

УДК 541.64 : 532.77

© 1991 г. В. В. Василевская, Е. Ю. Крамаренко, А. Р. Хохлов

ТЕОРИЯ КОЛЛАПСА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЕТОК В РАСТВОРАХ ИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТИНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Построена простейшая теория набухания и коллапса слабо заряженных полиэлектролитных сеток в растворах ионогенных мицеллообразующих ПАВ, заряд которых противоположен заряду сетки. В свободной энергии системы учтены как вклады энергии взаимодействия звеньев сетки, энергии мицеллообразования и упругой энергии деформации сетки, так и слагаемые, обусловленные трансляционной энтропией различных ионов, присутствующих в системе. Показано, что в зависимости от концентрации молекул ПАВ c_0 поведение сетки следует одному из трех режимов. При малых c_0 мицеллы внутри сетки не образуются, и сетка набухает так же, как в растворе низкомолекулярной соли. При $c_0=c^*$ концентрация ПАВ в сетке превышает ККМ, и в сетке образуются мицеллы; при этом осмотическое давление ионов ПАВ уменьшается, и сетка коллапсирует. Наконец, по достижении еще одной критической концентрации c^{**} дальнейший рост числа мицелл в сетке прекращается, а размеры сетки сравниваются с теми, которые были бы у незаряженной сетки. Теоретические результаты находятся в соответствии с полученными ранее экспериментальными данными.

Явление коллапса, т. е. резкого сокращения объема набухающих в растворителе сеток, происходящего под влиянием самых различных факторов, является в последнее время предметом интенсивного изучения [1–6] как пример фазового перехода в полимерной системе с чрезвычайно высокой кооперативностью. Особенно ярко выражены кооперативные свойства этого фазового перехода для полиэлектролитных сеток [2, 3].

В работе [6] исследована новая экспериментальная ситуация, когда коллапс полиэлектролитных сеток осуществлялся за счет добавления в раствор ионогенных мицеллообразующих ПАВ, заряд которых противоположен заряду звеньев сетки. Показано, что при этом происходит интенсивная сорбция ионогенных ПАВ сеткой, в результате чего концентрация их внутри сетки существенно повышается и может превысить ККМ, при этом внутри сетки образуются мицеллы, осмотическое давление свободных ПАВ внутри сетки уменьшается и сетка коллапсирует.

Это явление может иметь важные практические приложения при создании системы очистки воды от ПАВ, а также от органических соединений, поскольку последние интенсивно сорбируются на мицеллах, образующихся внутри полиэлектролитной сетки.

Настоящая работа посвящена построению простейшей теории описанного явления.

Свободная энергия сетки. Рассмотрим образец заряженной полимерной сетки, набухающей в растворителе, содержащем противоположно заряженные мицеллообразующие ПАВ. Введем следующие обозначения: T — температура, выраженная в энергетических единицах, N — полное число звеньев в сетке, m — среднее число звеньев в субцепи сетки между двумя точками ветвления, σ — среднее число звеньев между двумя заряженными звеньями на цепях сетки. Будем предполагать, что $\sigma \gg 1$, т. е. лишь малая часть звеньев сетки заряжена — это соответствует экспериментальной ситуации, исследованной в работе [6]. Во введенных обозначениях полное число зарядов на цепях сетки составляет N/σ ; в силу условия общей

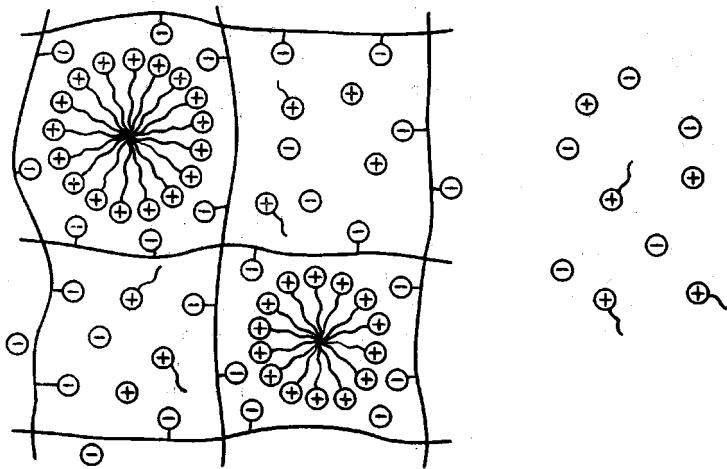


Рис. 1. Модель заряженной полимерной сетки в растворителе, содержащем противоположно заряженные мицеллообразующие ПАВ

электронейтральности в системе должно находиться такое же количество противоионов.

Предположим, что рассматриваемая сетка набухает в растворе ПАВ, причем заряд молекул ПАВ противоположен заряду звеньев сетки (рис. 1). Общая концентрация раствора ПАВ пусть будет равна c_0 , т. е. полное число молекул ПАВ в объеме системы V есть c_0V . В системе должно также присутствовать такое же число c_0V противоионов молекул ПАВ, заряд которых совпадает с зарядом звеньев сетки. При набухании сетки в растворе ПАВ происходит реакция ионного обмена, в результате которой часть молекул ПАВ переходит внутрь сетки, а противоионы сетки уходят во внешний раствор (рис. 1). Внутри сетки может также находиться определенное количество противоионов ПАВ. Обозначим число ионов ПАВ внутри сетки через P , соответствующее число противоионов ПАВ через N^- , число противоионов сетки через N^+ (для определенности будем считать, что знаки всех зарядов отвечают случаю, показанному на рис. 1). Тогда раствор вне сетки будет содержать $c_0V - P$ молекул ПАВ, $c_0V - N^-$ противоионов ПАВ и $N/\sigma - N^+$ противоионов сетки. Условие общей электронейтральности как сетки, так и раствора вне сетки при этом записывается в виде

$$N^+ + P = N^- + N/\sigma \quad (1)$$

Обозначим также объем сетки через V_c , тогда объем, занимаемый раствором вне сетки, будет $V - V_c$.

Для анализа основных закономерностей в рассматриваемой системе необходимо учесть, что ПАВ в сетке может либо находиться в свободном (несвязанном) состоянии, либо быть агрегированным в мицеллы (рис. 1). Что касается внешнего раствора, то мы будем рассматривать лишь случай достаточно малой концентрации ПАВ, меньшей ККМ во внешнем растворе. Объединение ПАВ в мицеллы выгодно с энергетической точки зрения; обозначим соответствующий энергетический выигрыш в расчете на один ион ПАВ через ΔF . Полное число молекул ПАВ внутри сетки, объединенных в мицеллы, обозначим через P_m ($P_m < P$).

Свободная энергия полимерной сетки F в рассматриваемом случае может быть записана как сумма четырех слагаемых

$$F = F_{int} + F_{el} + F_o + F_m, \quad (2)$$

где F_{int} — свободная энергия некулоновских взаимодействий звеньев сетки, F_{el} — свободная энергия деформации цепей сетки, F_o — свободная энергия трансляционного движения внутри сетки, F_m — энергетический выигрыш, связанный с объединением ПАВ в мицеллы. В сумме (2) не уч-

тены собственно электростатические взаимодействия зарядов внутри сетки, поскольку, как показывает анализ (ср. работу [3]), соответствующий вклад в свободную энергию всегда намного меньше учтенных членов.

Будем считать, что растворитель, в котором сетка набухает, является хорошим. Это означает, что свободную энергию F_{int} можно записать в виде (ср. работу [3])

$$F_{int}=NTBn, \quad (3)$$

где B – второй вириальный коэффициент взаимодействия звеньев, а $n=N/V_c$ – концентрация звеньев в сетке. Для большинства режимов, которые мы будем рассматривать в данной работе, взаимодействия звеньев сетки с молекулами ПАВ, объединенными и не объединенными в мицеллы, в выражении для F_{int} могут не учитываться (соответствующие вклады гораздо меньше вклада, выраженного формулой (3)). Будем считать, что сетка образована гибкоцепными полимерами, тогда для коэффициента B справедлива оценка [7]

$$B \sim a^3\tau \quad (4)$$

Здесь a – размер мономерного звена, а $\tau=(T-\theta)/T$ – относительное температурное отклонение от θ – точки (в хорошем растворителе $\tau \sim 1$ и $B \sim a^3$).

Свободную энергию упругого набухания F_{el} запишем в классическом виде, предложенном Флори [8]

$$F_{el}=3 \frac{N}{m} T \left(\frac{\alpha^2-1}{2} - \frac{2}{f} \ln \alpha \right), \quad (5)$$

где f – функциональность точек ветвления сетки, а α – коэффициент набухания сетки относительно состояния начала отсчета, в котором конформации субцепей наиболее близки к гауссовым [9]. Если обозначить концентрацию звеньев в этом состоянии через n_0 , то $\alpha=(n_0/n)^{1/3}$. Для сеток, спущих в сухом состоянии $n_0 a^3 \sim 1$, для сеток, приготовленных в присутствии большого количества растворителя $n_0 a^3 \ll 1$ [9].

Поскольку внутри сетки присутствует P ионов ПАВ, N^- противоионов ПАВ и N^+ противоионов сетки, в том случае, если мицеллы внутри сетки не образуются, вклад в свободную энергию за счет трансляционной энтропии всех этих ионов запишется в виде

$$F_0=T \left(P \ln \frac{P}{V_c} + N^- \ln \frac{N^-}{V_c} + N^+ \ln \frac{N^+}{V_c} \right) \quad (6)$$

Если же P_m ионов ПАВ оказываются связанными в мицеллы, то

$$F_0=T \left((P-P_m) \ln \frac{P-P_m}{V_c} + N^- \ln \frac{N^-}{V_c} + N^+ \ln \frac{N^+}{V_c} + P_m \ln \frac{P_m}{V_m} \right), \quad (6a)$$

где последнее слагаемое описывает трансляционную энтропию перемещения ионов ПАВ внутри мицеллы; V_m – суммарный объем всех мицелл внутри сетки; из условия плотной упаковки молекул ПАВ внутри мицеллы следует ожидать $V_m \sim P_m a^3$.

Что касается слагаемого F_m , то соответствующее выражение во введенных обозначениях должно быть записано в виде

$$F_m=-\Delta F P_m \quad (7)$$

Для анализа термодинамики набухания сетки необходимо еще записать выражение для свободной энергии раствора вне сетки, F_{out} , соответствующее соотношениям (2) – (7). Ясно, что в этом выражении должны быть учтены трансляционные энтропии всех подвижных ионов. С учетом этого имеем

$$F_{out}=T \left((c_0 V - P) \ln \frac{c_0 V - P}{V - V_c} + \left(\frac{N}{\sigma} - N^+ \right) \ln \frac{\frac{N}{\sigma} - N^+}{V - V_c} + \right.$$

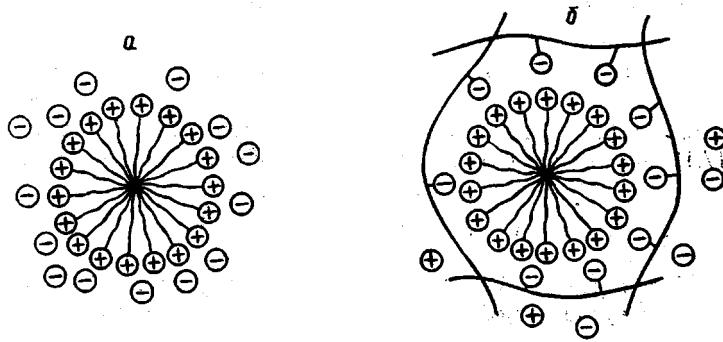


Рис. 2. Мицеллы ПАВ в растворителе (а) и в сетке (б)

$$+(c_0 V - N^-) \ln \frac{c_0 V - N^-}{V - V_c} \quad (8)$$

Критическая концентрация мицеллообразования. При исследовании выписанного выражения для свободной энергии системы необходимо знать критические концентрации мицеллообразования внутри и вне сетки.

Рассмотрим отдельно раствор ПАВ (не контактирующий с сеткой). При образовании мицеллы в таком растворе происходит иммобилизация противоионов ПАВ, которые стремятся нейтрализовать заряд мицеллы (рис. 2, а). Поэтому свободную энергию раствора ПАВ в некотором объеме V в рамках введенных выше обозначений можно записать в виде (ср. выражение 6а))

$$F = TV \left(2(c_0 - c_m) \ln(c_0 - c_m) - c_m \frac{\Delta F}{T} + 2c_m \ln \frac{c_m V}{V_m} \right), \quad (9)$$

где $c_m = P_m/V$ — средняя концентрация молекул ПАВ, объединенных в мицеллы (и соответственно концентрация иммобилизованных противоионов ПАВ). Фактор 2 перед первым и третьим слагаемым связан с тем, что вклады от трансляционной энтропии молекул ПАВ и их противоионов оказываются одинаковыми. Равновесную концентрацию c_m определим из условия минимизации свободной энергии: $\partial F / \partial c_m = 0$. При минимизации учтем, что из условия плотной упаковки молекул ПАВ внутри мицеллы отношение $c_m V / V_m \sim a^{-3}$ не зависит от c_m . Обозначим $c_m V / V_m = b/a^3$, где b — численная константа. Тогда равенство $\partial F / \partial c_m = 0$ можно переписать в виде

$$c_m = c_0 - \frac{b}{a^3} \exp \left(-\frac{\Delta F}{2T} - 1 \right) \quad (10)$$

При малых концентрациях ПАВ в растворе равенство (10) дает нефизический результат $c_m < 0$. Это означает, что при таких концентрациях мицеллы в растворе не образуются. Минимум переходит в область $c_m > 0$, начиная со значения c_0 , равного

$$c_{\text{ккм}} = \frac{b}{a^3} \exp \left(-\frac{\Delta F}{2T} - 1 \right) \quad (11)$$

Выражение (11) и определяет ККМ в растворе ПАВ. Напомним, что в данной работе мы рассматриваем область концентраций $c_0 < c_{\text{ккм}}$, когда мицеллы в растворе еще не образуются.

Вычислим теперь ККМ внутри сетки. Очень существенно, что при образовании мицеллы внутри сетки дополнительная иммобилизация противоионов не происходит: заряд мицеллы нейтрализуется зарядами сетки, изначально не дающими вклада в трансляционную энтропию (рис. 2, б). Поэтому, если не учитывать конформационных изменений сетки по мере мицеллообразования (для этого надо было бы минимизировать полную свободную энергию (2)–(7)), то свободная энергия раствора ПАВ в сетке

объема V описывается следующим выражением (ср. с формулой (9))

$$F = TV \left((c_0 - c_m) \ln(c_0 - c_m) - c_0 \ln c_0 - c_m \ln \frac{c_m V}{V_m} + c_m \ln \frac{c_m V}{V_m} \right) \quad (12)$$

Второе слагаемое в формуле (12) – трансляционная энтропия противоионов ПАВ. Из условия минимизации выражения (12) по c_m получаем

$$c_m = c_0 - \frac{b}{a^3} \exp\left(-\frac{\Delta F}{T} - 1\right) \quad (13)$$

Из тех же соображений, что и при выводе формулы (11), отсюда следует, что ККМ внутри сетки c'_{KKM} определяется выражением

$$c'_{KKM} = \frac{b}{a^3} \exp\left(-\frac{\Delta F}{T} - 1\right) \quad (14)$$

Из выражений (11) и (14) следует, что $c'_{KKM} < c_{KKM}$, но поскольку можно ожидать, $\Delta F \gg T$, разница между этими двумя концентрациями может соответствовать нескольким порядкам. Таким образом, ККМ в сетке оказывается намного меньшей, чем в растворе, за счет того, что при образовании мицеллы внутри сетки не происходит значительных потерь в трансляционной энтропии противоионов.

Коллапс сетки в растворе ПАВ. Исходя из сказанного в предыдущем разделе, можно ожидать, что в зависимости от концентрации ПАВ c_0 конформационное поведение полимерной сетки будет соответствовать одному из следующих трех режимов.

Режим 1. При малых значениях c_0 концентрация P/V_c ПАВ внутри сетки оказывается ниже значения c_{KKM} , задаваемого соотношением (14), поэтому мицеллы внутри сетки не образуются и свободная энергия F_0 задается равенством (6), а $F_m = 0$. Равновесные размеры сетки и концентрация в ней ионов различного сорта определяются обычными условиями равновесия (ср. работу [4]); чтобы их записать, необходимо воспользоваться соотношением (1) и выразить свободную энергию сетки F , задаваемую равенствами (2), (3), (5), (6), а также свободную энергию внешнего раствора F_{out} (равенство (8)) как функцию переменных P , N^+ и V_c . После этого равновесные значения переменных определяются из условия минимума суммарной свободной энергии системы $F + F_{out}$. Приравнивая нуль производные $F + F_{out}$ по P , N^+ и V_c , получаем для данного режима систему трех уравнений для определения трех варьируемых переменных. Характерные результаты решения этой системы уравнений представлены на рис. 3–6 (область $c_0 < c^*$).

Режим 2. Критическая концентрация ПАВ c^* определяется из того условия, что минимуму свободной энергии $F + F_{out}$, задаваемой равенствами (2)–(8), начинает соответствовать значение $P_m \neq 0$. Физически это означает, что концентрация ПАВ в сетке P/V_c достигает c'_{KKM} и внутри сетки начинают образовываться мицеллы. В этом режиме $c^* < c_0 < c^{**}$ (определение концентрации c^{**} см. ниже) свободная энергия $F + F_{out}$ записывается с помощью равенств (2), (3), (5), (6а), (8) и ее минимизация осуществляется по четырем переменным: P , P_m , N^+ и V_c . Характерные результаты решения получающейся системы четырех уравнений представлены на рис. 3–6 (область $c^* < c_0 > c^{**}$).

Режим 3. Вторая критическая концентрация c^{**} отвечает тому, что число P молекул ПАВ, организующихся в мицеллы внутри сетки, сравнивается с числом зарядов на сетке N/σ . Это означает, что все ионы сетки уже использованы для нейтрализации заряда мицелл, поэтому при дальнейшем увеличении c_0 мицеллообразование внутри сетки прекращается (оно могло бы происходить по механизму рис. 2, a, но для этого концентрация свободных ПАВ внутри сетки $(P - P_m)/V_c$ должна превышать величину c_{KKM} , задаваемую формулой (11); анализ показывает, что в рассматриваемой в данной работе области концентраций $c_0 < c_{KKM}$ этого не происходит). Соответственно в таком режиме следует положить $P_m = N/\sigma$ и минимизи-

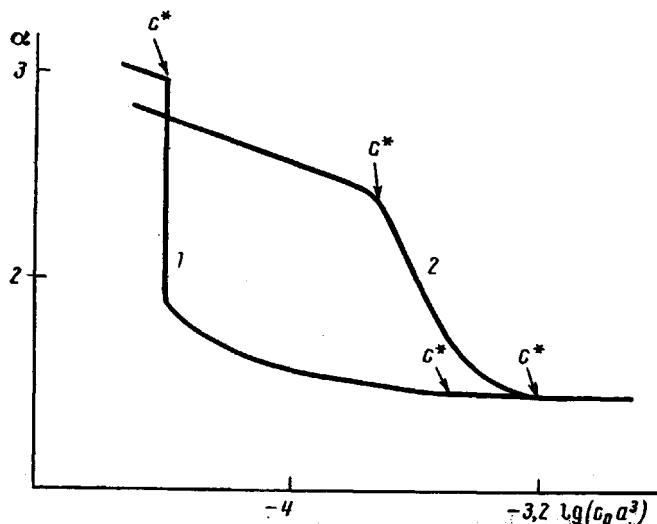


Рис. 3. Зависимость $\alpha(c_0)$ при различных значениях параметров. Здесь и на рис. 4–6: $B=0,4 a^3$; $f=4$; $m=100$; $n_0=0,1$; $\Delta F/T=8$; $\sigma=10$. $V/V_0=1000$ (1) и 40 (2)

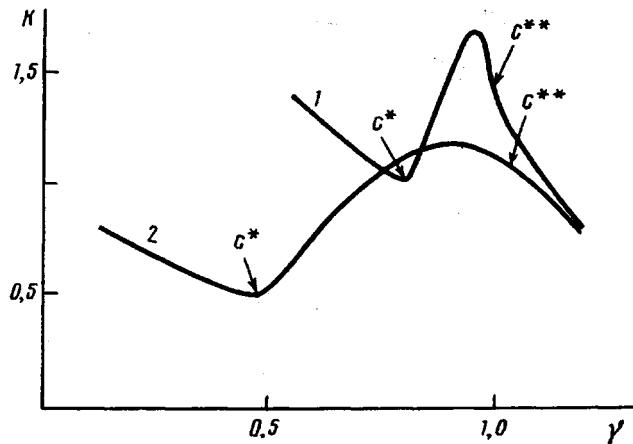


Рис. 4. Зависимость $K(\gamma)$ при различных значениях параметров

ровать $F+F_{out}$ по переменным P , N^+ и V_c . Результаты минимизации показаны на рис. 3–6 (область $c_0 > c^*$).

На рис. 3–6 представлены соответственно зависимости от $\lg(c_0 a^3)$ коэффициента набухания сетки α , $K = \lg(c_{\text{ПАВ}}^{\text{in}}/c_{\text{ПАВ}}^{\text{out}})$, $\gamma = P\sigma/N$ и $\gamma_m = P_m\sigma/N$, где $c_{\text{ПАВ}}^{\text{in}}$ — концентрация молекул ПАВ внутри сетки, а $c_{\text{ПАВ}}^{\text{out}}$ — концентрация молекул ПАВ в растворе вне сетки. При этом для расчетов были выбраны следующие значения параметров: $B=0,4 a^3$ (ср. оценку по формуле (4)); $f=4$, $m=100$, $n_0=0,1$, $\Delta F/T=8$, $\sigma=10$, $V/V_0=40$ и 1000 (V_0 — объем сетки в состоянии начала отсчета; $V_0=N/n_0$).

С учетом результатов, показанных на рис. 3–6, можно сделать следующие выводы. В режиме 1 с увеличением c_0 объем сетки несколько уменьшается, а концентрация ПАВ внутри сетки увеличивается. Поведение сетки в этом режиме полностью аналогично таковому для набухания сетки в растворе низкомолекулярной соли [4], поскольку мицеллы не образуются. Из рис. 3 и 4 видно, что значение переходной концентрации c^* от режима 1 к режиму 2 зависит от отношения V/V_0 — чем это отношение больше, тем меньше c^* .

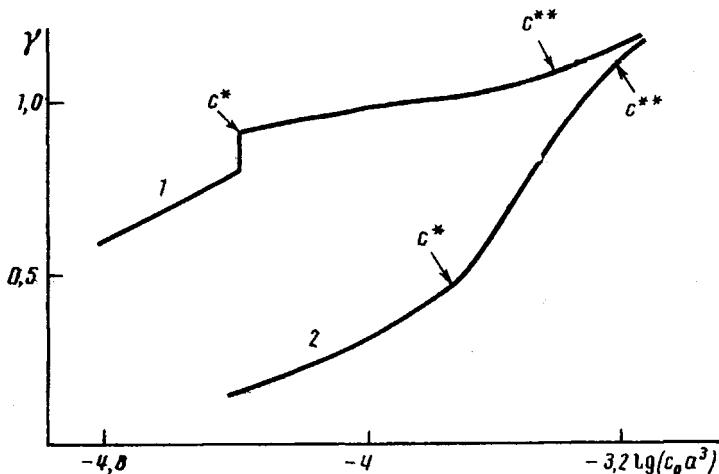


Рис. 5. Зависимость $\gamma(c_0)$ при различных значениях параметров

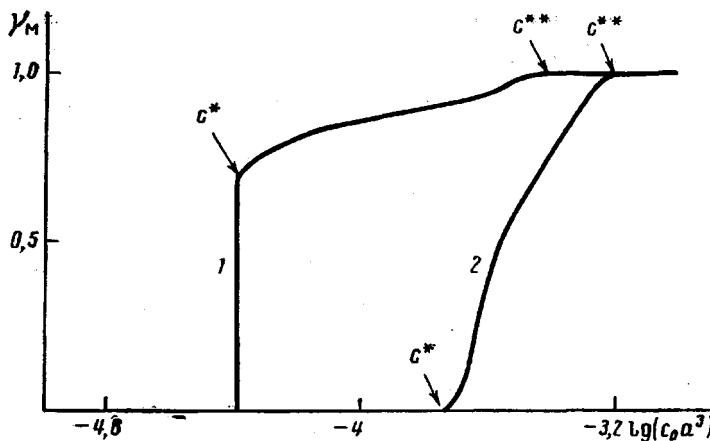


Рис. 6. Зависимость $\gamma_M(c_0)$ при различных значениях параметров

При переходе к режиму 2 сетка коллапсирует за счет того, что молекулы ПАВ, объединившись в мицеллы, перестают оказывать «распирающее» осмотическое давление на образец сетки. При относительно небольших значениях V/V_0 коллапс происходит без скачка (рис. 3–6); это отвечает тому, что доля молекул ПАВ, объединенных в мицеллы, плавно возрастает от нуля, начиная с концентрации c^* (рис. 6). Однако при больших V/V_0 осуществляется скачкообразный фазовый переход первого рода, обусловленный тем, что в развернутом состоянии $c_{\text{ПАВ}}^{in} < c'_{\text{СКМ}}$, а в сколлапсированном состоянии соотношение обратное.

В режиме 2 происходит дальнейшая контракция сетки и увеличение в ней как общей концентрации ПАВ, так и числа мицелл (рис. 3–6). При этом, как показывает анализ, концентрация свободных ПАВ $(P - P_m)/V_c$ остается неизменной и равной $c_{\text{СКМ}}$, т. е. в мицеллы организуются те ионы ПАВ, которые соответствуют избытку концентрации над $c_{\text{СКМ}}$. Величина γ на верхней границе режима 2 превышает единицу из-за наличия в сетке свободных ПАВ.

Как видно из рис. 6, по достижении концентрации $c_0 = c^{**}$ величина γ_M сравнивается с единицей и при дальнейшем росте c_0 не изменяется, т. е. число мицелл остается фиксированным. Существенно, что при $c_0 = c^{**}$ концентрация $c_{\text{ПАВ}}^{out}$ сравнивается с концентрацией свободных (не объединенных в мицеллы) ПАВ внутри сетки; при дальнейшем росте c_0 в режи-

ме 3 указанные величины остаются одинаковыми. С этим обстоятельством связано, в частности, то, что при $c_0 > c^*$ объем сетки остается неизменным (рис. 3), коль скоро отсутствует осмотическое «распирающее» давление подвижных ионов: концентрация и состав таких ионов внутри и вне сетки в режиме 3 одинаковы. Поэтому размеры сетки в режиме 3 равны размерам соответствующей нейтральной сетки.

Сравнивая совокупность полученных в настоящей работе теоретических результатов с экспериментальными данными работы [6], можно отметить, что соответствие довольно хорошее: почти все качественные тенденции, обнаруженные экспериментально, получают количественное теоретическое описание (ср. рис. 3 с рис. 1 работы [6]; рис. 5 с рис. 5 работы [6]; рис. 4 с рис. 4 работы [6]). В частности, получает теоретическое объяснение факт наличия максимума на зависимости $K(\gamma)$, экспериментально обнаруженный в работе [6].

Небольшое возрастание объема сетки при больших значениях c_0 (рис. 3 работы [6]) связано, по-видимому, с вкладом в объем сетки собственного исключенного объема мицелл, который не учитывался в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Математические методы для исследования полимеров. Пущино, 1982. С. 45.
4. Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 27. № 2. С. 316.
5. Василевская В. В., Рябина В. А., Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 713.
6. Рябина В. Р., Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 969.
7. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1989.
8. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. P. 576.
9. Khokhlov A. R. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 376.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25.06.90

V. V. Vasilevskaya, Ye. Yu. Kramarenko, A. R. Khokhlov THEORY OF COLLAPSE OF POLYELECTROLYTE NETWORKS IN SOLUTIONS OF IONOGENIC SURFACTANTS

Summary

The simplest theory of swelling and collapse of slightly charged polyelectrolyte networks in solutions of ionogenic micelle-forming surfactants having the charge opposite to the network charge is proposed. In the free energy of the system both contributions of the energy of network units interaction, micelle-formation energy and elastic energy of the network strain and those related with translational entropy of various ions present in the system are taken into account. Depending on the surfactant molecules concentration c_0 one of three regimes of the network behavior is realized. For small c_0 micelles inside a network don't form, and a network swells as in solution of low-molecular salt. For $c_0 = c^*$ the surfactant concentration inside a network exceeds the critical concentration of micelle-formation, micelles are formed, as a result the osmotic pressure of surfactant ions decreases and the collapse of a network is observed. Above the second critical concentration c^{**} the further increase of the number of micelles in a network ends and the network dimensions attain those of the uncharged network. Theoretical results correspond to experimental data obtained earlier.