

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва

2017

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета
Московского Государственного Университета имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук, профессор

Крамаренко Елена Юльевна

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Института
высокомолекулярных соединений РАН

Бирштейн Татьяна Максимовна

Доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор Химического факультета МГУ
им. М.В. Ломоносова

Ярославов Александр Анатольевич

Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Субботин Андрей Валентинович

Защита состоится 8 июня 2017 г в 15 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета
МГУ.01.01 при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу:
119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 2, Физический факультет МГУ, южная
физическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Отделе диссертаций Научной библиотеки МГУ имени
М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27).

Автореферат разослан _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, высвобождающиеся 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. Благоприятствующими ей факторами являются низкая диэлектрическая проницаемость растворителя и высокая степень заряженности субцепей сетки. Снижение полярности среды, в которой набухает полиэлектролит, приводит к усилению кулоновского притяжения противоположных зарядов. 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 поверхностно-активного вещества (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. Полученные в работе результаты открывают возможность дополнительного контроля конформационного поведения полимерных сеток.

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.

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 необходимых 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.

Личный вклад автора

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

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 автореферата диссертации.

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.

Во введении обоснована актуальность темы работы, определена цель работы и сформулированы решаемые в работе задачи, показана научная новизна и практическая значимость работы, указаны использованные методы исследования, сформулированы выносимые на защиту положения, обоснована достоверность полученных результатов, описана структура диссертации.

В первой главе приведен литературный обзор современного состояния проблем, рассматриваемых в диссертации. Глава состоит из двух частей.

В первой части представлены основные теоретические подходы, направленные на описание набухания полиэлектролитных гелей и процессов ионной ассоциации в них, а также изложены данные соответствующих экспериментальных исследований. Указаны основные особенности процессов ионной диссоциации/ассоциации в полиэлектролитных системах по сравнению с низкомолекулярными электролитами.

Вторая часть посвящена проблеме взаимодействия полиэлектролитных микрогелей с противоположно заряженным ПАВ, рассматриваются экспериментальные исследования данных систем, в том числе те, в которых контролировались геометрические размеры микрогелей в

растворах фоточувствительных ПАВ. Приводятся основные теоретические подходы, описывающие взаимодействие ионного ПАВ с противоположно заряженной макроскопической полиэлектролитной сеткой.

В следующих далее главах изложены оригинальные результаты диссертации.

Вторая глава посвящена теоретическому описанию набухания полиэлектролитных гелей и процессов ионной ассоциации в них. Полученные теоретические результаты сравниваются с данными экспериментальных исследований. Глава состоит из двух частей.

В первой части, состоящей из пяти параграфов, рассматривается смешанное полиэлектролитно-иономерное поведение гелей.

В первом параграфе описывается эксперимент, проведенный профессором кафедры физики полимеров и кристаллов Физического факультета МГУ О. Е. Филипповой, на объяснение результатов которого была направлена развитая автором теория. В эксперименте проводили титрование гелей полиакриловой и полиметакриловой кислот с помощью различных оснований, что позволило получить ряд полиэлектролитных гелей, снабженных разными противоионами, см. Рисунок 1. После этого изучалось набухание полученных гелей в метаноле. 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).

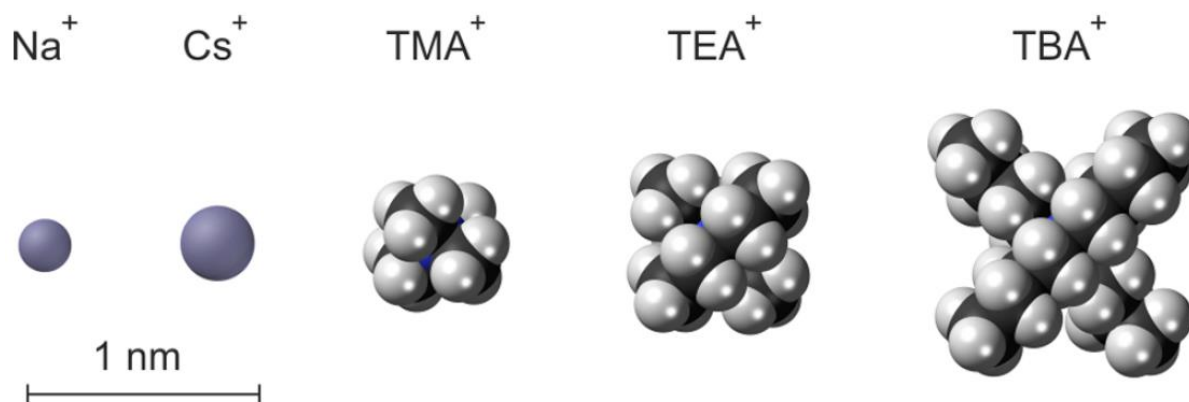


Рисунок 1. Схематичное представление противоионов (слева направо: натрия, цезия, тетраметил-, тетраэтил- и тетрабутиламмония), использовавшихся в экспериментальном исследовании [A1], и их геометрических размеров.

Во втором параграфе представлена теоретическая модель, направленная на описание влияния типа противоиона на характер набухания геля и позволяющая описывать гель как в набухом состоянии (полиэлектролитный режим), так и в плотном суперсколлапсированном (иономерный режим). Для теоретического описания поведения геля вводилась линейная степень его набухания $\alpha = (V/V_0)^{1/3}$. Здесь V является объемом равновесно набухшего геля, а

V_0 – его объем в состоянии начала отсчета, когда субцепи имеют гауссовы конформации. Полная свободная энергия геля включает в себя слагаемые, ответственные за (i) упругое растяжение (сжатие) субцепей геля при его набухании (коллапсе), (ii) трансляционную энтропию подвижных противоионов, (iii) процессы формирования ионных пар и мультиплетов внутри геля, и, наконец, (iv) объемные взаимодействия в системе.

Процессы ионной ассоциации в системе описывались как химические равновесия, так что доли противоионов в составе ионных пар, p , и мультиплетов, q , определялись из законов действующих масс:

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

Здесь Φ является объемной долей полимера внутри геля, а f – доля ионогенных групп в сетке, которая возрастает по мере титрования геля в эксперименте. В константы ионной ассоциации $k_p = \exp(e^2/\varepsilon(\Phi)bk_B T)$ и $k_m = mk_p$ явным образом были включены зависимость выгодности формирования ионной пары и мультиплета как от диэлектрической проницаемости среды, $\varepsilon(\Phi)$, так и от размера противоиона, b . Чем меньше значение b , тем компактнее противоион и образуемая им ионная пара, потому тем сильнее он способен связываться с зарядом на цепи. Для функции $\varepsilon(\Phi)$ была принята линейная аппроксимация, $\varepsilon = \varepsilon_0(1 - \Phi \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon_p)/\varepsilon_0)$, где ε_0 и ε_p – диэлектрические проницаемости чистых растворителя и полимера, соответственно.

Учет объемных взаимодействий производился в рамках теории Флори-Хаггинса, причем соответствующий вклад в свободную энергию геля

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

учитывал наличие ненулевого собственного объема противоионов, член $f\Phi$. Исключенный объем противоиона полагался равным объему мономерного звена, a^3 , а параметр взаимодействия Флори-Хаггинса между полимером и растворителем обозначался через χ .

В третьем параграфе обсуждаются возможные сценарии поведения полимерного геля при его ионизации. Экспериментальные зависимости степеней набухания гелей $(m - m_{dry})/m_{dry}$ с разными типами противоионов от степени ионизации геля f представлены на Рисунке 2. Теоретические кривые линейной степени набухания геля α и доли ионных пар в составе мультиплетов q для различных значений размера противоиона b/a представлены на Рисунке 3 в левой и правой колонке, соответственно.

А. Полиэлектролитный режим

Первый тип поведения геля реализуется, когда его нейтрализация проводится с помощью гидроксида тетрабутиламмония, который обеспечивает гель противоионом TBA^+ , самым крупным среди изучавшихся. Столь крупному противоиону соответствует наибольшее значение теоретического параметра b , $b/a = 1.2$ (Рисунок 3а). Рост степени ионизации геля приводит к набуханию геля, характерного для полиэлектролитного режима поведения (Рисунок 2а).

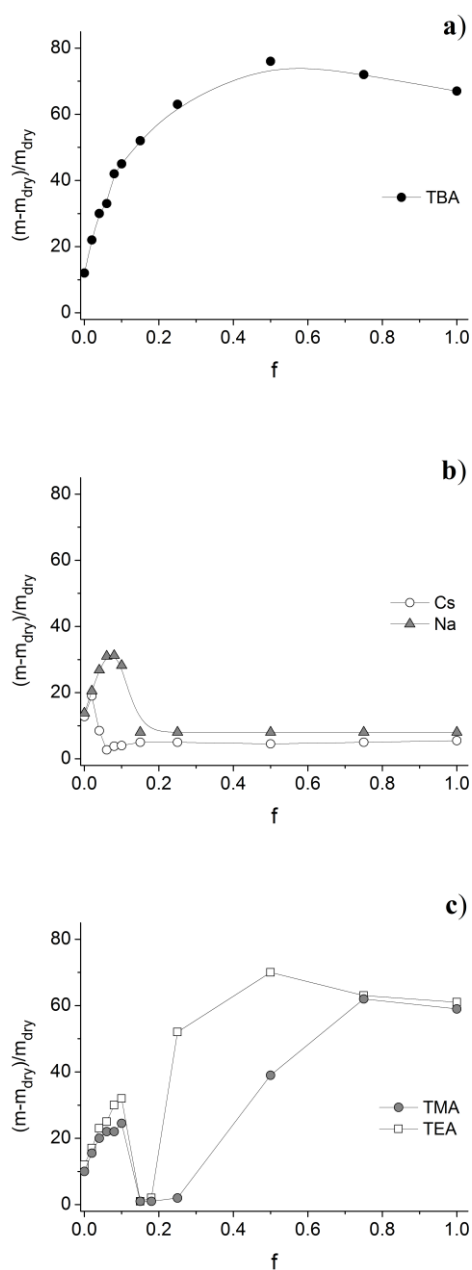


Рисунок 2. Эксперимент [A1]. Влияние доли ионогенных звеньев f на степень набухания гелей солей N-алкиламмония и щелочных металлов полиметакриловой кислоты с противоионами различного размера.

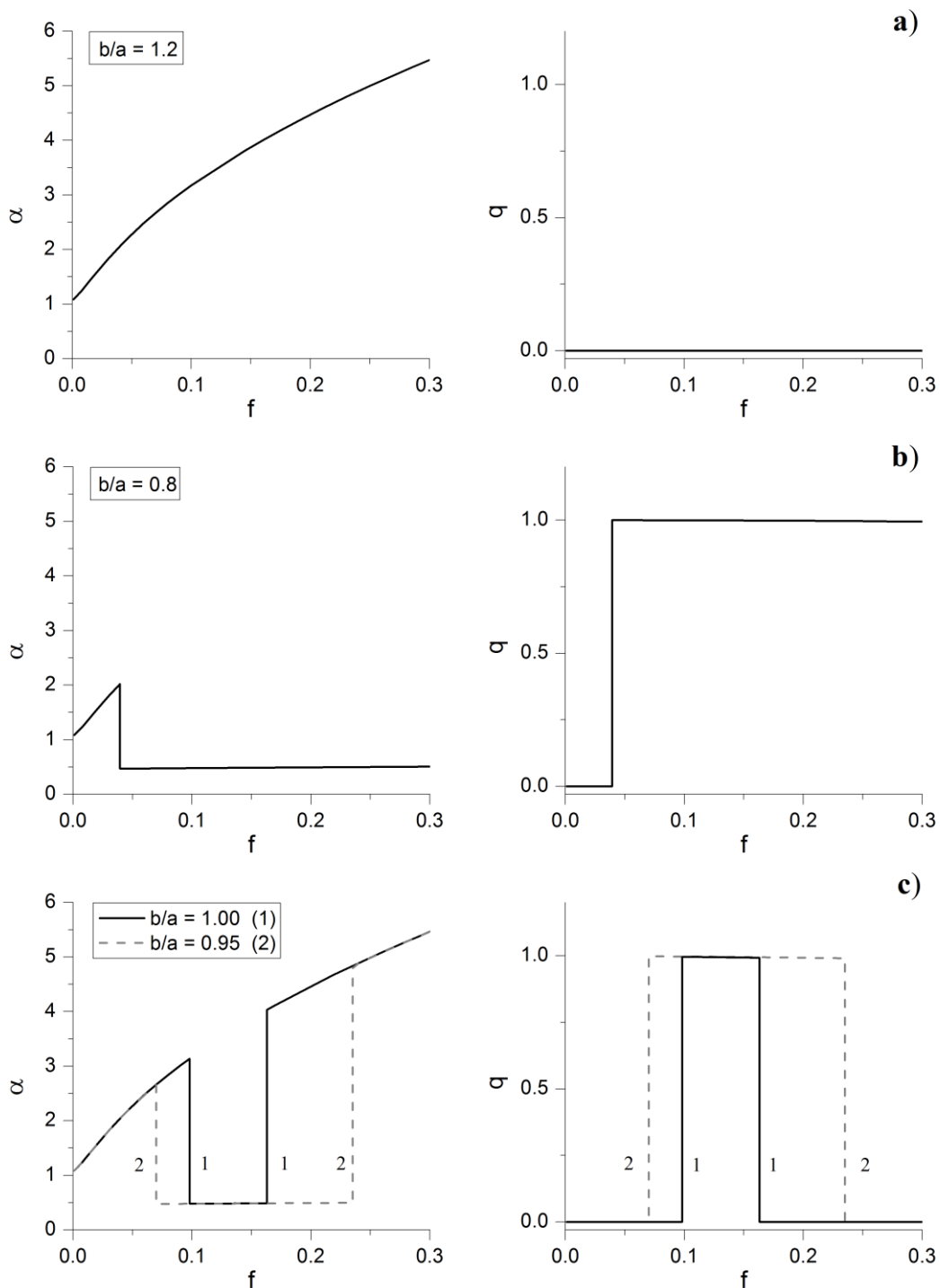


Рисунок 3. Теоретические зависимости линейной степени набухания геля α (левая колонка) и доли противоионов в мультиплетах q (правая колонка) от доли заряженных групп в сетке f при $\chi = 0.5$, $\Phi_0 = 0.1$ и различных значениях размера ионной пары $b/a = 0.8, 0.95, 1.0$ и 1.2 .

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 3а). Рост объема геля по мере роста доли заряженных звеньев f вызван ростом осмотического давления подвижных противоионов.

В. Переход из полиэлектролитного режима в иономерный

Второй сценарий экспериментального поведения геля, отличный от первого, наблюдается для малых противоионов натрия Na^+ и цезия Cs^+ (Рисунок 2b). 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 гель остается в иономерном состоянии вплоть до полной ионизации его субцепей ($f = 1$). Такой характер поведения геля был предсказан в работе [A2] и впервые экспериментально обнаружен в работе [A3]. Данному характеру поведения геля соответствуют малые теоретические значения размера противоиона, $b/a = 0.8$, обеспечивающие сильную тенденцию к ионной ассоциации, Рисунок 3b.

С. 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 2c). Сначала ионизация геля приводит к его коллапсу в области малых значений доли заряженных звеньев f . 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. Развита автором теория, учитывающая собственный объем противоиона, также впервые предсказывает возможность последовательных коллапса и возвратного набухания геля при его зарядении. 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 3c.

Физической причиной возвратного набухания геля по мере его ионизации является рост полярности среды геля, находящегося в иономерном состоянии. В рамках предложенной теоретической модели этот эффект описывается неявно, с помощью учета ненулевого объема противоиона. Действительно, выигрыш при формировании ионной пары может быть оценен как

$$E(f) \geq -\frac{e^2}{b\epsilon_p} \frac{(1+f)}{(1+f\epsilon_0/\epsilon_p)} > -\frac{e^2}{\epsilon_p b}$$

и является убывающей функцией степени ионизации геля f при любых $\varepsilon_0 > \varepsilon_p$, т.к. объемная доля полимера в геле не превышает $\Phi < 1/(1+f)$. Отметим, что в рамках модели, рассматривающей противоионы как точечные объекты, предсказание возвратного набухания геля оказалось бы невозможным: 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 f заряженных групп внутри геля.

В четвертом параграфе изучается влияние формирования мультиплетов на область термодинамической стабильности иономерного состояния геля. В эксперименте в гель натриевой соли полиакриловой кислоты были инкорпорированы боковые н-октильные привески, стерически затрудняющие формирование мультиплетов. Теоретически гидрофобно модифицированному гелю соответствуют значение параметра модели $k_m = 0$ (т.е. $q = 0$, полное отсутствие мультиплетов), а также измененные значения качества растворителя χ и объемной доли полимера в состоянии начала отсчета Φ_0 . Было обнаружено экспериментально и теоретически, что гель, в котором формирование мультиплетов затруднено, остается набухшим в более широком диапазоне степеней ионизации. Данный результат связан с отсутствием дополнительной стабилизации иономерного состояния геля мультиплетами.

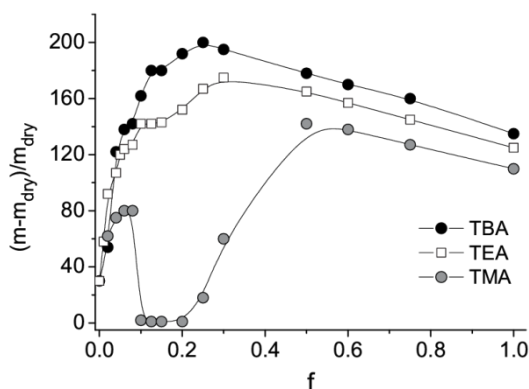


Рисунок 4. Эксперимент [A1]. Влияние доли ионогенных звеньев f на степень набухания гелей солей N-алкиламмония ПАК с противоионами различного размера.

В пятом параграфе рассматривается влияние качества растворителя на область стабильности иономерного состояния. В экспериментах по набуханию гелей в метаноле было обнаружено, что в случае одинаковых противоионов иономерное состояние для гелей полиметакриловой кислоты (ПМАК) реализуется в более широком диапазоне степеней ионизации, чем для гелей полиакриловой кислоты (ПАК). Например, гель ПМАК с

противоионами тетраэтиламмония TEA^+ претерпевает коллапс и возвратное набухание (Рисунок 3с), тогда как гель ПАК с этим типом противоионов демонстрирует чисто полиэлектролитное поведение (Рисунок 4).

Так как для ПАК метанол является хорошим растворителем, а для ПМАК – Θ -растворителем, данным гелям соответствуют разные значения теоретического параметра Флори-Хаггинса «полимер-растворитель», $\chi = 0.35$ (Рисунок 3) и $\chi = 0.5$ (Рисунок 5), соответственно. На теоретических зависимостях видно, что гель с противоионом промежуточного размера, $b/a = 1.0$, набухает по всем диапазонам степеней ионизации в хорошем растворителе (Рисунок 5), но в Θ -растворителе его поведение является смешанным полиэлектролитно-иономерным. Таким образом, теоретический анализ показывает, что улучшение качества растворителя делает иономерное состояние геля более термодинамически выгодным.

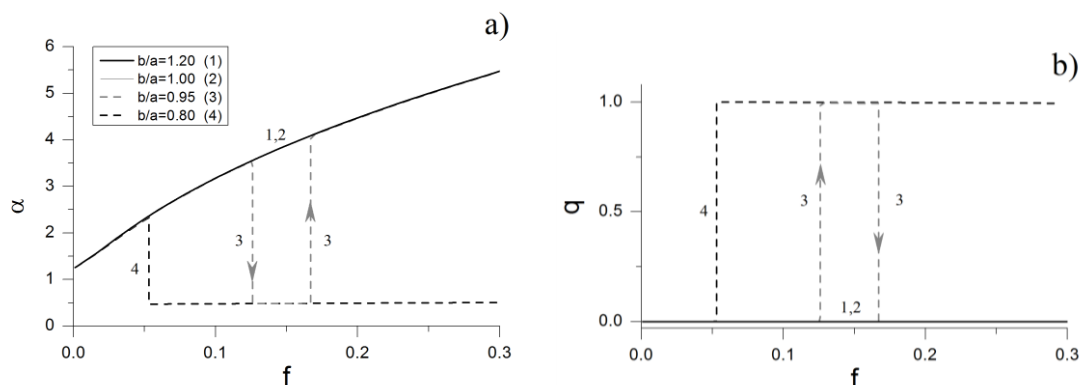
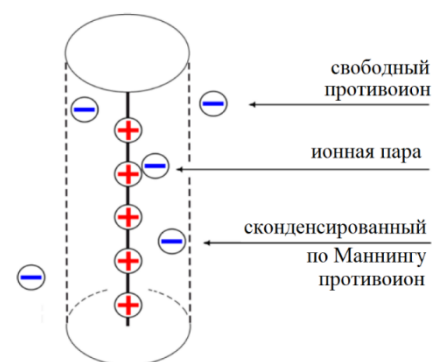


Рисунок 5. Зависимость линейной степени набухания геля α и доли противоионов в составе мультиплетов q от доли ионогенных звеньев в сетке f при $\chi = 0.35$, $\Phi_0 = 0.1$ и различных значениях размера ионной пары $b/a = 0.8$ (4), 0.95 (3), 1.0 (2) и 1.2 (1).

Вторая часть посвящена вопросу набухания сильно заряженных полиэлектролитных гелей и специфике ионной ассоциации в набухших гелях. Она состоит из четырех параграфов. Теоретическая модель, изложенная в первой части, предсказывает, что (линейная) степень набухания геля в полиэлектролитном режиме, $\alpha = \sqrt{Nf}$, не зависит от типа противоиона, но это находится в противоречии с экспериментальными результатами (Рисунки 2 и 4). Данная модель предсказывает монотонный рост объема геля в полиэлектролитном режиме по мере роста степени ионизации, $V_{gel} \sim f^{3/2}$, тогда как реальные экспериментальные кривые демонстрируют максимум при промежуточных степенях ионизации. Наконец, она количественно переоценивает степень набухания геля. Поэтому во второй части главы предлагается подход, дающий более детальное описание набухшего состояния полиэлектролитного геля.

В первом параграфе изложена теоретическая модель, рассматривающая процесс ионной ассоциации в набухшем геле как двухстадийный, Рисунок 6. Первой стадией является конденсация Маннинга, происходящая в результате взаимодействия противоиона с коллективным полем, создаваемым многими зарядами на цепи. Для описания этого процесса используется двухзонная модель распределения противоионов. Формирование ионной пары между зарядом на цепи и сконденсированным по Маннингу противоионом является второй стадией ионной ассоциации, на которой проявляется специфика противоиона. Энергетический выигрыш $\Delta E = -e^2/(\epsilon abk_B T)$ в этом процессе зависит от эффективного размера ионной пары b , который, в свою очередь, определяется не только геометрическим размером противоиона, но и его сольватацией и соответствием ионных радиусов между ним и заряженной группой на цепи [A4].

Рисунок 6. Схематичное представление двух ступеней ионной ассоциации: конденсации Маннинга и формирования ионных пар.



Для достижения лучшего количественного соответствия между теорией и экспериментом нами используется форма записи упругой энергии субцепей геля, учитывающая их конечную растяжимость. Также полагается, что один статистический сегмент размера a состоит из n мономерных звеньев, а число статистических сегментов в субцепи равно N .

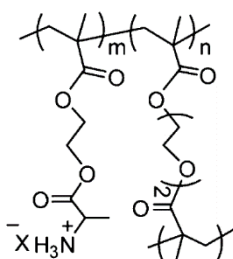
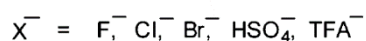


Рисунок 7. Химическая структура поликатионных гелей с разными типами противоионов, изучавшихся в эксперименте [A5].



Во втором параграфе кратко описывается процедура синтеза поликатионных гелей (Рисунок 7), снабженных различными типами противоионов (фтором F^- , хлором Cl^- , бромом Br^- , гидросульфат-ионом HSO_4^- и трифторацетат-ионом TFA^-). 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. Соответствующие экспериментальные исследования были проведены группой профессора Де из Индийского Института научного образования и исследований г. Калькутты.

В третьем параграфе изучается вопрос влияния типа (эффективного размера b) противоиона геля на его набухание. Зависимости объема геля и доли противоионов в составе ионных пар от степени ионизации геля представлены на Рисунке 8.

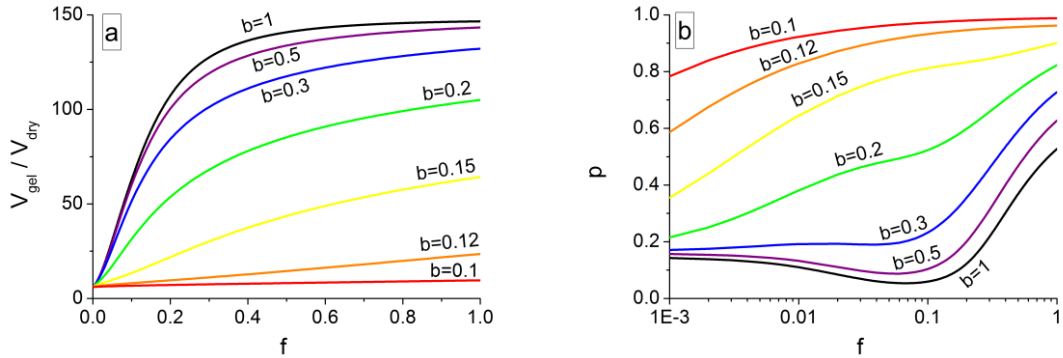


Рисунок 8. Влияние типа противоиона на набухание геля (a) и ионную ассоциацию (b) в Θ -растворителе ($\chi = 0.5$): эффективный размер противоиона изменяется от $b = 0.1$ (малый) до $b = 1.0$ (крупный); $N = 25$, обезразмеренная на длину статистического сегмента длина Бьеррума $u = e^2/\epsilon a k_B T = 1$.

На кривых Рисунка 8 видно, что чем меньше эффективный размер противоиона, тем сильнее идет процесс ионной ассоциации, т.е. выше доля p противоионов в составе ионных пар. Так как усиление ионной ассоциации приводит к уменьшению количества свободных противоионов внутри геля и падению их осмотического давления, сильнее всего набухают гели с крупными противоионами.

Ионизация геля приводит к сильному набуханию геля только в области относительно низких долей заряженных групп 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 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 8, 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 8а). Данное 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 8б). 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 $f^* = 0.33$.

Таблица 1. Эксперимент [A5]. 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

Экспериментальные результаты (Таблица 1) показывают, что степень набухания полностью ионизованного геля, $f = 1$, в зависимости от типа противоиона может меняться в довольно широком диапазоне, около порядка, и при этом сам гель находится в набухом состоянии, $m \gg m_{dry}$. Таким образом, теоретические предсказания модели подтверждаются экспериментальными результатами, а значение теоретического параметра b для данного противоиона определяется его микроскопическими характеристиками, типом и расположением заряженных групп на полиионе (сравните Рисунок 8 и данные Таблицы 1 для геля Ala100).

Четвертый параграф посвящен оценке проводимости полиэлектролитных гелей в набухом состоянии. Развитая теория позволяет определить долю свободных противоионов, $\beta \approx 1 - p$, внутри геля. Экспериментальные исследования показывают, что основной вклад в проводимость полиэлектролитного раствора вносят именно свободные, не сконденсированные по Маннингу противоионы [A6]. Поэтому логичным представляется предположение о том, что проводимость геля пропорциональна концентрации свободных противоионов внутри него. На

зависимостях объема геля и концентрации свободных противоионов внутри него от доли ионогенных групп геля, представленных на рисунке 9, можно выделить три режима.

Режим 1. $f \leq 1/Nn$. В этом режиме степень набухания геля определяется объемными взаимодействиями и фактически не зависит от степени ионизации f , $V(f) \simeq const$ (Рисунок 9а), так что ионизация геля должна приводить к линейному по f росту концентрации свободных противоионов ($c_{free} \sim Nf/N^{3/2} \sim f/\sqrt{N}$ в Θ -растворителе), а значит, и проводимости геля.

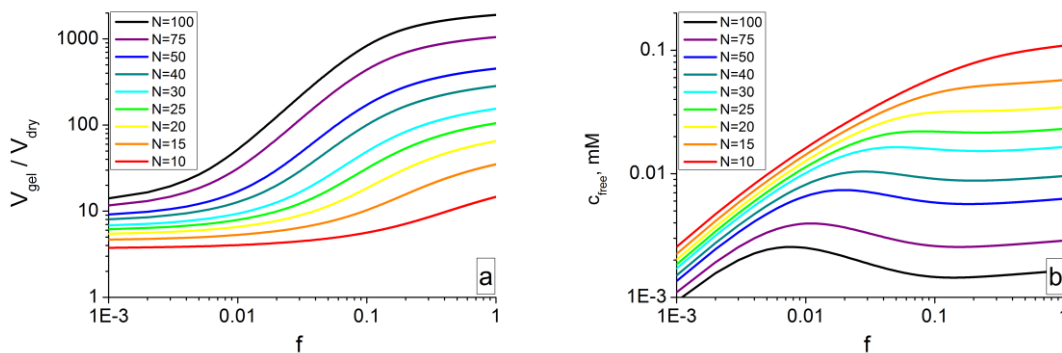


Рисунок 9. Влияние степени сшитости геля (т.е. длины субцепи геля N) на концентрацию свободных противоионов внутри геля (т.е. его проводимость) при $u = 1$, $\chi = 0.5$.

Режим 2. $1/Nn \leq f \leq f^*(N)$, где $f^*(N)$ - порог конденсации Маннинга. Поскольку большая часть противоионов в этом режиме свободна, они могут рассматриваться как идеальный газ, который создает растягивающее субцепи геля осмотическое давление. Таким образом, объем геля составляет $V_{gel} \sim f^{3/2} N^3$, а его проводимость убывает по мере ионизации, $c_{free} \sim 1/(f^{1/2} N^2)$. Этот режим хорошо различим в слабо сшитых гелях, $N \geq 40$ (Рисунок 9б). 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. Так как значение f^* существенно зависит от N (растет с ростом N из-за больших энтропийных потерь при конденсации), для коротких субцепей значение левой границы режима 2 $f = 1/Nn$ может быть равно или даже больше, чем значение правой границы этого режима $f^*(N)$, так что данный режим вовсе не реализуется для сильно сшитых сеток ($N = 10$ и $N = 15$, Рисунок 8). На кривой, соответствующей $N = 100$, режим 2 реализуется в диапазоне степеней ионизации $0.01 \div 0.2$, в согласии с 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 9). 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.

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 , $\Lambda \sim c_{free} \sim 1/N^2$.

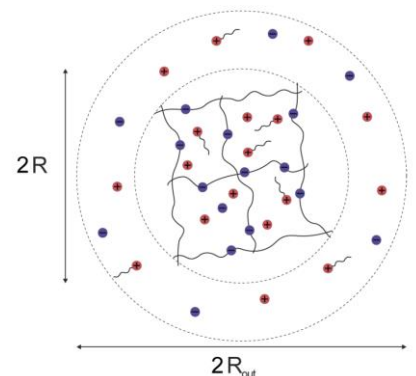
Для численного расчета проводимости геля, Λ_i , концентрация свободных противоионов внутри геля, n_i , должна быть умножена на предельную проводимость соответствующего иона, μ_i , которую можно найти в справочнике. Для гелей Alal00 с противоионами TFA⁻, Br⁻ and F⁻ теоретические оценки дали $\Lambda_{F^-} = 1191 \mu S/cm$, $\Lambda_{Br^-} = 1811 \mu S/cm$ и $\Lambda_{TFA^-} = 1231 \mu S/cm$, что оказалось примерно вдвое больше реальных экспериментальных значений. Подобное соотношение результатов микроскопической модели, использующей минимальное число параметров (N, u, χ, b), и эксперимента является вполне удовлетворительным, кроме того такой расчет в данной работе проводился впервые.

В третьей главе изучалось взаимодействие полиэлектролитных микрогелей с противоположно заряженным поверхностно-активным веществом. Глава состоит из двух частей.

В первой части, которая состоит из трех параграфов, изучается случай, явным образом предполагающий формирование мицелл ПАВ внутри микрогеля.

В первом параграфе построена соответствующая теоретическая модель. Для расчета распределения всех типов ионов в системе использовалась двухзонная модель: элементарная ячейка раствора характерного объема R_{out}^3 разбивалась на внутреннюю зону объема R^3 и внешнюю зону объема $R_{out}^3 - R^3$, где R – радиус микрогеля (Рисунок 10).

Рисунок 10. Схематичное представление элементарной ячейки раствора. Радиусы R и R_{out} являются равновесным радиусом микрогеля и радиусом элементарной ячейки раствора, соответственно.



Степень набухания микрогеля характеризуется линейной степенью набухания $\alpha = R/R_0$, равной отношению равновесного радиуса микрогеля R к его радиусу в состоянии начала отсчета $R_0 = aN^{1/2}\nu^{1/3}$, когда субцепи имеют конформации гауссовых клубков; здесь ν – число субцепей в микрогеле, N – число статистических сегментов размера a в одной

субцепи. Безразмерное отношение $\gamma = R_0/R_{out}$ характеризует меру разбавления раствора микрогелей. Для описания распределения ионов в системе были введены доли s , t и β ионов ПАВ, противоионов ПАВ и противоионов микрогеля, соответственно, во внутренней зоне. Все ионы полагаются одновалентными. В результате перераспределения ионов по системе микрогель обретает электрический заряд $Q = eNfv(\beta - 1 + sZ - tZ)$, где Z равно отношению полного заряда ионов ПАВ в системе к полному заряду на субцепях микрогеля (т.е. Z пропорционально количеству ПАВ в системе), а доля ионогенных звеньев сетки обозначена как f . Нами рассматривается случай, когда не происходит формирования мицелл во внешнем растворе, т.е. концентрация ПАВ ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) во внешнем растворе. При этом внутри микрогеля ККМ оказывается ниже, так как избыточный заряд мицеллы нейтрализуется противоположно заряженными субцепями микрогеля, аналогично случаю макромолекулярных сеток [A7].

Полная свободная энергия

$$F_{tot} = F_{el} + F_{el-st} + F_{tr}^{nc} + F_{tr}^{sc} + F_{int} + F_s$$

содержит в себе вклады, ответственные за упругую энергию деформации субцепей (F_{el}), избыточную электростатическую энергию микрогеля и внешнего раствора (F_{el-st}), трансляционную энтропию противоионов сетки и ПАВ (F_{tr}^{nc} и F_{tr}^{sc}), объемные взаимодействия субцепей микрогеля (F_{int}) и присутствие ПАВ в системе (F_s). Электростатическая энергия системы F_{el-st} полагается равной энергии сферического конденсатора с обкладками радиуса R и R_{out} и зарядом Q . Так как рассматриваются водные растворы микрогелей, безразмерное отношение длины Бьеррума к статистическому сегменту зафиксировано и в дальнейших расчетах равно единице, $u = l_b/a = 1$. Противоионы ПАВ и сетки считаются точечными, так что их энтропия записывается как идеально газовая. Объемные взаимодействия в сетке описываются в рамках вириального разложения. Наконец, слагаемое $F_s = F_s^{tr} + F_{agg}$ включает в себя энтропию трансляционного движения ПАВ

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

где Φ равно объемной доле полимера внутри микрогеля, и слагаемое F_{agg} , учитывающее агрегацию в мицеллы доли q молекул ПАВ, находящихся внутри микрогеля, которое равно

$$\frac{F_{agg}}{k_B T} = NvZfs \left[\ln(1-q) + \frac{m-1}{m} q \right].$$

Значение доли агрегировавших молекул q определяется из закона действующих масс

$$\frac{q}{(1-q)^m} = (\Phi s Z f)^{m-1} m \exp(\Delta F m).$$

Для простоты предполагается, что формируются мицеллы с фиксированным агрегационным числом m , и энергетический выигрыш, обеспечиваемый гидрофобными взаимодействиями хвостов ПАВ, составляет ΔF на один ион; ΔF выражено в единицах $k_B T$.

Во втором параграфе получены и проанализированы результаты модели, явно учитывающей формирование мицелл внутри микрогеля. Семейство кривых, построенных для растворов ПАВ разной гидрофобности, представлено на Рисунке 11.

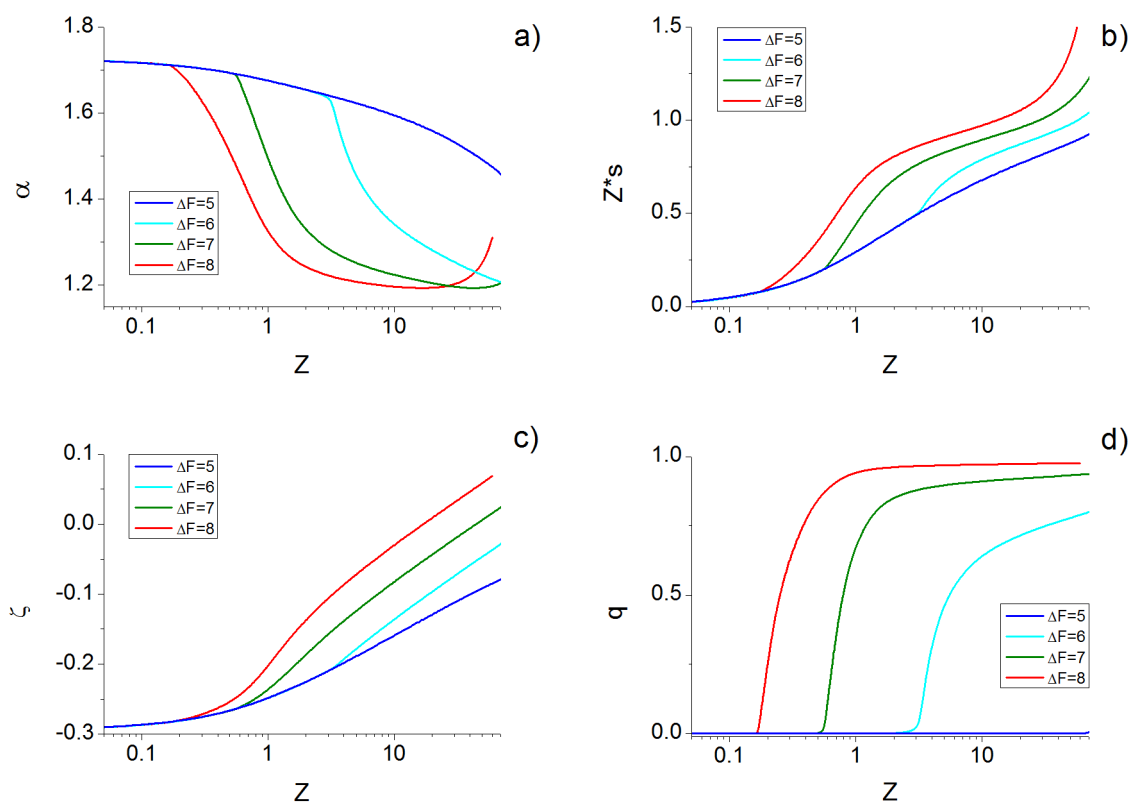


Рисунок 11. Степень набухания микрогеля α (а), отношение заряда связанных микрогелем ПАВ к заряду сетки Zs (б), дзета-потенциал микрогеля ζ (с) и доля агрегировавших в мицеллы молекул ПАВ внутри микрогеля q (д) как функции зарядового отношения Z при $N = 25$, $f = 0.1$, $\gamma = 0.1$ и Θ -условиях. Эффект гидрофобности ПАВ: кривые для $\Delta F = 5, 6, 7, 8$.

Рассмотрим сначала одну из кривых, например, соответствующую $\Delta F = 8$. Рост концентрации ПАВ в растворе сначала вызывает коллапс микрогеля. В результате реакции ионного обмена противоионы микрогеля замещаются ионами ПАВ, что приводит к росту количества связанного ПАВ в расчете на одну заряженную группу сетки, Zs (Рисунок 11b). Как

только концентрация ПАВ внутри микрогеля становится достаточной, внутри него начинается мицеллообразование: растет доля ПАВ в составе агрегатов, Рисунок 11d. Формирование мицелл вызывает падение осмотического давления внутри микрогеля, так что его объем уменьшается (Рисунок 11a). При этом степень набухания после контракции несколько превосходит единицу, $\alpha \approx 1.2$, так как микрогель погружен в Θ -растворитель, но в рамках вириального разложения учитываются тройные взаимодействия звеньев полимера. В некотором диапазоне значений Z суммарный заряд комплекса микрогеля с ПАВ близок к нулю (Рисунок 11c), что должно приводить к выпадению микрогелей в осадок. Действительно, потеря микрогелями дисперсионной стабильности по мере добавления ПАВ многократно наблюдалась экспериментально [A8, A9].

В результате дальнейшего роста количества ПАВ в системе число связанных ионов ПАВ в расчете на одну заряженную группу превышает единицу, $Zs > 1$ (Рисунок 11b), и микрогель претерпевает перезарядку. Дзета-потенциал микрогеля, рассчитанный как $\zeta = Q/\epsilon R$, где ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя, меняет знак на противоположный (Рисунок 11c). При этом происходит восстановление дисперсионной стабильности микрогеля. Эффекты электростатической перезарядки микрогелей и восстановления их коллоидной стабильности подтверждаются экспериментом [A8, A9]. Движущей силой перезарядки являются гидрофобные взаимодействия, способствующие сорбции микрогелем ПАВ и мицеллообразованию внутри микрогеля.

Рост гидрофобности ПАВ приводит к тому, что меньшего количества ПАВ достаточно для того, чтобы мицеллообразование началось внутри микрогеля и, в свою очередь, вызвало его коллапс. В случае ПАВ с довольно коротким хвостом, $\Delta F = 5$, 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: высаливание обуславливает некоторое убывание объема микрогеля по мере роста Z .

Развитая модель позволила проанализировать влияние других параметров микрогелей, а также их концентрации в растворе на характер их контракции и концентрацию ПАВ, при которой контракция происходит. Рост длины субцепи микрогеля N и увеличение степени ее заряженности f способствуют тому, что контракция геля происходит не плавно, а скачкообразно. Это связано с тем, что степень набухания микрогеля в отсутствие ПАВ, которую можно грубо оценить как $\alpha = \sqrt{Nf}$, возрастает. Разбавление раствора микрогелей, т.е. уменьшение γ , смещает характерную концентрацию контракции микрогелей в большую

сторону, так как возрастает энтропийный проигрыш при связывании микрогелем ПАВ. Наконец, увеличение размеров микрогеля обеспечивает более эффективную сорбцию ПАВ (более высокое значение Zs) до перезарядки микрогеля, однако менее эффективную сорбцию после перезарядки. Этот эффект легко понять, если сравнить малый микрогель с предельным случаем макроскопического, а значит, полностью электронейтрального геля. В макроскопической сетке после достижения точки $Zs = 1$ дальнейшая абсорбция иона ПАВ возможна только вместе с абсорбцией соответствующего противоиона, что энтропийно невыгодно, тогда как микрогель может сорбировать только ионы ПАВ, тем самым увеличивая свой полный заряд Q .

В третьем параграфе показано, что развитый для одновалентного ПАВ подход легко обобщить на случай мультивалентного иона ПАВ с зарядом δ . На зависимости степени набухания микрогеля α от нормированной концентрации ПАВ в системе, Z/δ , видно, что в случае мультивалентного ПАВ, $\delta > 1$, коллапс микрогеля состоит из двух стадий (Рисунок 12а). На первой стадии формирования мицелл внутри микрогеля не происходит, $q = 0$, и контракция геля имеет место только для $\delta > 1$. При этом в ходе реакции ионного обмена ион ПАВ с зарядом δ замещает δ собственных противоионов сетки. Поэтому 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 на первой стадии. На второй стадии, т.е. при больших значениях Z/δ , начинается интенсивное формирование мицелл внутри микрогеля (Рисунок 12б). Стрелки на Рисунке 12а 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. Дальнейшее добавление ПАВ в систему едва ли влияет на размеры микрогеля и внутреннюю структуру комплекса: значения степени набухания микрогеля α (Рисунок 12а) и доли агрегировавших ПАВ (Рисунок 12б) 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. Сопоставляется не только сдвиг кривых степени набухания (т.е. гидродинамического радиуса микрогеля в эксперименте) в область меньших концентраций ПАВ Z/δ по мере роста δ , но и сами формы этих кривых, свидетельствующие о двухстадийном характере коллапса микрогеля при $\delta > 1$ [A10].

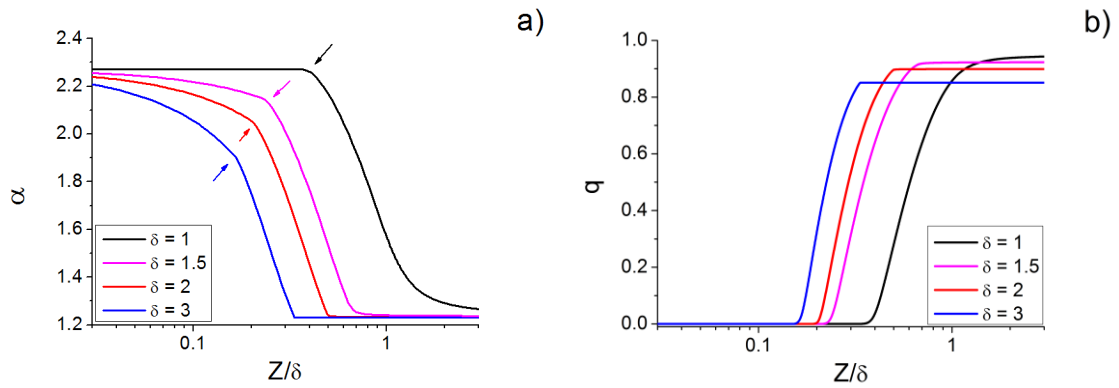


Рисунок 12. Степень набухания микрогеля α (а) и доля агрегировавших в мицеллы молекул ПАВ внутри микрогеля q (б) как функции молярного отношения Z/δ количества ПАВ в системе к количеству зарядов на субцепях при $N = 15$, $f = 0.33$, $\gamma = 0.015$, $\Delta F = 6$ в Θ -условиях. Эффект заряда ПАВ: $\delta = 1.0, 1.5, 2.0$ и 3.0 .

Во второй части главы, включающей в себя два параграфа, изучается влияние гидрофобных взаимодействий между хвостами ПАВ и гидрофобными звеньями сетки на характер коллапса микрогеля и сорбцию ПАВ.

Для этого в первом параграфе теоретическая модель, развитая в первой части главы, модифицируется. Взаимодействия между ПАВ и полимерной сеткой учитываются в рамках решеточной теории Флори-Хаггинса, при этом микрогель и внешний раствор рассматриваются как трех- и двухкомпонентная системы, соответственно. Молекула ПАВ считается димером, состоящим из гидрофильного (голова) и гидрофобного (хвост) звена. Отвечающие за объемные взаимодействия и присутствие ПАВ в системе слагаемые, F_{int} и F_s , в полной свободной энергии F_{tot} , записанной в рамках подхода с явным учетом мицеллообразования, заменяются на пару слагаемых F_s^{gel} и F_s^{out} , записанных в рамках решеточной теории и соответствующих микрогелю и внешнему раствору:

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

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

Объемные доли ПАВ внутри и вне микрогеля, ψ и ψ_{out} , даются соотношениями

$$\psi = 2Zsf\Phi,$$

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

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. Параметры χ_1 и χ_2 являются комбинациями парных параметров взаимодействия Флори-Хаггинса: $\chi_1 = \chi_{th}/2 - \chi_{st} - \chi_{sh}$ и $\chi_2 = \chi_{th}/2 - \chi_{pt} - \chi_{ph}$. Реальное поведение системы определяется лишь только тремя независимыми параметрами: χ_{ps} , χ_1 и χ_2 . 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.

Во втором параграфе рассматривается влияние гидрофобности ПАВ на характер контракции микрогеля и его сколлапсированное состояние. Ионам ПАВ с разной гидрофобностью соответствуют разные значения параметра χ_2 , Рисунок 13. Более гидрофобный ПАВ приводит к тому, что гель в сколлапсированном состоянии оказывается более плотным (рассматривается Θ -растворитель). Данный результат, являющийся следствием учета взаимодействия хвостов ПАВ со звеньями сетки, не мог быть предсказан в рамках теоретической модели с явным учетом формирования мицелл, изложенной в первой части, где объемными взаимодействиями ПАВ между собой и с сеткой пренебрегали.

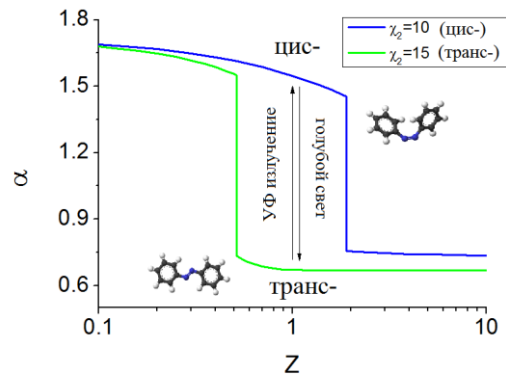


Рисунок 13. Зависимость степени набухания микрогеля α от зарядового отношения Z для ПАВ с разной гидрофобностью хвоста; значения $\chi_2 = 10$ и $\chi_2 = 15$ описывают цис-изомер и транс-изомер фоточувствительного ПАВ, соответственно. Значения параметров $N = 25$, $\nu = 100$, $f = 0.1$, $\gamma = 0.1$.

Недавно был предложен новый перспективный метод контроля размера полимерных микрогелей в растворе фоточувствительных ПАВ с помощью излучения [A8]. 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.

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 . 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 13 стрелками между зеленой и синей кривыми вблизи $Z = 1$. Отметим, что данный эффект может быть объяснен и в рамках первой модели: тогда ионам ПАВ разной гидрофобности соответствовали бы различные значения ΔF (Рисунок 11).

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 пары 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.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ 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.; Kopyshchev, 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, Krymlöv, 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, Book 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

(A1) 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.

(A2) Khokhlov, A. R. Weakly charged polyelectrolytes: collapse induced by extra ionization/ A. R. Khokhlov, E. Yu. Kramarenko // *Macromolecules*. – 1996. – V.29. – P.681–685.

(A3) 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.

(A4) 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.

(A5) 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.

(A6) 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.

(A7) 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.

(A8) 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.

(A9) 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.

(A10) 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.