

УДК 541(64+13):537.3

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ “ЩЕТКИ” С ФИКСИРОВАННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЗАРЯДОВ В ЦЕПЯХ И ИОНИЗУЕМЫЕ “ЩЕТКИ”¹

© 1996 г. Т. М. Бирштейн, Е. Б. Жулина, О. В. Борисов

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Сопоставлены свойства полиэлектролитных “щеток” с фиксированным зарядом и с зарядом, определяемым равновесием с окружающей средой – водным раствором низкомолекулярного электролита. Анализ базируется на скейлинговой теории. Исследованы зависимости толщины “щеток” от плотности прививки цепей, pH и ионной силы раствора. Предсказаны нетривиальные эффекты роста набухания ионизуемых “щеток” при уменьшении плотности прививки и(или) росте ионной силы.

Около 20 лет назад Александр [1] и Де Женн [2] ввели в теоретическое рассмотрение новую систему – слой полимерных цепей, присоединенных одним концом к непроницаемой матрице, впоследствии названную полимерной “щеткой”. Характерная особенность этой системы – крупномасштабная самоорганизация цепей, проявляющаяся в их растяжении в направлении, перпендикулярном поверхности прививки.

Полимерные щетки – это не абстрактный объект. По существу полимерными щетками являются сегрегированные блоки в мицеллах и суперструктурах блок-сополимеров, цепи звездообразных полимеров, боковые цепи граff-полимеров [3–10]. Слои привитых полимерных цепей применяются на практике для модификации поверхности и регулирования свойств мембран и коллоидных частиц.

Широкое развитие теоретических исследований полимерных щеток обусловлено тем, что эти системы оказались весьма интересным объектом с точки зрения статистической физики полимеров, в связи с теориями критических явлений, фазовых переходов, фазового разделения [11–16]. Первые 10 лет изучения полимерных щеток были посвящены изучению незаряженных систем [17], и лишь позднее в рассмотрение были включены системы, содержащие заряженные группы (полиэлектролитные щетки) [18–26].

Разнообразие взаимодействий в таких щетках (стericеские взаимодействия сегментов полимерных цепей, кулоновские взаимодействия между заряженными группами цепей и нейтрализующими систему низкомолекулярными ионами, энтропийная упругость цепей) обогатило общую картину структуры и термодинамики щеток, рас-

ширило набор различных режимов их поведения, увеличило возможности варьирования внешних параметров. Для незаряженных цепей этими параметрами были плотность прививки цепей, их длина, жесткость, качество растворителя, в который погружена щетка, состав многокомпонентного растворителя; для заряженных цепей к ним добавились степень ионизации цепей, pH раствора и его ионная сила, валентность низкомолекулярных ионов.

Можно выделить два типа полиэлектролитных щеток. В щетках первого типа число и расположение зарядов фиксировано и не меняется при изменении внешних условий. Во втором случае степень ионизации является функцией внешних условий и может изменяться при их вариации. Привитые цепи в щетках первого типа – это статистические сополимеры, в которых определенная доля звеньев является сильным электролитом (например, включает сульфогруппы), а другая часть звеньев не способна к ионизации. Во втором случае элементами щетки являются цепи слабых полиэлектролитов (например, полиакриловой кислоты), все звенья которых в равной степени способны к ионизации. Следуя работе [27], можно говорить об этих системах как о системах с “закаленными” и “отожженными” зарядами соответственно.

Основная часть теоретических исследований полиэлектролитных щеток посвящена “закаленным” системам и лишь в последнее время выполнено несколько работ по “отожженным” системам [23–26].

Данная работа основана на развитых нами ранее теориях полиэлектролитных щеток и посвящена сравнительному анализу поведения двух типов полиэлектролитных щеток. В ней использованы построенные ранее [22, 25] диаграммы состояний щеток обоих типов, базирующиеся на

¹ Работа представлена на Международном симпозиуме “Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах” (Санкт-Петербург, 3–6 октября 1994 г.).

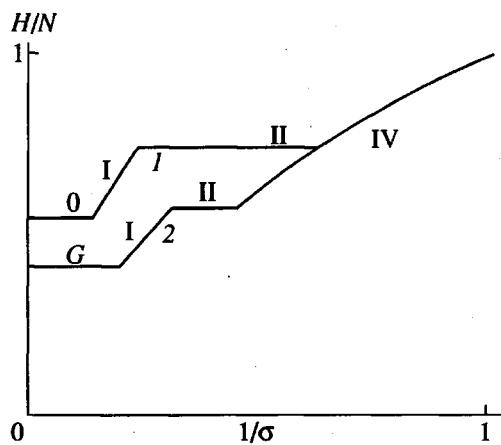


Рис. 1. Схематическая зависимость толщины H , погруженной в воду щетки с закаленным зарядом от плотности прививки $1/\sigma$. Степень ионизации $\alpha_1(I) > \alpha_2(2)$. $0, G, I, II, IV$ – режимы поведения щеток (G – режим гауссова клубка при малой α_2).

скейлинговом анализе результатов теории среднего поля, и рассмотрено изменение свойств систем при варьировании внешних условий. Основное внимание обращено на физическую картину поведения системы; с подробным изложением теории можно ознакомиться в работах [22, 25].

МОДЕЛЬ

Приводимый анализ относится к плоским щеткам, которые образованы гибкими привитыми цепями полиэлектролитов и погружены в воду или в водный раствор одноосновной кислоты (например, HCl), щелочи (например, NaOH) или соли (например, NaCl). Предполагается, что объемные взаимодействия заряженных или незаряженных звеньев одинаковы, вода или водный раствор являются θ-растворителем для всех звеньев цепи. Таким образом, незаряженный полимер предполагается водорастворимым. В случае закаленной системы это относится к неполимеризованному компоненту сополимера (которым может быть, например, полиоксиэтилен), а в случае отожженной системы – к ионизированному полимеру (например, к поликарболовой кислоте) в незаряженном состоянии.

БЕССОЛЕВОЙ ВОДНЫЙ РАСТВОР

Закаленные щетки

Рассмотрим сначала закаленные и отожженные поликислотные щетки, погруженные в воду, не содержащую никаких ионов кроме H^+ и OH^- , при $pH = 7$ и исследуем зависимость характеристик щеток от плотности прививки цепей.

Пусть цепи из N симметричных звеньев, имеющих длину и толщину a , привиты к поверхности со средней плотностью $\rho = 1/\sigma$, где σ – площадь прививки. На рис. 1 схематически представлена зависимость полного размера цепи H от плотности прививки для закаленных систем с фиксированными степенями ионизации $\alpha_1 > \alpha_2$. Цифрами 0–IV отмечены различные режимы поведения цепи [22]. (Режим III будет введен ниже.) В режиме 0 цепи привиты достаточно редко и не взаимодействуют друг с другом. Они не способны удержать около себя свои противоионы, которыми в этой системе являются протоны. Конформации цепей совпадают с конформациями слабо заряженных ($\alpha \ll 1$) полиэлектролитных цепей в разбавленном водном растворе. Согласно современным представлениям [28, 29], такие цепи растянуты неэкранированными кулоновскими взаимодействиями между зарядами, их длины

$$H_0 = L\alpha^{2/3} \quad (1)$$

(L – контурная длина цепи) определяется равенством между упругой силой, препятствующей растяжению цепи, и силой кулоновского растягивания зарядов. Узкая область режима I отвечает переходу от режима 0 индивидуальных цепей к режиму II щетки, удерживающей практически все свои противоионы и являющейся в целом электронейтральной системой ($H_{II}/r_D \gg 1$, r_D – дебаевский радиус ионов в щетке). В режиме II основной силой, растягивающей цепи в направлении, перпендикулярном плоскости прививки, является осмотическое давление низкомолекулярных противоионов, уравновешиваемое, как и ранее, упругой силой. Размер цепей и соответственно толщина щетки в этом режиме

$$H_{II} = L\alpha^{1/2} \quad (2)$$

оказываются не зависящими от σ и большими, чем для индивидуальных цепей (уравнение (1)). В переходной области I имеем

$$H_I = H_0 \left(\frac{H_0}{\sigma} \right)^2 \quad (3)$$

Границы между областями 0, I и I, II на рис. 1 отвечают соотношениям $\sigma = H_0^2 = L^2\alpha^{4/3}$ и $\sigma = H_0^2 (H_0/H_{II}) = L^2\alpha^{3/2}$ соответственно.

Наконец, с ростом плотности прививки и увеличением роли межцепных объемных взаимодействий именно эти взаимодействия становятся основной причиной растяжения цепей. Толщина щетки в этом режиме

$$H_{IV} = L \left(\frac{\sigma}{a^2} \right)^{-1/2} \quad (4)$$

Граница между режимами II и IV отвечает условию $\frac{\sigma}{a^2} = \alpha^{-1}$.

Отметим, что в работе [22] используются буквенные обозначения режимов: 0 – IS, OrS (изотропно распределенные или ориентированные палки), I – PB (режим щетки, впервые полученной Пинкусом [19]), II – OsB (режим щетки, набухающей под действием осмотического давления мобильных противоионов), IV – NB (режим квазинейтральной щетки).

Полезную иллюстрацию общей конформации цепей и структуры щеток дает картина блобов. Во всех режимах цепи могут быть представлены совокупностью гауссовых блобов, полностью вытянутой в одном направлении и неупорядоченной в перпендикулярных направлениях.

Если блоб содержит n звеньев, то максимальный (продольный) H_M и поперечный H_m размеры цепей равны

$$H_M = \left(\frac{N}{n}\right)n^{1/2}a = Ln^{-1/2} \quad (5)$$

$$H_m = \left(\frac{N}{n}\right)^{1/2}n^{1/2}a = (La)^{1/2} \quad (6)$$

Цепи в режимах 0–IV отличаются лишь размером и числом блобов в цепи. Кроме того, в режимах I–IV цепи ориентированы перпендикулярно поверхности и их размер определяет толщину щетки; наличие или отсутствие ориентации в режиме 0 определяется дополнительными условиями (см. подробнее работу [22]).

При переходах между режимами $0 \rightarrow I \rightarrow II \rightarrow IV$ число звеньев в блобе убывает, а растяжение цепей растет. В частности, в режимах 0, II, IV имеем

$$n = \begin{cases} \alpha^{-4/3} & 0 \\ \alpha^{-1} & II \\ \sigma^{1/2}/a & IV \end{cases} \quad (7)$$

Видно, что в режиме II полимерная щетка – это участок цепи, содержащий один заряд, радиус блоба меньше расстояния между привитыми цепями, и щетка представляет собой раствор ориентированных цепей из блобов в водной среде.

В режиме квазинейтральной щетки IV радиус блоба равен расстоянию между цепями, щетка представляется системой плотно уложенных блобов, т.е. расплавом цепей из блобов.

Напомним, что приведенная картина является в известной степени огрубленной, в ней не учитывается внутренняя структура щетки, неоднород-

ность растяжения цепей, распределение их по длинам. Полученные в рамках этой картины степенные (скейлинговые) зависимости характеристик щеток от параметров остаются справедливыми (с точностью до не рассматриваемых здесь численных коэффициентов) и при более детальном описании щеток [11–14]. Они описывают поведение щеток в различных режимах вдали от кроссоверов между ними.

Таким образом, для закаленных полиэлектролитных щеток, погруженных в воду, можно ожидать, что увеличение плотности прививки либо не меняет размеров цепей и толщины щетки, либо приводит к росту толщины щетки.

Отожженные щетки

Покажем, что в случае отожженных цепей зависимость $H = H(\sigma)$ имеет иной характер.

Это связано с тем, что в ионизуемых системах степень ионизации определяется величиной pH, которая вблизи цепей поликислоты, привитых к плоскости, всегда меньше, чем в окружающей среде pH 7. В режиме II, когда щетка в целом электронейтральна, и все собственные противоионы (протоны) содержатся внутри щетки, имеем

$$c_H^{(i)} \approx \alpha c_p, \quad (8)$$

где $c_H^{(i)}$ и c_p – мольные концентрации H^+ и ионизуемых групп полимера соответственно и $pH_i = -\lg c_H^{(i)} < 7$ при $\alpha c_p > 10^{-7}$. Согласно уравнению ионизации



и по закону действующих масс степень ионизации $\alpha = A^-/(A^- + AH)$ определяется выражением

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K}{c_H^{(i)}}, \quad (10)$$

где K – константа ионизации. С учетом условия электронейтральности (уравнение (8)) имеем

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K}{c_p} = \frac{Ka^3}{\Phi_p} \quad (11)$$

и степень ионизации оказывается функцией мольной c_p или объемной Φ_p концентрации звеньев полимера в щетке, которая определяется толщиной щетки

$$\Phi_p = c_p a^3 = \frac{Na^3}{\sigma H} = \frac{L}{H(\sigma/a^2)} \quad (12)$$

Таким образом, согласно уравнению (2), толщина слоя H зависит от степени ионизации α , которая согласно уравнениям (11), (12) в свою очередь зависит от толщины щетки H . Объединяя

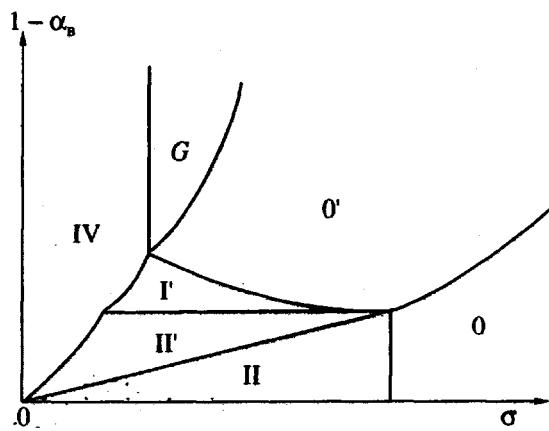


Рис. 2: Диаграмма состояний щеток с отожженным зарядом, погруженных в воду, при $1 - \alpha_b \ll 1$. В режимах 0, II, IV, G зависимость $H = H(\sigma)$ такая же, как для щеток с закаленным зарядом; в режимах 0', Г, II' зависитность $H = H(\sigma)$ является аномальной. Пояснения в тексте.

уравнения (2), (11) и (12) и полагая $\alpha \ll 1$, получаем [25]

$$H_{II}(i) = LK^{1/3} \sigma^{1/3} a^{1/3} = \\ = L \left(\frac{\alpha_b}{1 - \alpha_b} c_H \right)^{1/3} \sigma^{1/3} a^{1/3}, \quad (13)$$

где α_b – степень ионизации поликислоты в водной среде при рН 7, а $c_H = 10^{-7}$ моль/л – концентрация протонов в чистой воде. Согласно уравнению (13) ионизуемая щетка проявляет “аномальные” свойства, ее толщина убывает по мере увеличения плотности прививки $1/\sigma$. Это связано с уменьшением степени ионизации.

Величина α определяется выражением

$$\alpha_{II}^{(i)} = K^{2/3} \sigma^{2/3} a^{2/3} = \left(\frac{\alpha_b}{1 - \alpha_b} c_H \right)^{2/3} \sigma^{2/3} a^{2/3}, \quad (14)$$

так что с ростом $1/\sigma$ система как бы смещается сверху вниз на рис. 1, последовательно проходя через различные плато со все убывающими значениями α . Этому отвечает возрастание блобов (один блоб – один заряд) и уменьшение их числа в цепях (уравнение (7)).

Как и в случае закаленной щетки, дальнейший рост плотности прививки $1/\sigma$ приводит к переходу в режим IV квазинейтральной щетки, толщина которой возрастает с увеличением $1/\sigma$ по формуле (4) и не зависит от степени ионизации α ; последняя остается убывающей функцией $1/\sigma$ (уравнения (11) и (12)).

Зависимость степени ионизации α от плотности прививки $1/\sigma$ имеет место и при малых плотностях прививки (режимы 0 и I), когда электро-

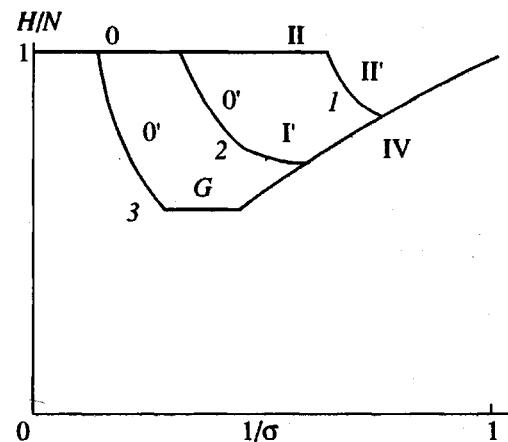


Рис. 3: Схематическая зависимость толщины H щетки от отожженным зарядом, погруженной в воду, от плотности прививки. $1 - \alpha_b \ll 1$. Степень ионизации α_1 (I) $> > \alpha_2$ (2) $> \alpha_3$ (3). 0, 0', G, I, II', II, IV – режимы поведения щеток.

статика плоскости с привитыми цепями эквивалентна электростатике заряженной плоскости. Концентрация протонов в области привитых цепей повышается с ростом $1/\sigma$, что приводит к убыванию степени ионизации [25]

$$c_H^{(i)} = \frac{\alpha^2 N^2}{\sigma^2} a \quad (15)$$

$$\alpha = \left(\frac{K \sigma^2}{N^2 a} \right)^{1/3} = \left(\frac{\alpha_b}{1 - \alpha_b} c_H \right)^{1/3} \left(\frac{\sigma^2}{N^2 a} \right)^{1/3} \quad (16)$$

В результате толщина щетки, как и в режиме II, оказывается убывающей функцией плотности прививки $1/\sigma$

$$H_0 = L \alpha^{2/3} = L \left(\frac{\alpha_b}{1 - \alpha_b} c_H \frac{1}{N^2 a} \right)^{1/3} \sigma^{2/3} \quad (17)$$

$$H_I = L \left(\frac{\alpha_b}{1 - \alpha_b} c_H N a^2 \right)^{2/3} \sigma^{1/3}$$

Таким образом, теория предсказывает уменьшение высоты отожженной щетки с ростом плотности прививки. Анализ показывает, что такая “аномалия” может наблюдаться в полиэлектролитных режимах 0, I, II (которые мы отмечаем в этом случае штрихом) и является наиболее заметной при высокой степени ионизации свободных полиэлектролитных цепей $\alpha_b \approx 1$. На рис. 2 представлена диаграмма состояния щетки, образованной такими цепями в координатах σ , $1 - \alpha_b$, а на рис. 3 зависимости высоты щетки от плотности прививки, соответствующие различным сечениям диаграммы рис. 2.

Влияние pH

Рассмотрим теперь изменения pH растворителя в результате добавления в воду кислоты (например, HCl), pH < 7, или основания (например, NaOH), pH > 7. Ограничимся не слишком большими изменениями pH, такими, что

$$c_{\text{Na}}, c_{\text{Cl}} \ll \alpha c_p \quad (18)$$

В этих условиях изменение pH раствора практически не влияет на характеристики закаленной щетки с фиксированной степенью ионизации, однако может заметным образом сказаться на характеристиках ионизуемой отожженной щетки.

Интересно, что влияние pH на свойства ионизуемой щетки и сам механизм этого влияния оказываются различными в областях pH < 7 и pH > 7.

При pH < 7, когда в воде содержится некоторое количество ионизованной кислоты HCl и pH ≈ -lg c_{Cl} (полагаем c_{Cl} > 10⁻⁷ моль/л), индивидуальные цепи (режим 0), разумеется, ионизованы слабее, чем в чистой воде, из-за роста концентраций протонов. Однако концентрация протонов внутри щетки в режиме II, когда щетка электронейтральна, по-прежнему определяется уравнением (8), вне зависимости от pH внешней среды (при условии выполнения неравенства (18)). Поэтому степень ионизации и толщина щетки в режиме II также оказываются не зависящими от pH среды и для них остаются справедливыми выражения (13) и (14).

Иная ситуация имеет место при pH > 7, когда внешняя водная среда содержит NaOH, pH(OH) ≈ -lg c_{Na}, pH ≈ 14 + lg c_{Na} (полагаем c_{Na} > 10⁻⁷ моль/л). В этом случае меняется степень ионизации цепи не только в режиме 0, но и в режиме II. Возрастание степени ионизации в режиме 0, как и ее убывание в этом режиме в предыдущем случае, очевидным образом связано с изменением pH среды. Эффект в режиме II связан с тем, что противоионами, компенсирующими заряд щетки, являются в этом случае не только ионы H, но и ионы Na. Иными словами, ионы Na замещают часть протонов внутри щетки, концентрация протонов в щетке убывает, заряд щетки растет. Согласно правилу Доннана, относительное содержание одноименно заряженных одновалентных ионов в щетке (индекс *i*) должно быть таким же, как в массе раствора. С учетом неравенства (18) и условия c_{Na} > 10⁻⁷ моль/л имеем

$$c_H^{(i)} = c_{\text{Na}}^{(i)} \frac{c_H}{c_{\text{Na}}} \approx \alpha c_p \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{Na}}} < \alpha c_p \quad (19)$$

Здесь K_{H₂O} = 10⁻¹⁴ – константа ионизации воды и c_H ≈ K_{H₂O} / c_{Na}.

Отсюда по уравнению (10) получаем

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K}{c_p} \frac{c_{\text{Na}}^2}{K_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (20)$$

и, следовательно, толщина и степень ионизации щетки в режиме II возрастают с увеличением c_{Na}:

$$H_{\text{II}} = L(K\sigma a c_{\text{Na}}^2)^{1/3} K_{\text{H}_2\text{O}}^{-1/3} \quad (21)$$

$$\alpha_{\text{II}} = (K\sigma a c_{\text{Na}}^2)^{2/3} K_{\text{H}_2\text{O}}^{-2/3}$$

Отметим, что при слабом подкислении или подщелачивании внешней среды для ионизуемой щетки в режиме II сохраняется "аномальный" эффект уменьшения толщины с ростом плотности прививки 1/σ. Граница проявления "аномально-го" эффекта (переход к режиму IV), согласно теории, не должна зависеть от c_{Cl} (при добавлении HCl), но должна смещаться в сторону больших 1/σ с повышением c_{Na} (при добавлении NaOH).

ВОДНО-СОЛЕВОЙ РАСТВОР

Режим 0

Пусть теперь внешняя среда содержит соль (для определенности NaCl) в концентрации c_s > 10⁻⁷ моль/л. Добавление соли не меняет pH внешней среды, поэтому степень ионизации отожженных индивидуальных цепей не изменяется, как и у закаленных цепей. Меняется, однако, конформация цепей в этом режиме, поскольку электростатические взаимодействия экранируются на расстояниях, больших дебаевского радиуса r_D; его численное значение (в нм) для водного раствора одновалентной соли дается выражением

$$r_D = 0.3 c_s^{-1/2} \quad (22)$$

Проблема конформаций индивидуальных гибкоцепных полиэлектролитов в водно-солевом растворе не может считаться окончательно решенной. Наиболее реалистичной нам представляется модель работы [30]. Согласно этой модели при H₀ > r_D цепь представляется совокупностью неупорядоченных непроницаемых элементов размера r_D, причем, если r_D > an^{1/2} (уравнения (1), (7)), то на масштабе r_D сохраняется картина вытянутой цепи из блобов размера an^{1/2}, а при r_D < an^{1/2} макромолекула представляется совокупностью гауссовых блобов. Размер цепи в режиме 0

$$H_0(S) = H_0^{3/5} r_D^{2/5} \sim c_s^{-1/5} \quad (23)$$

уменьшается с ростом концентрации соли.

Поведение цепей при большей плотности прививки различно для закаленного и отожженного заряда.

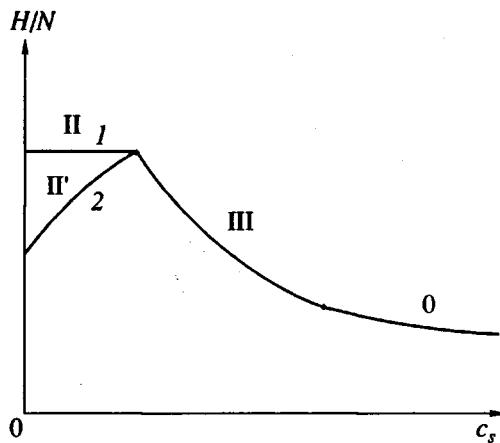


Рис. 4. Схематическая зависимость толщины H щетки, погруженной в водно-солевой раствор, от концентрации соли. 1 – щетка с закаленным зарядом, 2 – щетка с отожженным зарядом.

Закаленные щетки

Начнем с анализа режима II, в котором щетка в целом электронейтральна, т.е. отрицательный заряд щетки практически полностью компенсирован избытком положительных ионов (ионы Na) по сравнению с отрицательными (ионы Cl). Отметим, что при $c_s > 10^{-7}$ моль/л концентрациями ионов H и OH можно пренебречь. Из правила Доннана

$$\frac{c_{\text{Na}}^{(i)}}{c_{\text{Na}}^{(0)}} = \frac{c_{\text{Cl}}^{(0)}}{c_{\text{Cl}}^{(i)}} \quad (24)$$

и условия электронейтральности щетки

$$c_{\text{Na}}^{(i)} = \alpha c_p + c_{\text{Cl}}^{(i)} \quad (25)$$

получаем, учитывая, что $c_{\text{Na}}^{(0)} = c_{\text{Cl}}^{(0)} = c_s$, и обозначив $c_{\text{Na}}^{(i)} = c_+^{(i)}$, $c_{\text{Cl}}^{(i)} = c_-^{(i)}$

$$c_{\pm}^{(i)} = \pm \frac{\alpha c_p}{2} + \sqrt{\left(\frac{\alpha c_p}{2}\right)^2 + c_s^2} \equiv \begin{cases} \frac{\alpha c_p (1 \pm 1)}{2} & \frac{\alpha c_p}{2} \gg c_s \\ c_s + \frac{\alpha c_p}{2} \left[\pm 1 + \frac{\alpha c_p}{4 c_s} \right] & \frac{\alpha c_p}{2} \ll c_s \end{cases} \quad (26a)$$

$$(26b)$$

При сравнительно малой концентрации соли (уравнение (26a)) содержание противоионов в щетке практически не отличается от их концентрации в щетке, погруженной в воду (хотя тип противоионов изменился, ионы Na сменили ионы H). Это отвечает сохранению режима II и всех присущих ему степенных зависимостей. Так, толщина щетки H определяется уравнением (2) и не зависит ни от плотности прививки цепей $1/\sigma$, ни от

концентрации соли c_s (точнее, линейно убывает с ростом σc_s , но в рассматриваемом приближении лишь степенные зависимости трактуются как зависимости).

При сравнительно высокой концентрации c_s соли во внешнем растворе (уравнение (26b)) концентрации соли в щетке лишь на малую величину $\alpha^2 c_p^2 / c_s$ превышает заданное значение c_s . Этот малый избыток приводит к разности осмотических давлений ионов, находящихся внутри и снаружи щетки, и определяет толщину H щетки (режим III):

$$H_{\text{III}} = L \left(\frac{\alpha^2}{c_s \sigma a} \right)^{1/3} \quad (27)$$

При дальнейшем росте c_s щетка преходит либо в режим IV – квазинейтрального поведения (при достаточной плотности прививки $1/\sigma$), либо в режим изолированных цепей (уравнение (23)) при меньших плотностях прививки $1/\sigma$, когда в водном растворе щетка находится в переходном режиме I.

Зависимость толщины щетки H от концентрации соли c_s во внешнем растворе представлена на рис. 4. Плотность прививки и заряд щетки выбраны так, чтобы при $c_s = 0$ щетка находилась в режиме II. Как следует из уравнений (2), (4) и (27), рост концентрации соли приводит к переходу $\text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{IV}$, убыванию размеров в режиме III и к приближенному постоянству размеров в режимах II и IV. Границе режимов II/III отвечает $c_s = \alpha^{1/2} \sigma^{-1} a^{-1}$; границе III/IV – $c_s = \alpha^2 \sigma^{1/2} a^{-4}$.

Отожженные щетки

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, добавление соли во внешний раствор приводит в режиме II к замене избыточных протонов, нейтрализующих заряд щетки, на ионы Na , величина pH в щетке возрастает с повышением c_s . Концентрация протонов $c_{\text{H}}^{(i)}$ в щетке, в соответствии с правилом Доннана, определяется соотношением

$$c_{\text{H}}^{(i)} = c_{\text{H}}^{(0)} \frac{c_{\text{Na}}^{(i)}}{c_s} \equiv \left\{ \begin{array}{l} \alpha c_p \frac{c_{\text{H}}^{(0)}}{2 c_s}, \\ c_{\text{H}}^{(0)} \end{array} \right. \quad (28a)$$

$$(28b)$$

где последние приближенные равенства учитывают уравнения (26a) и (26b) и условие $c_s > c_{\text{H}}^{(0)} = 10^{-7}$ моль/л.

Таким образом, для отожженной щетки добавление соли в режиме II (как и добавление NaOH) уменьшает кислотность среды в щетке и, следо-

вательно, растет степень ионизации цепи. По уравнениям (28а) и (10) имеем

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K}{c_p} \frac{c_s}{10^{-7}} \quad (29)$$

Полагая $\alpha \ll 1$ и подставляя выражение (29) в формулу (2), получаем

$$H_{II}(i) = L(Ka\sigma c_s)^{1/3} \times 10^{7/3} = \\ = L \left(\frac{\alpha_b}{1-\alpha_b} a\sigma c_s \right)^{1/3} \quad (30)$$

Следовательно, не только уменьшение плотности прививки $1/\sigma$, но и рост концентрации соли c_s приводит к "аномальному" эффекту – увеличению толщины ионизируемой щетки.

При дальнейшем повышении концентрации соли c_s концентрация протонов в щетке становится близкой к их концентрации во внешней среде (уравнение (28б)), степень ионизации цепей в щетке достигает значений, близких к α_b , и в режиме III поведение отожженной щетки становится практически неотличимым от поведения закаленной щетки. В результате зависимость толщины щетки от концентрации соли оказывается немонотонной (рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотренные в этой работе "аномальные" эффекты: рост набухания отожженной щетки при уменьшении плотности прививки и (или) добавлении соли во внешний водный раствор и немонотонность соответствующих зависимостей имеют весьма общий характер. Они могут и должны наблюдаться в полиэлектролитных гелях, заряженных мицеллах, блок-сополимерах, везикулах, клетках.

Основные требования к системам, где такие эффекты должны наблюдаться, сформулированы ниже.

Наличие связанного заряда внутри подсистемы, ограниченной мемброй.

Мембрана не проницаема для этого заряда и непроницаема для свободных зарядов (ионов) и растворителя.

Мембрана обладает гибкостью и допускает изменение размера подсистемы.

Величина связанного заряда не постоянна, а определяется равновесием со средой внутри мембраны.

Среда внутри мембранны находится в равновесии с внешней средой (растворителем).

Геометрия и размер подсистемы, ограниченной мембраной, обеспечивают ее электронейтральность.

Хотя конкретные соотношения для степени набухания различных подсистем могут зависеть от их физической природы, знак предсказываемых эффектов должен быть инвариантен относительно физической природы подсистем.

Отметим также, что хотя в данной работе рассматривались лишь поликислотные щетки, несущие отрицательный связанный заряд, все результаты в равной мере относятся и к положительно-му связанным заряду при соответствующих переформулировках. В частности, в этом случае рост степени ионизации будет наблюдаться при добавлении в воду не щелочи, а кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5797) и Международного научного фонда (грант NT8000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alexander S.J. // J. Phys. (Paris). 1977. V. 38. № 8. P. 983.
2. De Gennes P.G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
3. Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1862.
4. Birshstein T.M., Zhulina E.B. // Polymer. 1984. V. 25. № 10. P. 1453.
5. Жулина Е.Б., Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 773; Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2589.
6. Бирштейн Т.М., Борисов О.В., Жулина Е.Б., Ходлов А.Р., Юрасова Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1169.
7. Birshstein T.M., Zhulina E.B. // Polymer 1989. V. 30. № 1. P. 170; 1990. V. 31. № 7. P. 1312.
8. Birshstein T.M., Lyatskaya Yu.V., Zhulina E.B. // Polymer. 1990. V. 31. № 11. P. 2185; 1991. V. 32. № 7. P. 1299.
9. Zhulina E.B., Lyatskaya Yu.V., Birshstein T.M. // Polymer. 1992. V. 33. № 2. P. 333; 343. № 13. P. 2750.
10. Fredrickson G.H. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 2825.
11. Семенов А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
12. Скворцов А.М., Павлушков И.В., Горбунов А.А., Жулина Е.Б., Борисов О.В., Прямыцын В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1615.
13. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2610; Europhys. Lett. 1988. V. 5. № 5. P. 413.
14. Zhulina E.B., Borisov O.V., Pryamitsyn V.A., Birshstein T.M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 140.
15. Klushin L.I., Skvorcov A.M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 7. P. 1549.
16. Birshstein T.M., Lyatskaya Yu.V. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 5. P. 1256.
17. Halperin A., Tirrell M., Lodge T.P. // Adv. Polym. Sci. 1991. V. 31. P. 100.

18. Misra S., Varausi S., Varausi P.P. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 11. P. 4173.
19. Pincus P. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 10. P. 2912.
20. Borisov O.V., Birshtein T.M., Zhulina E.B. // J. Phys. II. 1991. V. 1. № 5. P. 521; 1992. V. 2. № 1. P. 63.
21. Ross R., Pincus P. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 1503.
22. Borisov O.V., Birshtein T.M., Zhulina E.B. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 17. P. 4795.
23. Misra S., Varausi S. // J. Colloid Interface Sci. 1991. V. 146. № 1. P. 251.
24. Israels R., Leemakers F., Fleer G. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 11. P. 3087.
25. Zhulina E.B., Birshtein T.M., Borisov O.V. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1491.
26. Lyatskaya Yu.V., Leemakers F.A.M., Fleer G.J., Zhulina E.B., Birshtein T.M. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 3562.
27. Raphael E., Joanny J.F. // Europhys. Lett. 1990. № 13. P. 623.
28. De Gennes P.G., Pincus P., Velasco R.M., Brochard F. // J. Phys. France. 1976. V. 37. P. 1461.
29. Khohlov A.R., Khachaturian K.A. // Polymer. 1982. V. 23. № 9. P. 1742.
30. Barrat J.-L., Joanny J.F. // Europhys. Lett. 1993. V. 24. P. 333.

Polyelectrolyte “Brushes” with a Fixed Charge Distribution in the Chains and Ionizable “Brushes”

T. M. Birshtein, E. B. Zhulina, and O. V. Borisov

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—The properties of polyelectrolyte “brushes” with a fixed charge distribution and those with the charge controlled by the equilibrium with the environment, that is, an aqueous solution of a low-molecular-mass electrolyte, are compared. The analysis performed rests on the scaling theory. The thickness of brushes is examined as a function of grafting density, pH, and ionic strength of solution. Abnormal swelling of ionizable brushes with a decrease in grafting density and/or increase in ionic strength of solution is predicted.