

УДК 541.64:536.4

ГИДРОФОБНАЯ АГРЕГАЦИЯ В МИКРОФАЗНО РАССЛОЕННОМ ГЕЛЕ ГИДРОФОБНО МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ¹

© 2005 г. А. С. Андреева*, А. И. Фоменков**, А. Х. Исламов***, А. И. Куклин***,
О. Е. Филиппова****, А. Р. Хохлов*, ****

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Высший химический колледж Российской академии наук
125047 Москва, Миусская пл., 9

***Объединенный институт ядерных исследований
141980 Дубна Московской обл.

****Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 18.05.2004 г.
Принята в печать 31.08.2004 г.

Методами ЯМР и УФ-спектроскопии показано, что перестройка микроструктуры микрофазно расслоенных гидрогелей гидрофобно модифицированной полиакриловой кислоты при введении заряженных групп происходит без разрушения гидрофобных агрегатов. На основании этих данных и кривых малоуглового нейтронного рассеяния предложена схема структурной реорганизации гелей, обусловленной введением заряда.

ВВЕДЕНИЕ

Микрофазное расслоение характерно для полимерных систем с конкуренцией короткодействующих сил притяжения и дальнодействующего стабилизирующего фактора, препятствующего разделению системы на макроскопические фазы. Микрофазное расслоение можно наблюдать в линейных полимерах, в частности в блок-сополимерах [1–3], в смесях слабо заряженных поликатионов и полианионов с несовместимостью незаряженных звеньев [4, 5], в смесях заряженного и нейтрального полимеров [6, 7], в смесях двух одновременно заряженных полиэлектролитов с разной долей заряженных звеньев, в растворах полиэлектролитов в плохих растворителях [8], в привитых сополимерах [9].

Микрофазное расслоение обнаружено также и в сшитых полимерных системах, например, в ге-

лях на основе сополимеров N-изопропилакриламида и акрилата натрия [10], в гелях гидрофобно модифицированной полиакриловой кислоты (ПАК) [11].

Как известно, многие сшитые полимеры чрезвычайно восприимчивы к воздействию внешних факторов (температуры, pH, состава растворителя и т.д.): они способны менять свой объем в десятки и даже сотни раз в ответ на небольшое изменение внешних условий [12]. Было показано [11], что, используя явление микрофазного расслоения, можно получить сшитые полимерные системы, в которых небольшим изменением внешних условий можно контролировать не только объем геля, но и егоnanoструктуру. Это создало предпосылки для получения полимерных систем с nanoструктурой, восприимчивой к внешним воздействиям.

Одним из ярких примеров таких систем является набухший в воде гель гидрофобно модифицированной ПАК, содержащий небольшое количество (10–20 мол. %) гидрофобных *n*-додецильных боковых групп, которые стремятся агрегировать между собой, чтобы уменьшить энергетически невыгодный

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33259) и программы “Университеты России” (грант УР.06.03.038).

E-mail: andreeva@polly.phys.msu.ru (Андреева Ассоль Сергеевна).

контакт с водой [11]. Совокупность таких гидрофобных мицеллоподобных агрегатов, определенным образом расположенных в пространстве трехмерной сетки геля, формирует уникальную nano-структуру геля. Эта nanoструктура чрезвычайно чувствительна к небольшим изменениям pH среды, вызывающим ионизацию звеньев геля. Показано [11], что при ионизации всего 2 мол. % звеньев геля гидрофобно модифицированной ПАК происходит кардинальная перестройка микроструктуры геля, сопровождающаяся появлением на кривых малоуглового нейтронного рассеяния интенсивного пика, соответствующего среднему расстоянию 224 Å. Возникновение корреляции на больших масштабах было объяснено микрофазным расслоением геля с образованием чередующихся гидрофобных областей (кластеров), состоящих из плотно упакованных гидрофобных мицелл, и гидрофильных областей, образованных цепями ПАК, набухшими в воде.

Предполагается, что заряженные звенья геля локализуются на поверхности кластеров или в объеме гидрофильных областей. Интенсивность и положение "пика кластеров" на кривой нейтронного рассеяния чрезвычайно восприимчивы к pH среды, вызывающей ионизацию геля. Повышение степени ионизации с 2 до 20 мол. % приводит к значительному смещению пика рассеяния в сторону больших углов, что соответствует сокращению среднего расстояния между кластерами с 224 до 80 Å [11]. Такое драматическое изменение микроструктуры объяснено тем, что при увеличении степени заряженности геля электростатическое отталкивание вызывает "дробление" кластеров, приводящее к росту суммарной площади их поверхности и соответственно к увеличению расстояния между одноименно заряженными группами на поверхности кластера.

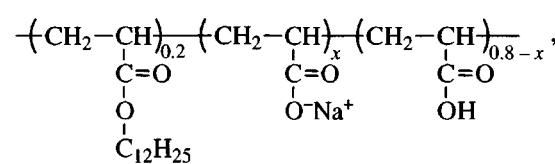
Таким образом, гели гидрофобно модифицированной ПАК можно отнести к классу "умных" полимерных систем, nanoструктуру которых можно варьировать, изменения параметры внешней среды, например pH. Поэтому изучение закономерностей, в соответствии с которыми изменяется nanoструктура гидрофобно модифицированных гелей под влиянием внешних факторов, является перспективным направлением в области дизайна макромолекул. В работе [11] подробно описаны общие закономерности, в соответствии с которыми изменяется микроструктура гидрофобно модифицированных гелей при варировании как

химического состава гелей, так и внешних параметров. Однако для направленного получения систем с заданными свойствами необходимо понимать и механизм реорганизации мицеллярной микроструктуры гидрофобно модифицированных гелей. В частности, интересно выяснить, сопровождается ли процесс микрофазного расслоения в гидрофобно модифицированных гелях разрушением гидрофобных мицелл или же, наоборот, он направлен на сохранение мицелл неразрушенными. Цель настоящей работы – определение доли неразрушенных гидрофобных агрегатов при различных степенях заряженности геля гидрофобно модифицированной ПАК с помощью двух независимых методов (ЯМР и УФ-спектроскопии), что позволит сделать предположение о структурной организации геля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали акриловую кислоту ("Fluka", чистота > 99%), дополнительно очищенную перегонкой непосредственно перед синтезом; *n*-додецилакрилат ("Scientific Polymer Products, Inc."); ДМФА ("Lancaster"); N,N'-метиленбисакриламид ("Fluka", чистота более 99.5%); этанол ("Fluka"), дополнительно очищенный перегонкой с отбором фракции с $T_{\text{кип}} = 77.5-77.8^{\circ}\text{C}$; 1 M раствор NaOH ("Fluka", 1 N standard solution), пирен ("Fluka", чистота более 97%), дополнительно двукратно очищенный перекристаллизацией из этанола в воду; D₂O ("Fluka", 99.9% D); метанол ("Fluka", чистота более 99.8%).

В качестве объектов исследования были выбраны гели гидрофобно модифицированной ПАК, содержащие 20% *n*-додецилакрилатных звеньев и 80% звеньев акриловой кислоты (гели C12-20), химическое строение которых приведено ниже.



где $x = 0.02, 0.2$.

Гели синтезировали свободнорадикальной copолимеризацией акриловой кислоты и *n*-додецилакрилата в растворе ДМФА по методике [13]. В качестве сшивющего агента использовали

N,N'-метиленбисакриламида в количестве, необходимом для получения сетки геля с частотой спи-вок 1 на 66 мономерных звеньев. Содержание гидрофобных групп в геле определяли методом ПМР. Статистическое распределение *n*-додецилакрилатных звеньев вдоль цепи полимера было показано при помощи метода ЯМР ^{13}C .

Полученный гель многократно промывали в этаноле от непрореагировавших исходных реагентов и ДМФА в течение месяца. Очищенный, набухший в этаноле гель нарезали на куски и сушили в термостатируемом шкафу до постоянной массы. Масса высушенных образцов составляла ~0.028 г. К сухим образцам добавляли рассчитанное количество 1 М раствора NaOH, чтобы заданное количество звеньев геля (2–20 мол. %) перевести в солевую форму. Для удаления небольшого количества воды, добавленной к гелям со щелочью, их подвергали лиофильной сушке.

Образцы для УФ-спектроскопии готовили следующим образом. К каждому из высушенных гелей добавляли по 200 мкл раствора пирена в этаноле определенной концентрации в диапазоне 4.4×10^{-4} – 0.032 моль/л. Этанол удаляли высушиванием в течение 3 суток в термостатируемом шкафу. После сушки добавляли определенное количество воды, необходимое для достижения во всех образцах одинаковой степени набухания $\alpha = 8$, которую рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{m_{sw} - m_{dry}}{m_{dry}},$$

где m_{sw} и m_{dry} – масса геля в набухшем и сухом состояниях соответственно. После добавления воды образцы оставляли на несколько суток для равновесного распределения растворителя по всему объему геля.

Концентрацию пирена в образцах геля определяли спектрофотометрически по поглощению на длине волны 338 нм. Поглощение образцов геля измеряли в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 0.01 см на спектрофотометре Hewlett-Packard 8452A.

Образцы для измерений с помощью методов ЯМР и малоуглового рассеяния нейтронов готовили аналогично образцам для УФ-спектроскопии с тем отличием, что в них не добавляли пирен, а в качестве растворителя использовали D₂O.

Исследования методом ЯМР выполняли на приборе “Bruker” (модель WM-250), рабочая частота для ^{13}C 62.9 МГц. Накопление проводили в режиме полной развязки от протонов, число сканирований составляло 79000, время измерения ~13 ч. В качестве внутреннего стандарта использовали метanol ($\delta_{\text{CH}_3\text{OH}} = 49.9$ м.д.).

Образцы исследовали методом малоуглового рассеяния нейтронов на времяпролетном модернизированном спектрометре ЮМО, расположенным на четвертом канале высокопоточного [14] импульсного реактора ИБР-2 в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна). При исследовании использовали двухдетекторную систему, поэтому диапазон значений волнового вектора $Q = 0.006$ –0.5 Å⁻¹. Применили стандартные программы управления [15] и обработки экспериментальных данных [16]. Измерительные кюветы для образцов представляли собой алюминиевые боксы с кварцевыми окнами, изготовленные в форме диска диаметром 2 см и толщиной 2 мм. В качестве фонового образца использовали тяжелую воду. Кюветы помещали в кассетницу, находящуюся в термостатируемом боксе с температурной стабилизацией до 0.03°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые малоуглового нейтронного рассеяния заряженного и незаряженного гидрофобно модифицированных гелей C12-20 в полулогарифмических координатах. Видно, что на кривой рассеяния незаряженного геля C12-20 (кривая 1) присутствует единственный пик при значении волнового вектора $Q = 0.119$ Å⁻¹. Этот пик обусловлен корреляцией в распределении гидрофобных мицелл в объеме геля (“пик мицелл”) [11]. Введение 2 мол. % заряженных звеньев в гель приводит к появлению второго пика на малых углах при $Q = 0.029$ Å⁻¹ (кривая 2), причем интенсивность этого пика значительно превышает интенсивность первого пика, так что положение максимума “пика мицелл” оказывается почти полностью скрытым плечом второго малоуглового пика.

В работе [11] показано, что пик при $Q = 0.029$ Å⁻¹ вызван микрофазным расслоением в геле, в результате которого гидрофобные мицеллы, изначально равномерно распределенные в набухшей в воде гидрофильной сетке полиакрилатного геля в

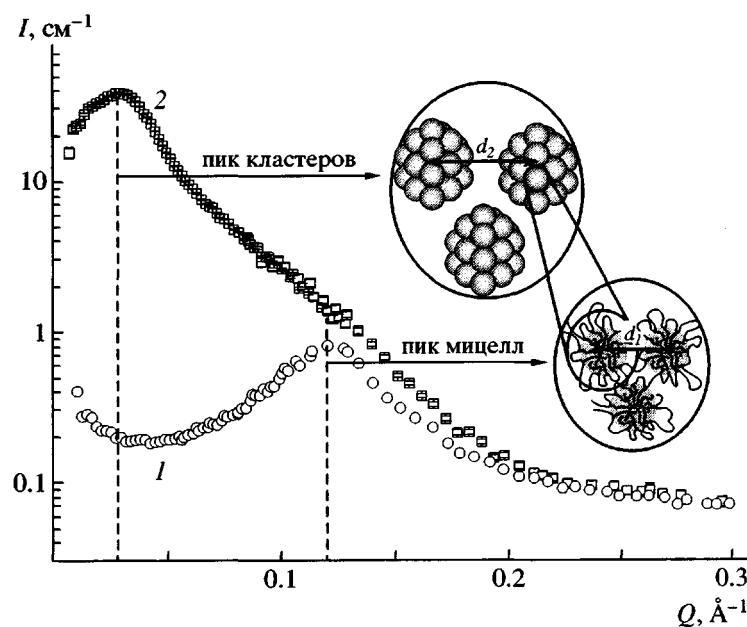


Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов гидрофобно модифицированных гелей С12-20, содержащих 0 (1) и 2 мол. % заряженных звеньев. Степень набухания геля в D_2O $\alpha = 0.5$ (1) и 8 (2).

условиях отсутствия заряда, при зарядении, уплотняясь, агрегируют между собой с образованием надструктур – гидрофобных кластеров. Корреляции в распределении этих кластеров по объему геля и являются причиной возникновения пика на малых углах (“пик кластеров”) на кривой нейтронного рассеяния заряженного геля.

Рассмотрим, как влияет содержание заряженных звеньев в геле на положение “пика кластеров”. На рис. 2а представлены кривые малоуглового нейтронного рассеяния в линейном масштабе для гидрофобно модифицированных гелей, содержащих разное количество заряженных групп. Видно, что увеличение содержания заряженных звеньев приводит к уменьшению интенсивности малоуглового пика и к его смещению в сторону больших углов. Аналогичное поведение наблюдалось для гелей С12-20 с меньшей степенью набухания ($\alpha = 2$) [11] (рис. 2б). Смещение пика в сторону больших углов с одновременным уменьшением его интенсивности при увеличении степени заряженности геля с 2 до 20 мол. % объясено “дроблением” кластеров на более мелкие, в результате чего среднее расстояние между кластерами уменьшается. При этом, по-видимому, существенного изменения размеров гидрофобных мицелл не происходит, поскольку, как видно из рис. 1, положение “пика мицелл” на спектре ге-

ля С12-20, содержащего 2 мол. % заряженных групп, практически совпадает с его положением на спектре незаряженного геля.

Предложенная на основании данных малоуглового нейтронного рассеяния модель строения – гидрофобное расслоение по одному из двух теоретически возможных механизмов. Дробление кластеров по первому механизму осуществляется за счет разрушения некоторого количества мицелл, входящих в состав кластера, таким образом, в кластере постепенно образуются каналы, которые представляют собой набухшие в воде цепи ПАК, содержащие неагрегированные гидрофобные радикалы. При такой реализации микрофазного расслоения в системе постепенно накапливаются энергетически невыгодные контакты гидрофобных радикалов с водой. Микрофазное расслоение по второму механизму происходит с сохранением всех гидрофобных мицелл, т.е. реорганизация микроструктуры происходит только вследствие перераспределения гидрофобных агрегатов в объеме геля. Второй механизм, на первый взгляд, представляется энергетически более выгодным, чем первый.

Чтобы исследовать, разрушаются ли мицеллы при перестройке микроструктуры геля, были выбраны образцы гелей С12-20, содержащие наибольшее количество заряженных групп из рас-

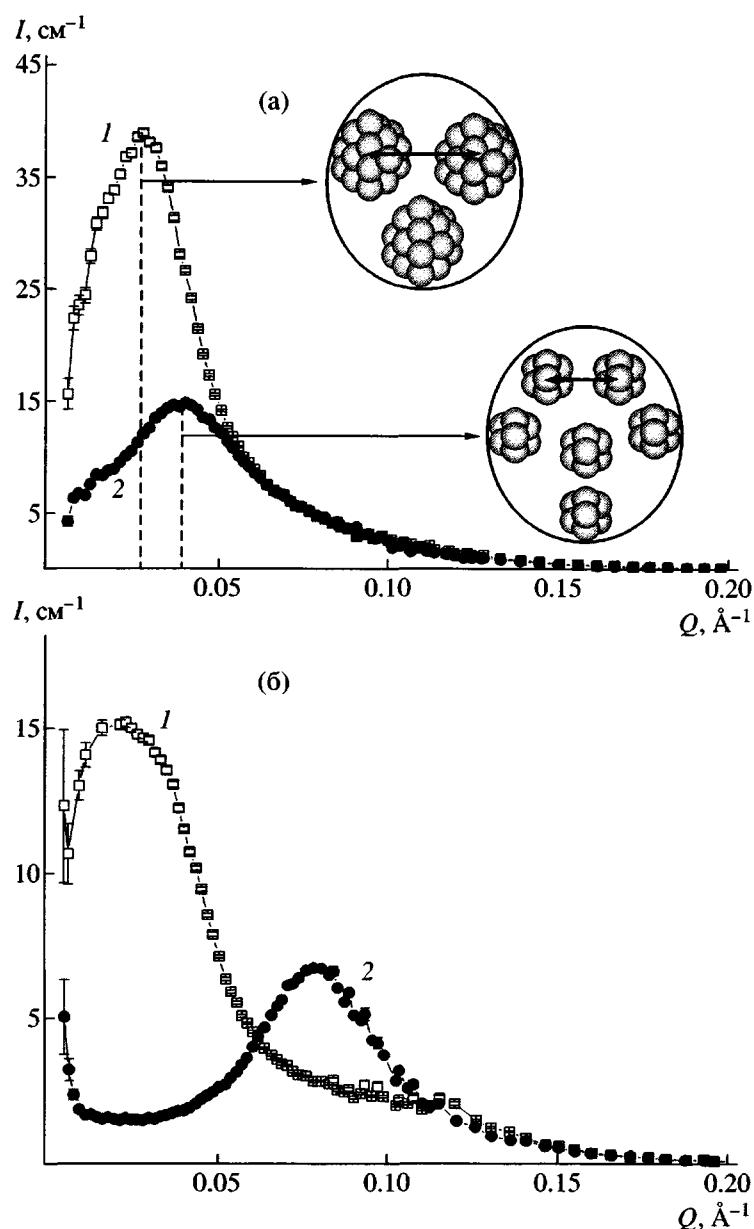


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов гидрофобно модифицированных гелей С12-20, содержащих 2 (1) и 20 мол. % (2) заряженных звеньев. Степень набухания гелей в D_2O $\alpha = 8$ (а) и 2 (б).

сматриваемого диапазона (20 мол. %) и характеризующиеся высокой степенью набухания ($\alpha = 8$). В таких условиях можно ожидать разрушения наибольшего количества гидрофобных агрегатов, если оно имеет место. Исследования проводили с помощью двух комплементарных методов – ЯМР и УФ-спектроскопии.

Применение метода ЯМР для изучения гидрофобной агрегации основывается на том, что микропокрытие алкильной группы в гидрофобном агрегате и в водной среде различно; это обуслов-

ливает наличие разных пиков на спектре. По их соотношению можно вычислить долю агрегированных гидрофобных цепей. Каждому из состояний алкильного радикала (агрегированному и неагрегированному) соответствует свой пик концевых метильных групп CH_3 (14.9 и 14.5 м.д.) и предконцевых метиленовых групп CH_2 (23.5 и 23.1 м.д.) [17, 18]. Следует отметить, что в полиэлектролитном геле обмен между двумя формами гидрофобных групп (агрегированной и неагрегированной) происходит существенно медленнее, чем в мицеллах низкомолекулярных ПАВ, из-за

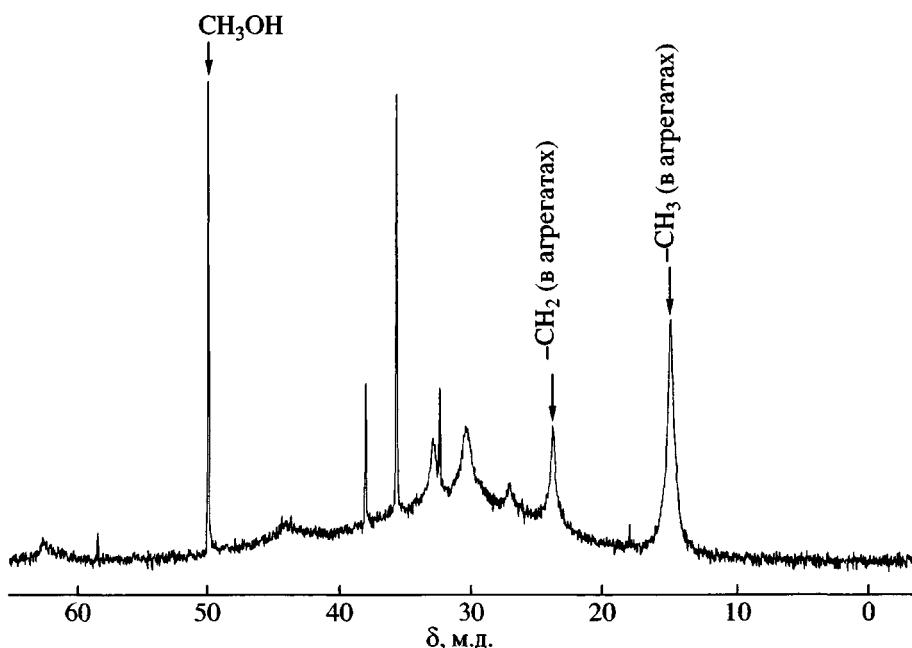


Рис. 3. Спектр ЯМР образца геля C12-20, содержащего 20 мол. % заряженных групп. Степень набухания геля в D_2O $\alpha = 8$.

того, что в геле ассоциирующие гидрофобные группы ковалентно связаны с основными цепями полимера. Такой медленный обмен делает возможным наблюдение на спектре ЯМР отдельных пиков, соответствующих агрегированному и неагрегированному состояниям.

На рис. 3 представлен спектр ЯМР образца геля C12-20, содержащего 20 мол. % заряженных групп, взятого при степени набухания в D_2O $\alpha = 8$.

Видно, что на спектре присутствуют только пики углерода концевой метильной (14.9 м.д.) и метиленовой (23.5 м.д.) групп, отвечающие агрегированному состоянию гидрофобных радикалов. Таким образом, данные ЯМР свидетельствуют о том, что практически все *n*-алкильные группы в геле находятся в агрегированном состоянии.

Чтобы подтвердить данные ЯМР-спектроскопии, для оценки доли гидрофобных групп, включенных в агрегаты, был использован еще один независимый метод, основанный на определении предельной растворимости пирена в геле с помощью УФ-спектроскопии. Гидрофобный зонд пирен имеет низкую растворимость в воде (7×10^{-7} моль/л) [19]. Однако если в водной среде присутствуют гидрофобные агрегаты, растворимость пирена существенно повышается, что связано с солюбилизацией гидрофобных молекул пирена внутри

гидрофобных агрегатов. Чем больше объем гидрофобных агрегатов в системе, тем выше растворимость пирена [19]. Таким образом, из значения предельной растворимости пирена можно определить общий объем гидрофобных агрегатов в системе.

С целью определения предельной растворимости пирена была приготовлена серия образцов геля с различным содержанием пирена. На рис. 4 представлена зависимость оптической плотности образцов геля C12-20 ($\alpha = 8$) на длине волны 338 нм (D_{338}) от концентрации добавленного в них пирена c . Видно, что при низких концентрациях величина D_{338} линейно возрастает с увеличением содержания пирена. Затем при некоторой концентрации пирена достигается предел на указанной зависимости, связанный с тем, что гель становится неспособным солюбилизировать добавленный пирен. По концентрации пирена, при которой происходит насыщение геля, можно определить величину предельной растворимости пирена в системе. Она оказалась равной 0.0032 моль/л. Используя эту величину, рассчитали общий объем гидрофобных агрегатов в системе по методике [17]. Показано, что он составляет ~43% от общего объема полимера.

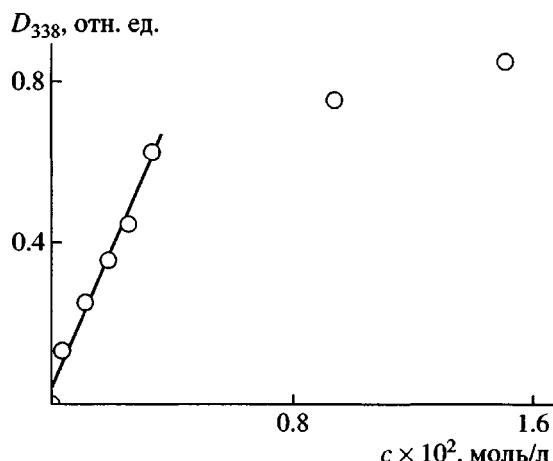


Рис. 4. Зависимость оптической плотности образцов гидрофобно модифицированного геля C12-20 от концентрации добавленного в них пирена. Степень набухания геля в H_2O $\alpha = 8$.

Сравним эту величину с общим объемом боковых *n*-додецильных групп в системе, который можно оценить из соотношения

$$V_{hf} = V_{tail}N_A v,$$

где V_{hf} – объем гидрофобной фазы всего образца, V_{tail} – объем одной *n*-додецильной группы ($V_{tail} = 350 \text{ \AA}^3$ [20, 21]), N_A – число Авогадро, v – рассчитанное количество *n*-додецильных групп в образце (моли).

Расчеты показали, что общий объем гидрофобных заместителей составляет ~42% от общего объема геля. Общий объем гидрофобной фазы, способной солюбилизировать пирен, оказался равен общему объему гидрофобных групп в системе. Это означает, что практически все гидрофобные звенья полимерных цепей включены в агрегаты. Таким образом, с помощью двух независимых методов было показано, что введение 20% заряженных звеньев в гель C12-20 не приводит к разрушению гидрофобных агрегатов.

Полученные данные позволяют предположить, что перестройка геля в результате микрофазного расслоения происходит для того, чтобы сохранить гидрофобные агрегаты неразрушенными. Принимая во внимание этот факт, можно предположить две принципиально возможные структуры микрофазно расслоенного геля, предполагая в первом приближении, что кластеры

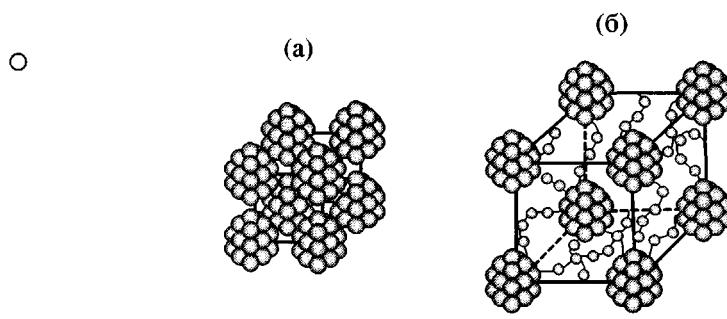


Рис. 5. Возможные структуры микрофазно расслоенного геля: кластеры расположены вплотную друг к другу (а), соседние кластеры соединены "проходными цепями" (б).

расположены в вершинах кубической решетки² (рис. 5).

В первой структуре кластеры находятся почти вплотную друг к другу: расстояние между их поверхностями в среднем не превышает 10 Å, что соответствует длине четырех звеньев акриловой кислоты, разделяющих соседние гидрофобные группы на полимерной цепи гидрофобно модифицированной ПАК C12-20. Во второй структуре геля границы кластеров находятся друг от друга на расстоянии, существенно превышающем 10 Å. В этом случае необходимо предположить, что в пространстве между кластерами расположены длинные участки полимерных цепей, содержащие одиночные мицеллы (иначе невозможно обеспечить агрегацию всех гидрофобных групп).

Проанализируем данные нейтронного рассеяния, чтобы определить наиболее вероятную структуру микрофазно расслоенного геля. Из положения "пика кластеров" Q_{max} можно определить среднее расстояние между соседними кластерами d в системе ($d = \frac{2\pi}{Q_{max}}$) и оценить объем ячейки как d^3 . Принимая во внимание, что на одну ячейку приходится один кластер (как для простой кубической решетки), оценим долю объема ячейки, занятую кластером. При этом необходимо учесть, что объем кластера складывается не только из объема самих гидрофобных *n*-додецильных групп, но и из объема цепей ПАК на по-

² В литературе нет данных, показывающих, какая именно решетка (например, кубическая или гексагональная) реализуется в таких системах. Здесь простая кубическая решетка используется как наиболее простой случай распределения кластеров.

Размеры кластеров и расстояния между ними для гелей гидрофобно модифицированной ПАК C12-20, набухших в D₂O ($\alpha = 8$) с разным содержанием заряженных звеньев

Содержание заряженных звеньев, мол. %	$d, \text{ \AA}$	Средний объем кластера $V_{\text{cluster}} \times 10^{-6}, \text{ \AA}^3$	Доля ячейки, занятая кластером V_{cluster}/d^3	Средний радиус кластера $R, \text{ \AA}$	Расстояние между поверхностями кластеров $d - 2R, \text{ \AA}$
2	224	1.6	0.145	73	78
20	157	0.56	0.145	50	57

верхности мицелл, входящих в кластер. Примем, что объемная доля гидрофобных \textmu -додецильных групп в кластере ϕ равна объемной доле \textmu -додецильных групп в равновесно набухшем незаряженном геле ($\phi = 0.224$), который, как показано в работе [11], состоит из плотно упакованных, равномерно распределенных в объеме мицелл. Поскольку все гидрофобные группы включены в кластер (рис. 5а), его объем может быть определен по формуле

$$V_{\text{cluster}} = \frac{V_{\text{C12}}}{\phi},$$

где V_{C12} – общий объем гидрофобных \textmu -додецильных групп, входящих в одну элементарную ячейку.

Из значения объема кластера, предполагая в первом приближении, что кластер имеет сферическую форму, можно рассчитать его радиус R :

$$R = \sqrt[3]{\frac{3V_{\text{cluster}}}{4\pi}}$$

Полагая, что кластеры расположены в объеме геля как в простой кубической решетке, можно оценить расстояние между соседними кластерами r : $r = d - 2R$.

Результаты расчетов структурных параметров для гидрофобно модифицированных гелей C12-20, содержащих разное количество заряженных групп, представлены в таблице. Видно, что в случае сильно набухшего геля ($\alpha = 8$) объем, занимаемый кластером в ячейке V_{cluster} , невелик, и расстояние между соседними кластерами значительно превышает 10 Å. Следовательно, модель, изображенная на рис. 5а, исходящая из предпосылки, что кластеры расположены почти вплотную друг к другу, неверна. Остается предположить, что кластеры соединены “проходными цепями”, содержащими одиночные гидрофобные

мицеллы (рис. 5б). Только при таком строении геля возможна реализация микрофазного расслоения без разрушения гидрофобных мицелл. Соответственно реорганизация этойnanoструктуры, вызванная увеличением степени заряженности, может быть проиллюстрирована рис. 6б. Таким образом, при всех исследованных степенях заряженности в сильно набухшем геле ($\alpha = 8$) кластеры существуют с одиночными мицеллами.

В то же время, как показано в работе [11], в слабо набухшем геле C12-20 ($\alpha = 2$) гидрофобные кластеры занимают значительную часть объема ячейки, так что кластеры оказываются расположеными практически вплотную друг к другу, и расстояние между их границами сравнимо с 10 Å. В слабо набухшем геле C12-20 ($\alpha = 2$) независимо от его степени заряженности реализуется структура, представленная на рис. 5а. Соответственно реорганизацию этой nanoструктуры, вызванную увеличением степени заряженности, можно пояснить схемой, изображенной на рис. 6а. Согласно этой схеме, дробление кластеров не сопровождается выходом мицелл из кластеров.

Ранее было описано изменение nanoструктуры геля для случая, когда степень набухания геля фиксирована, а степень заряженности изменяется. Рассмотрим теперь реорганизацию nanoструктуры геля, имеющего постоянную степень заряженности (например, 0.20 мол. %), при набухании от $\alpha = 2$ до $\alpha = 8$. В соответствии с полученными данными можно заключить, что набухание геля приводит к увеличению расстояния между кластерами и сопровождается выходом части мицелл из кластеров (рис. 6в).

Таким образом, микрофазное расслоение в гелях гидрофобно модифицированной ПАК C12-20, вызванное введением заряженных звеньев (от 2 до 20 мол. %), происходит без разрушения гидрофобных мицелл, что позволяет исключить энергетически невыгодные контакты гидрофобных

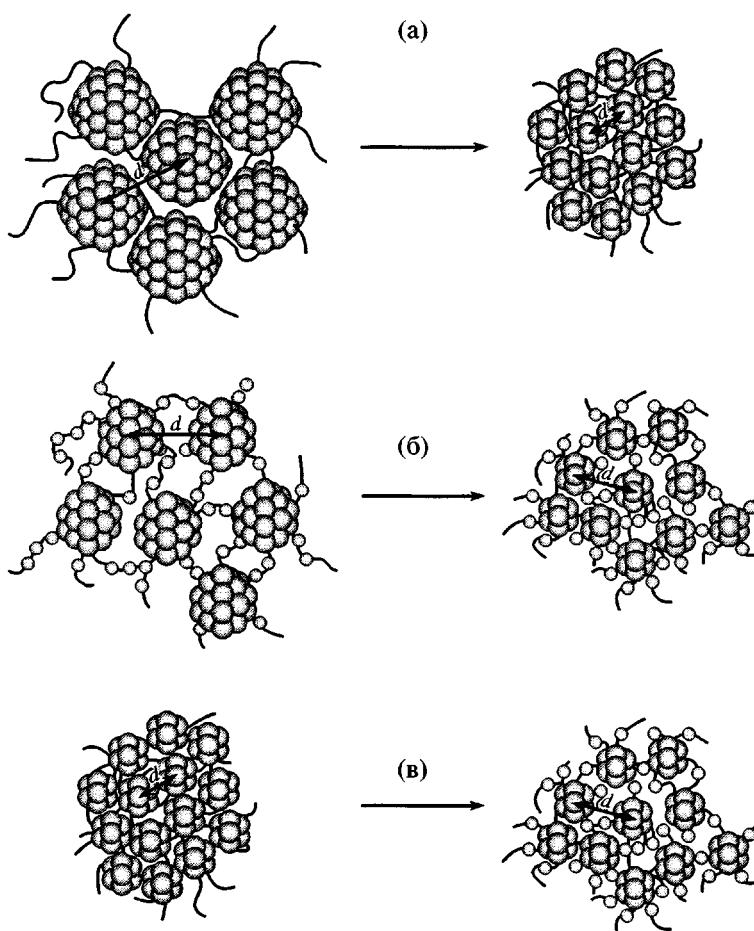


Рис. 6. Схема реорганизацииnanoструктуры микрофазно расслоенного геля гидрофобно модифицированной ПАК: а, б – при увеличении степени заряженности с 2 до 20 мол. % для слабо набухшего геля (а) и для сильно набухшего геля (б); в – при набухании геля с постоянной степенью заряженности 20 мол. %.

групп с водой. Перестройка структуры с сохранением мицелл достигается разными способами в зависимости от степени набухания геля. При значительной степени набухания гели гидрофобные кластеры существуют в равновесии с одиночными гидрофобными мицеллами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leibler L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
2. Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1942.
3. Семенов А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
4. Khokhlov A.R., Nyrkova I.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 1493.
5. Добринин А.В., Ерухимович И.Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1991. Т. 99. № 4. С. 1344.
6. Ныркова И.А., Хохлов А.Р., Крамаренко Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 918.
7. Nyrkova I.A., Khokhlov A.R., Doi M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 15. P. 4220.
8. Dormidontova E.E., Erushimovich I.Ya., Khokhlov A.R. // Macromol. Theory Simul. 1994. V. 3. № 4. P. 661.
9. Hourdet D., L'Alloret F., Durand A., Lafuma F., Audebert R., Cotton J.-P. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 16. P. 5323.
10. Shibayama M., Tanaka T., Han C.C. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 9. P. 6842.
11. Philippova O.E., Andreeva A.S., Khokhlov A.R., Islamov A.Kh., Kuklin A.I., Gordeliy V.I. // Langmuir. 2003. V. 19. № 18. P. 7240.
12. Shibayama M., Tanaka T. // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. P. 1.

13. Philippova O.E., Hourdet D., Audebert R., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 8. P. 2822.
14. Куклин А.И., Бобарыкина Г.Н., Богдзель А.А., Горделий В.И., Исламов А.Х., Коновалов В.Ю., Рогов А.Д., Флорек М. Препринт ОИЯИ. Дубна. 2002. Раздел 13. № 249. С. 12.
15. Кирилов А.С., Литвиненко Е.И., Астахова Н.В., Мурашкевич С.М., Петухова Т.Б., Юдин В.Е., Горделий В.И., Исламов А.Х., Куклин А.И. Препринт ОИЯИ. Дубна. 2003. Раздел 13. № 66. С. 1.
16. Соловьев А.Г., Соловьева Т.М., Стадник А.В., Исламов А.Х., Куклин А.И. Препринт ОИЯИ. Дубна. 2003. Раздел 10. № 86. С. 3.
17. Филиппова О.Е. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1999.
18. Petit-Agnely F., Iliopoulos I. // *J. Phys. Chem. B*. 1999. V. 103. № 23. P. 4803.
19. Philippova O.E., Hourdet D., Audebert R., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 26. P. 8278.
20. Shinoda K., Nakagawa T., Tamamushi B., Isomura T. // *Colloidal Surfactants. Some Physicochemical Properties*. New York; London: Acad. Press, 1963.
21. Evans D.F., Wenzelstrom H. // *The Colloidal Domain Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*. New York: VCH Publ., 1994.

Hydrophobic Aggregation in a Hydrophobized Polyacrylic Acid Gel Subjected to Microphase Separation

A. S. Andreeva*, A. I. Fomenkov, A. Kh. Islamov***, A. I. Kuklin***,
O. E. Philippova****, and A. R. Khokhlov*******

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

***Higher College of Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia*

****Joint Institute for Nuclear Research,
Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia*

*****Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

Abstract—Using the NMR and UV spectroscopy techniques, it was shown that the rearrangement of the microstructure of microphase separated hydrogels of hydrophobized polyacrylic acid, which was effected by the introduction of charged groups, was not accompanied by the degradation of hydrophobic aggregates. Based on these data and on small-angle neutron scattering curves, a scheme was proposed for the charge-induced structural rearrangement of gels.