boryu, V. Y. A statistical theory of weakly charged polyelectrolytes: fluctuations, equation of state and microphase separation/ V. Y. Boryu, I. Ya. Erukhimovich // Macromolecules. – 1988. – V.21. – P.3240–3249.

(83) Moncho-Jordá, A. Swelling of ionic microgel particles in the presence of excluded-volume interactions: a density functional approach/ A. Moncho-Jordá, J. Dzubiella // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – V.18. – P.5372–5385.

(84) Qu, D. Effect of Polymer Charge and Geometrical Confinement on Ion Distribution and the Structuring in Semidilute Polyelectrolyte Solutions: Comparison between AFM and SAXS/ D. Qu, J. S. Pedersen, S. Garnier, A. Laschewsky, H. Möhwald, R. von Klitzing // Macromolecules. – 2006. – V.39. – P.7364–7371.

(85) Klooster, N. T. Solvent effects in polyelectrolyte solutions. 2. Osmotic, elastic light scattering, and conductometric measurements on (partially) neutralized poly (acrylic acid) in methanol/ N. T. Klooster, F. Van der Touw, M. Mandel // Macromolecules. – 1984. – V.17. – P.2078–2086.

(86) Tong, Z. Dual behavior of polyelectrolyte and ionomer for an ionizable polymer containing sulfonate groups in DMSO/THF mixtures/ Z. Tong, B. R. Gao // Polymer. – 2001. – V.42. – P.143–149.

(87) Colby, R. H. Polyelectrolyte conductivity/ R. H. Colby, D. C. Boris, W. E. Krause, J. S. Tan // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1997. – V.35. – P.2951–2960.

(88) Bordi, F. Electrical conductivity of dilute and semidulute aqueous polyelectrolyte solutions. A scaling theory approach/ F. Bordi, C. Cametti, A. Motta, G. Paradossi // Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – V.103. – P.5092–5099.

(89) Bordi, F. Electrical conductivity of aqueous polyelectrolyte solutions in the presence of counterion condensation/ Bordi, F.; Cametti, C.; Gili, T. // Physical Review E. – 2002. – V.66. – P.021803.

(90) Hyk, W. Studies of transport phenomena and electrostatic interactions in polyacrylate gels/ W. Hyk, M. Ciszkowska // Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – V.103. – P.6466–6474.

(91) Hyk, W. Diffusion of Uncharged Probe Reveals Structural Changes in Polyacids Initiated by Their Neutralization: Poly(Acrylic Acids)/ W. Hyk, M. Masiak, Z. Stojek, M. Ciszkowska // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V.109. – P.4425–4430.

(92) Masiak, M. Structural Changes of Polyacids Initiated by Their Neutralization with Various Alkali Metal Hydroxides. Diffusion Studies in Poly(acrylic acid)s/ M. Masiak, W. Hyk, Z. Stojek, M. Ciszkowska // Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – V.111. – P.11194–11200.

(93) Gong, J. P. Electrical conductance of polyelectrolyte gels/ J. P. Gong, N. Komatsu, T. Nitta, Y. Osada // Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – V.101. – P.740–745.

(94) Travas-Sejdic, J. Ion conductivity of novel polyelectrolyte gels for secondary lithium-ion polymer batteries/ J. Travas-Sejdic, R. Steiner, J. Desilvestro, P. Pickering // Electrochimica Acta. – 2001. – V.46. – P.1461–1466.

(95) Forsyth, M. Enhancement of ion dissociation in polyelectrolyte gels/ M. Forsyth, J. Sun, F. Zhou, D. MacFarlane // Electrochimica Acta. – 2003. – V.48. – P.2129–2136.

(96) Ogihara, W. Ionic conductivity of polymer gels deriving from alkali metal ionic liquids and negatively charged polyelectrolytes/ W. Ogihara, J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Yoshizawa, H. Ohno // Electrochimica Acta. – 2004. – V.49. – P.1797–1801.

(97) Siddhanta, S. K. Conducting polymer gel: formation of a novel semi-IPN from polyaniline and crosslinked poly(2-acrylamido-2-methyl propanesulphonicacid)/ S. K. Siddhanta, R. Gangopadhyay // Polymer. – 2005. – V.46. – P.2993–3000.

(98) Bhat, V. S. Ionic Conductivity in Binary Solvent Mixtures. 5. Behavior of Selected 1:1 Electrolytes in Ethylene Carbonate + Water at 25 °C/ V. S. Bhat, A. K. Srivastava // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2001. – V.46. – P.1215–1221.

(99) Harriss, M. G. The trifluoroacetic acid solvent system. Part I. Bases/ M. G. Harriss, J. B. Milne // Canadian Journal of Chemistry. – 1971. – V.49. – P.1888-1894.

(100) Longo, G. S. Molecular Theory of Weak Polyelectrolyte Gels: The Role of pH and Salt Concentration/ G. S. Longo, M. Olvera de la Cruz, I. Szleifer // Macromolecules. – 2011. – V.44. – P.147–158.

(101) Kabanov, V. Multilayer Thin Films; Decher, G., Schlenoff, J. B., Eds./ V. Kabanov, G. S. Longo – Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003, – P.47-86.

(102) Filippova, O. E. Interaction of the Low Cross-linked Gel of Diallyldimethylammonium Bromide with Sodium Dodecylsulfate/ O. E. Filippova, E. E. Makhaeva, S. G. Starodubtsev // Polymer Science. – 1992. – V.34. – P.602−606.

(103) Khandurina, Y. V. Interaction of net polyelectrolytes with oppositely charged surfactants/ Y. V. Khandurina, V. B. Rogacheva, A. B. Zezin, V. A. Kabanov // Polymer Science. – 1994. – V.36. – P.229−234.

(104) Hansson, P. Surfactant-polymer interactions/ P. Hansson, B. Lindman // Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 1996. – V.1. – P.604−613.

(105) Hansson, P. Phase separation in polyelectrolyte gels interacting with surfactants of opposite charge/ P. Hansson, S. Schneider, B. Lindman // Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – V.106. – P.9777−9793.

(106) Hansson, P. Surfactant Self-Assembly in Oppositely Charged Polymer Networks. Theory/ Hansson, P. // Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – V.113. – P.12903−12915.

(107) Hansson, P. Interaction between polyelectrolyte gels and surfactants of opposite charge/ Hansson, P. // Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 2006. – V.11. – P.351−362.

(108) Tararyshkin, D. Two-phase structure of polyelectrolyte gel/surfactant complexes/ D. Tararyshkin, E. Kramarenko, A. Khokhlov // Journal of Chemical Physics. – 2007. – V.126. – P.164905.

(109) Wolterink, J. K. Screening in solutions of star-branched polyelectrolytes/ J. K. Wolterink, F. A. M. Leermakers, G. J. Fleer, L. K. Koopal, E. B. Zhulina, O. V. Borisov // Macromolecules. – 1999. – V.32. – P.2365−2377.

(110) Leermakers, F. A. M. Counterion Localization in Solutions of Starlike Polyelectrolytes and Colloidal Polyelectrolyte Brushes: A Self-Consistent Field Theory/ F. A. M. Leermakers, M. Ballauff, O. V. Borisov // Langmuir. – 2008. – V.24. – P.10026−10034.

(111) Okuzaki, H. Ordered-Aggregate Formation by Surfactant-Charged Gel Interaction/ H. Okuzaki, Y. Osada // Macromolecules. – 1995. – V.28. – P.380−382.

(112) Chu, B. Interaction of Slightly Cross-Linked Gels of Poly(diallyldimethylammonium chloride) with Surfactants/ B. Chu, F. Yeh, E. L. Sokolov, S. G. Starodoubtsev, A. R. Khokhlov // Macromolecules. – 1995. – V.28. – P.8447−8449.

(113) Kabanov, V. A. Absorption of ionic amphiphils by oppositely charged polyelectrolyte gels/ V. A. Kabanov, A. B. Zezin, V. B. Rogacheva, Y. V. Khandurina, O. A. Novoskoltseva // Macromolecular Symposia. – 1998. – V.126. – P.79−94.

(114) Sasaki, S. Order−Disorder Phase Transition of Polyelectrolyte Gel−Surfactant Complexes/ Sasaki, S.; Koga, S. // Macromolecules. – 2004. – V.37. – P.3809−3814.

(115) Sasaki, S. Nanostructures of polyelectrolyte gel-surfactant complexes in uniaxially stretched networks/ S. Sasaki, S. Koga, M. Sugiyama, M. Annaka // Physical Review E. – 2003. – V.68. – P.021504.

(116) Borisov, O. V. Polysoaps within the *p*-Cluster Model: Solutions and Brushes/ O. V. Borisov, A. Halperin // Macromolecules. – 1999. – V.32. – P.5097−5105.

(117) Kudlay, A. Phase Behavior of Solutions of Polymers with Multiply Aggregating Groups/ A. Kudlay, I. Erukhimovich // Macromolecular Theory and Simulations. – 2001. – V.10. – P.542-552.

(118) Hansson, P. Self-Assembly of Ionic Surfactant in Cross-Linked Polyelectrolyte Gel of Opposite Charge. A Physical Model for Highly Charged Systems/ P. Hansson // Langmuir. – 1998. – V.14. – P.2269−2277.

(119) Mateescu, E. M. Overcharging of a spherical macroion by an oppositely charged polyelectrolyte/ E. M. Mateescu, C. Jeppesen, P. Pincus // Europhysics Letters. – 1999. – V.46. – P.493−498.

(120) Andersson, M. Single Microgel Particle Studies Demonstrate the Influence of Hydrophobic Interactions between Charged Micelles and Oppositely Charged Polyions/ M. Andersson, P. J. Rasmark, C. Elvingson, P. Hansson // Langmuir. – 2005. – V.21. – P.3773−3781.

(121) Hansson, P. Surfactant Self-Assembly in Polyelectrolyte Gels: Aggregation Numbers and Their Relation to the Gel Collapse and the Appearance of Ordered Structures in the NaPA/C_{12}TAB System/ Hansson, P. // Langmuir. – 1998. – V.14. – P.4059−4064.

(122) Anachkov, S. E. Determination of the Aggregation Number and Charge of Ionic Surfactant Micelles from the Stepwise Thinning of Foam Films/ S. E. Anachkov, K. D. Danov, E. S. Basheva, P. A. Kralchevsky, K. P. Ananthapadmanabhan // Advances in Colloid and Interface Science. – 2012. – V.183-184. – P.55−67.

(123) Nilsson, P. Deswelling kinetics of polyacrylate gels in solutions of cetyltrimethylammonium bromide/ P. Nilsson, P. Hansson // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V.109. – P.23843−23856.

(124) Kim, B. Molecular and supramolecular structures of complexes formed by polyelectrolyte-surfactant interactions: effects of charge density and compositions/ B. Kim, M. Ishizawa, J. Gong, Y. Osada // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1999. – V.37. – P.635−644.

(125) Vasilevskaya, V. V. Single polyelectrolyte macromolecule in the salt solution: Effect of escaped counter ions/ V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov, K. Yoshikawa // Macromolecular Theory and Simulations. – 2000. – V.9. – P.600−607.

(126) Schimka S. Photosensitive microgels containing azobenzene surfactants of different charges/ S. Schimka, N. Lomadze, M. Rabe, A. Kopyshev, M. Lehmann, R. von Klitzing, A. M. Rumyantsev, E. Yu. Kramarenko, S. Santer // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – V.19. – P.108−117.

(127) Okuzaki, H. Effect of hydrophobic interaction on the cooperative binding of a surfactant to a polymer network/ H. Okuzaki, Y. Osada // Macromolecules. – 1994. – V.27. – P.502−506.

(128) Borsos, A. Interaction of Cetyl-trimethylammonium Bromide with Swollen and Collapsed Poly(*N*-isopropylacrylamide) Nanogel Particles/ A. Borsos, T. Gilanyi // Langmuir. – 2011. – V.27. – P.3461−3467.

(129) Gao, Yi. Interaction between Surfactant and Poly(*N*-vinylcaprolactam) Microgels/ Yi. Gao, S. C. F. Au-Yeung, C. Wu // Macromolecules. – 1999. – V.32. – P.3674−3677.

(130) Yoshikawa, K. Large Discrete Transition in a Single DNA Molecule Appears Continuous in the Ensemble/ K. Yoshikawa, M. Takahashi, V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov // Physical Review Letters. – 1996. – V.76. – P.3029−3031.

(131) Sasaki, S. Effects of salt concentration and degree of ionization on the hydrophobic counterion binding to ionic gel and the contraction of the gel volume/ S. Sasaki, D. Fujimoto, H. Maeda // Polymer Gels and Networks. – 1996. – V.3. – P.145−158.

(132) Sasaki, S. Salt effects on the volume phase transition of ionic gel induced by hydrophobiccounterion binding/ S. Sasaki, S. Koga, R. Imabayashi, H. Maeda // Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – V.105. – P.5852−5855.