

УДК 541.64:539.2

**О ВЛИЯНИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ СОЛИ НА КОЛЛАПС  
ЗАРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК**

Василевская В. В., Хохлов А. Р.

Теоретически исследовано влияние низкомолекулярной соли на коллапс слабо заряженных полимерных сеток. Наличие соли может приводить как к сжатию образца сетки, так и к его набуханию. В первом случае (цепи сетки содержат заряды одного знака) ионы соли выталкиваются из образца сетки. Во втором (цепи сетки содержат заряды обоих знаков примерно в равных количествах) соль всасывается внутрь сетки.

Явление коллапса полимерных сеток было обнаружено в работе [1] и с тех пор подробно исследуется экспериментально [2–6] и теоретически [2, 7–10]. Это явление состоит в резком уменьшении размеров образца полимерной сетки при ухудшении качества растворителя, в котором сетка набухает. Коллапс сетки может быть как дискретным, так и непрерывным, но происходящим в узком интервале изменения качества растворителя.

Последовательная теория коллапса незаряженных сеток была предложена в работе [8], последующее обобщение на случай слабо заряженных сеток (каковыми являются большинство сеток, для которых коллапс экспериментально наблюдался) содержится в работе [10], где рассмотрена лишь теория поведения сеток в бессолевом растворе. В настоящей работе исследуем влияние добавленной низкомолекулярной соли на коллапс слабо заряженных сеток. Это позволит объяснить экспериментальные данные, полученные в работах [4] и [11], а также высказать ряд предположений, которые было бы интересно проверить при дальнейшем экспериментальном исследовании.

Рассмотрим образец заряженной полимерной сетки, набухающий в неограниченном растворителе. Примем те же обозначения, что и в работе [10]:  $T$  — температура;  $f$  — функциональность точек ветвления;  $a$  — размер одного мономерного звена (будем считать составляющие сетку цепи гибкими, тогда  $a$  — единственный характерный микроскопический размер);  $m$  — среднее число звеньев в субцепи между двумя точками ветвления;  $N$  — полное число звеньев в сетке. Как и в работе [10], рассмотрим общий случай, когда цепи сетки могут содержать заряды обоих знаков в неодинаковых количествах. Пусть  $N/\sigma$  — полное число зарядов обоих знаков на цепях сетки (сетка слабо заряжена, так что  $\sigma \gg 1$ ) а  $N/\sigma_1$  ( $\sigma \leq \sigma_1 < \infty$ ) — полное число нескомпенсированных зарядов, т. е. превышение числа положительных зарядов над отрицательными (для определенности будем считать что полный заряд цепей сетки положителен). Помимо этого, предположим, что все мономерные звенья (заряженные и незаряженные) взаимодействуют обычными некулоновскими взаимодействиями.

В работе [10] показано, что свободная энергия  $F^{in}$  заряженной полимерной сетки может быть записана в виде суммы четырех слагаемых

$$F^{in} = F_{int} + F_{el} + F_0 + F_c \quad (1)$$

Здесь  $F_{int}$  — свободная энергия некулоновского взаимодействия звеньев сетки. В работе [10] показано, что при описании коллапса сетки достаточно учесть первые два члена вириального разложения

$$F_{int} = NT(Bn + Cn^2), \quad (2)$$

где  $B$  и  $C$  – соответственно второй и третий вириальные коэффициенты неэлектростатического взаимодействия звеньев;  $n$  – концентрация звеньев в пределах сетки. Слагаемое  $F_{el}$  описывает свободную энергию упругой деформации цепей сетки. Для так называемых сеток второго типа, т. е. регулярных сеток или приготовленных в присутствии большого количества растворителя (здесь, как и в работе [10], будем рассматривать только такие сетки, поскольку явление коллапса для них наиболее выражено) имеем [8]

$$F_{el} = 3 \frac{N}{m} \left( \frac{\alpha^2 - 1}{2} - \frac{2}{f} \ln \alpha \right), \quad \alpha^3 = \frac{k}{m^{1/4} a^3 n}, \quad (3)$$

где  $k$  – численный коэффициент порядка единицы.

Вклады  $F_0$  и  $F_c$  в свободную энергию описывают эффекты, обусловленные заряженностью сетки. Слагаемое  $F_0$  представляет собой идеальную часть свободной энергии газа низкомолекулярных контрионов и (в данном случае) ионов добавленной соли; член  $F_c$  отвечает свободной энергии собственно кулоновских взаимодействий зарядов на цепях сетки, контрионы и ионы добавленной соли. При наличии низкомолекулярной соли именно вклады  $F_0$  и  $F_c$  изменяются по сравнению с бессолевым случаем, рассмотренным в работе [10].

Влияние низкомолекулярной соли на коллапс полимерных сеток теоретически исследовалось также в работах [2, 7], но в них собственно электростатические взаимодействия (т. е. слагаемое  $F_c$ ) либо не учитывались [2], либо учитывались некорректно [7].

Не ограничивая общности предположим, что низкомолекулярная соль представляет собой обычный нацело диссоциирующий 1:1 электролит концентрации  $n_c$ , причем отрицательные ионы неотличимы от контрионов цепей сетки. Разумеется, концентрация соли внутри сетки будет отличаться от концентрации соли вне сетки  $n_c$ , и между ионами соли внутри и вне сетки установится равновесие по типу дониановского [12].

С количественной точки зрения перераспределение ионов соли и контрионов в пространстве внутри и вне сетки может быть описано следующим образом. Выделим мысленно любые  $N/\sigma_1$  отрицательно заряженных подвижных ионов внутри сетки и назовем их контрионами. Все остальные подвижные ионы внутри сетки (положительные и отрицательные в равных количествах, поскольку образец сетки в целом должен быть электронейтральным) отнесем к ионам соли. Пусть  $N_c'$  и  $n_c'$  – соответственно полное число и концентрация одноименно заряженных ионов соли внутри сетки. Тогда вклады  $F_0$  и  $F_c$  в свободную энергию сетки могут быть записаны в виде

$$F_0 = \left( N_c' + \frac{N}{\sigma_1} \right) T \ln \left( n_c' + \frac{n}{\sigma_1} \right) + N_c T \ln n_c' \quad (4)$$

$$F_c = -T u^{1/4} \left( N_c' + \frac{N}{\sigma} \right) \left[ \left( n_c' + \frac{n}{\sigma} \right) a^3 \right]^{1/4}, \quad (5)$$

где  $u = \frac{e^2}{\epsilon a T}$  ( $e$  – заряд электрона,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость).

При записи выражения (5), как в работе [10], воспользовались приближением Дебая – Хюкеля, которое справедливо для слабо заряженных сеток.

Подчеркнем, что деление на контрионы и ионы соли совершенно условно, и состав системы контрионов со временем меняется. Существенно лишь то, что внутри сетки в любой момент времени должно содержаться отрицательных подвижных ионов ровно на  $N/\sigma_1$  больше, чем положительных подвижных ионов для компенсации суммарного заряда цепей сетки. Следовательно, в силу требования общей электронейтральности системы из области внутри сетки в пространстве вне ее и наоборот могут перемещаться лишь ионы соли (положительные и отрицательные в равных количествах), но не контрионы; соответствующее условие равновесия, равенст-

во химических потенциалах соли внутри и вне сетки имеет вид

$$\frac{\partial F^{in}}{\partial N_c'} = \frac{\partial F^{out}}{\partial N_c}, \quad (6)$$

где  $N_c$  — полное число одноименно заряженных ионов соли вне сетки ( $N_c + N_c' = \text{const}$ ), а  $F^{out}$  — свободная энергия раствора соли вне сетки, которая в соответствии с равенствами (4) и (5) должна быть записана в виде

$$F^{out} = 2N_c T \ln n_c - Tu^{\eta_2} N_c (n_c a^3)^{\eta_2} \quad (7)$$

Второе условие равновесия сводится как обычно [10] к минимизации полной свободной энергии по плотности  $n$  или, что то же самое, по коэффициенту набухания сетки  $\alpha$  [3]

$$\frac{\partial (F^{in} + F^{out})}{\partial \alpha} = 0 \quad (8)$$

Из соотношений (1)–(8) получим систему уравнений, полностью задающую зависимость равновесного коэффициента набухания  $\alpha$  от качества растворителя

$$\begin{aligned} \ln \left[ \left( n_c' + \frac{n}{\sigma_1} \right) a^3 \right] + \ln n_c' a^3 - \frac{3}{2} u^{\eta_2} \left[ \left( n_c' + \frac{n}{\sigma} \right) a^3 \right]^{\eta_2} = \\ = 2 \ln n_c a^3 - \frac{3}{2} u^{\eta_2} (n_c a^3)^{\eta_2} \\ \alpha^5 - S \alpha^3 + 2 \frac{m}{n_0} (n_c - n_c') \alpha^6 + \frac{1}{2} \frac{m}{n_0} \alpha^6 \left[ \left( n_c' + \frac{n}{\sigma} \right)^{\eta_2} - n_c^{\eta_2} \right] - \frac{y}{\alpha^3} = x, \end{aligned} \quad (9)$$

где

$$S = \frac{2}{f} + \frac{m}{\sigma_1}, \quad x = B n_0 m, \quad n_0 = \frac{k}{m^{\eta_2} a^3}, \quad y = 2 C n_0^2 m.$$

Анализ этой системы уравнений проводится стандартным образом. Поэтому обратимся сразу к полученным результатам.

Оказывается, что характер действия соли на равновесное набухание и коллапс сетки зависит от соотношения  $\sigma$  и  $\sigma_1$ , т. е. от того, каков режим поведения сетки в бессолевом случае. Напомним, что в работе [10] было выделено три таких режима поведения: а) полизелектролитный ( $\sigma_1 < \sigma^2$ ) — в этом режиме коллапс сетки происходит как резкий фазовый переход первого рода несколько ниже  $\theta$ -точки относительно некулоновских взаимодействий (рис. 1, кривая а); б) полиамфолитный ( $\sigma_1 > \sigma^3$ ) — в этом режиме вследствие сильного электростатического притяжения заряженных мономерных звеньев сетка пробывает в плотном глобулярном состоянии даже в области очень хорошего растворителя (рис. 2, кривая а); в) промежуточный ( $\sigma^2 < \sigma_1 < \sigma^3$ ) — коллапс сетки при этом осуществляется посредством скачка, но не ниже, а выше  $\theta$ -точки (рис. 3, кривая а). Рассмотрим, как изменяется форма кривой набухания  $\alpha(x)$  с ростом концентрации соли  $n_c$  в каждом из этих режимов. На рис. 1–3 представлены зависимости  $\alpha(x)$  при различных значениях  $n_c$  для сеток, в бессолевом случае набухающих в полизелектролитном (рис. 1), полиамфолитном (рис. 2) и промежуточном (рис. 3) режимах. Видно, что при достаточно больших значениях  $n_c$  все эффекты, обусловленные заряженностью сетки, оказываются заэкранированными. При небольших  $n_c$  в полизелектролитном режиме набухания происходит как уменьшение амплитуды скачка на зависимости  $\alpha(x)$ , так и смещение этого скачка в область более хорошего растворителя (рис. 1, кривая б). При некотором критическом значении концентрации добавленной соли скачок исчезает совсем, и коллапс сетки становится непрерывным. Дальнейшее увеличение концентрации соли приведет к еще большему сглаживанию кривой набухания, которая постепенно приближается к кривой набухания соответствующей нейтральной сетки (рис. 1,

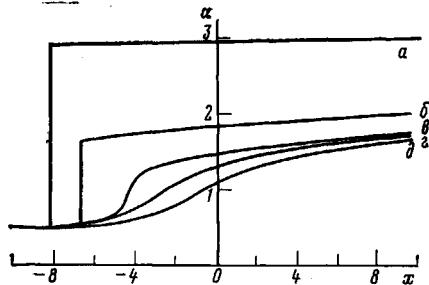


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости  $\alpha(x)$  для сетки в полиэлектролитном режиме ( $m=86$ ,  $\sigma_1=\sigma=11$ ) при  $n_c a^3=0$  (а);  $0,001$  (б);  $0,004$  (в);  $0,01$  (г);  $\partial$  — нейтральная сетка

Рис. 2. Зависимости  $\alpha(x)$  для сетки в полiamфолитном режиме ( $m=86$ ,  $\sigma=2,15$ ,  $\sigma_1=\infty$ ) при  $n_c=0$  (а);  $0,01$  (б);  $\varepsilon$  — нейтральная сетка

Рис. 3. Зависимости  $\alpha(x)$  для сетки в промежуточном режиме ( $m=100$ ,  $\sigma_1=16,6$ ,  $\sigma=1,57$ ) при  $n_c a^3=0$  (а);  $0,001$  (б);  $0,03$  (в);  $0,01$  (г);  $\varepsilon$  — нейтральная сетка

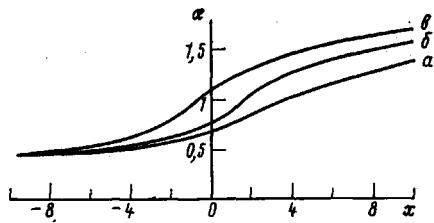


Рис. 2

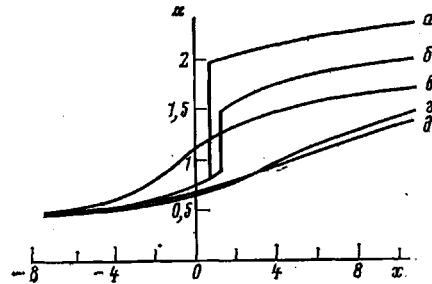


Рис. 3

кривые  $\varepsilon$ ,  $\varphi$ ). В полиэлектролитеом режиме введение низкомолекулярной соли приводит к появлению дополнительного эффективного притяжения вследствие того, что концентрация низкомолекулярной соли внутри сетки меньше, чем вне ее [9].

В полiamфолитном режиме набухания соль, напротив, всасывается внутрь образца сетки и добавление соли приводит к появлению дополнительного эффективного отталкивания. Чем больше концентрация соли, тем менее сколлапсирован образец (рис. 2).

В промежуточном режиме набухания при добавлении сравнительно небольшого количества соли образец сжимается, амплитуда скачка уменьшается, а сам скачок происходит в области все более хорошего растворителя (рис. 3, кривая б); при таких значениях  $n_c$  концентрация соли внутри образца сетки  $n_c'$  меньше, чем вне ее. По мере увеличения  $n_c$  размеры образца сетки становятся меньше размеров соответствующей нейтральной сетки (рис. 3, кривые  $\varphi$ ,  $\delta$ ). При  $n_c a^3 \sim \sigma^2 / \sigma_1^2$  образец сетки оказывается максимально сжат в области хорошего растворителя, а при  $n_c a^3 \sim \sigma'^2 / \sigma_1$  — в области  $\theta$ -растворителя. При дальнейшем добавлении соли сетка несколько увеличивает свои размеры вплоть до размеров соответствующей нейтральной сетки (рис. 3). При этом так же, как и в полiamфолитном режиме, соль всасывается внутрь сетки.

Таким образом, в промежуточном режиме размеры образца сетки при увеличении концентрации соли в окружающем растворителе изменяются немонотонно: вначале  $\alpha$  уменьшается до некоторого минимального значения, а затем возрастает, причем наиболее значительны изменения  $\alpha$  в области хорошего растворителя.

Полученные результаты находятся в соответствии с экспериментальными данными, полученными в работах [4, 11]. Полиакриламидные сетки, которые изучались в работах [1–6], однозначно заряжены и потому отвечают в нашей терминологии полиэлектролитному режиму. Вполне согласно с рис. 1 оказалось [4], что при добавлении низкомолекулярной соли поведение сетки может быть трех различных типов в зависимости от качества растворителя. Если первоначально (в бессолевом растворе) сетка пребывает в сколлапсированном состоянии, то ее размеры практически не изменяются с ростом  $n_c$ . Если качество растворителя хуже, чем в  $\theta$ -точке относительно некулоновских взаимодействий, но лучше, чем в точке коллапса в бессолевом растворе, то, увеличивая  $n_c$ , можно вызвать коллапс

сетки: дискретный или непрерывный, причем резкость коллапса уменьшается с улучшением качества растворителя. Наконец, в хорошем растворителе с ростом  $n_c$  сеть монотонно уменьшает свои размеры, все время оставаясь в набухшем (несколлапсированном) состоянии. Все эти экспериментально обнаруженные факты согласуются с результатами, приведенными на рис. 1.

Исследования набухания и коллапса сеток, содержащих разноименные заряды, пока не проводились, поэтому результаты, представленные для таких сеток на рис. 2, 3, являются предсказаниями, нуждающимися в экспериментальной проверке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tanaka T. Phys. Rev. Letters, 1978, v. 40, № 12, p. 820.
2. Tanaka T., Fillmore D., Sun S. T., Nishio I., Swislow G., Shan A. Phys. Rev. Letters, 1980, v. 45, № 20, p. 1636.
3. Tanaka T. Polymer, 1979, v. 20, № 11, p. 1404.
4. Ohmine I., Tanaka T. J. Chem. Phys., 1982, v. 77, № 11, p. 5725.
5. Nicoli D., Young C., Tanaka T., Pollak A., Whitesides G. Macromolecules, 1983, v. 16, № 6, p. 887.
6. Ilavsky M. Macromolecules, 1982, v. 15, № 7, p. 782.
7. Ilavsky M. Polymer, 1981, v. 22, № 3, p. 1687.
8. Khokhlov A. R. Polymer, 1980, v. 21, № 4, p. 376.
9. Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 10, с. 736.
10. Васильевская В. В., Хохлов А. Р. В кн.: Математические методы для исследования полимеров. Пущино: НЦБИ АН СССР, 1982, с. 45.
11. Stejskal J., Gordon M., Tornigton J. A. Polymer Bull., 1980, v. 3, № 11, p. 621.
12. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965, с. 264.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
4.VI.1984

#### ON THE INFLUENCE OF THE LOW-MOLECULAR SALT ON COLLAPSE OF CHARGED POLYMER NETWORKS

Vasilevskaya V. V., Khokhlov A. R.

#### Summary

The influence of the low-molecular salt on collapse of weakly charged polymer networks has been theoretically studied. The presence of a salt can result both in compression and swelling of the network sample. In the first case (the network chains have the charges of the same sign) the salt ions are pushed out the network sample. In the second case (the network chains have the charges of both signs in the approximately equal amounts) the salt is sucked in the network.