

Высокомолекулярные соединения

Серия С

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2006, том 48, № 7, с. 1216–1240

УДК 541(64+13)

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СЕТКИ КАК ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ¹

© 2006 г. Е. Ю. Крамаренко, О. Е. Филиппова, А. Р. Хохлов

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

В обзоре представлены результаты теоретических и экспериментальных работ по коллапсу полиэлектролитных гелей. Наряду с классическими исследованиями, описан ряд новых эффектов, связанных с образованием ионных пар и с неравномерным распределением низкомолекулярных противоионов в объеме полиэлектролитного геля.

ВВЕДЕНИЕ

Полиэлектролитные сетки содержат ионогенные группы, способные диссоциировать с образованием заряженных мономерных звеньев на полимерных цепях и низкомолекулярных противоионов. Диссоциация происходит обычно в полярных средах (например, в воде), в которых выигрыш в энтропии от высвободившихся противоионов оказывается выше, чем проигрыш в электростатической энергии из-за разделения ионов противоположного знака. Таким образом, противоионы всегда присутствуют в полиэлектролитных системах, и их общий заряд равен по модулю заряду звеньев полимерных цепей.

Полиэлектролитные сетки сильно набухают в водной среде, что указывает на эффективное отталкивание между их звеньями. В сильно заряженных полиэлектролитных сетках набухание связано, прежде всего, с электростатическим отталкиванием между одноименно заряженными группами на цепях. В слабо заряженных сетках кулоновские взаимодействия пренебрежимо малы по сравнению с трансляционной энтропией малых противоионов, и в них причиной набухания служит в первую очередь распирающее осмотическое давление противои-

нов, вынужденно заключенных в ограниченный объем полимерной сетки и старающихся “растянуть” сетку, чтобы увеличить пространство, в котором они могут свободно перемещаться.

Противоионы ответственны не только за набухание слабо заряженных полимерных сеток, но и за их высокую восприимчивость к внешним воздействиям, характерную, прежде всего, для слабо заряженных полиэлектролитных сеток, содержащих наряду с заряженными звеньями большое количество незаряженных групп. В отличие от сильно заряженных цепей, свойства которых определяются кулоновскими взаимодействиями, в слабо заряженных системах благодаря наличию значительного количества незаряженных звеньев неэлектростатические взаимодействия могут играть заметную роль и эффективно конкурировать с трансляционной энтропией противоионов. Наличие эффективной конкуренции между неэлектростатическими взаимодействиями, вызывающими притяжение между звеньями, и трансляционной энтропией, приводящей к отталкиванию между звеньями, является причиной необычайно высокой восприимчивости даже к небольшим изменениям внешних факторов, способных изменить соотношение между противодействующими тенденциями (притяжением и отталкиванием).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32865).

E-mail: kram@polly.phys.msu.ru (Крамаренко Елена Юрьевна).

Наиболее ярко восприимчивость слабо сшитых гелей проявляется в их способности резко (часто скачкообразно) уменьшать свой объем в десятки и даже сотни раз в ответ на небольшое изменение внешних условий, например, температуры, состава среды и т.д. Конформационные переходы, происходящие в составляющих сетку субцепях (цепях между двумя последовательными точками сшивок), отражаются в изменении объема всего образца геля, и для макроскопических образцов легко видны невооруженным глазом. Такой объемный переход (называемый коллапсом) является обратимым, и при соответствующем изменении внешних условий гель снова набухает до первоначального объема.

Настоящий обзор посвящен описанию свойств восприимчивых полиэлектролитных гелей. Обзор состоит из двух частей. В первой части ("Коллапс восприимчивых гелей") обобщены классические результаты теоретических и экспериментальных исследований поведения полиэлектролитных гелей, полученные начиная с конца 70-х годов прошлого века. В частности, коротко изложены теория и экспериментальные наблюдения набухания и коллапса гелей в бессолевом растворе, описано влияние низкомолекулярной соли и противоположно заряженных поверхностноактивных веществ.

Во второй части обзора ("Новые направления исследования полимерных гелей") представлены новые результаты теоретических и экспериментальных исследований гелей, полученные за несколько последних лет. К ним относятся, прежде всего, теоретическое предсказание и экспериментальное обнаружение следующих явлений: (1) перехода полиэлектролитных гелей в суперсколлапсированное состояние с иономерной структурой, (2) коллапса гелей, вызванного увеличением содержания ионогенных звеньев в средах с невысокой полярностью, (3) ограниченного набухания и неравномерного распределения ионов в полиэлектролитных гелях со специально созданной неоднородной структурой.

КОЛЛАПС ВОСПРИИМЧИВЫХ ГЕЛЕЙ

Коллапс гелей в бессолевых средах

Теоретическое рассмотрение. Начнем с краткого изложения результатов классической теории набухания и коллапса полиэлектролитных гелей. Исторически первое теоретическое предсказание возможности коллапса в полимерных

гелях было выдвинуто Dusek и Patterson [1, 2]. Первое теоретическое описание коллапса заряженных сеток в отсутствие низкомолекулярной соли было предложено Tanaka с сотрудниками [3]. В дальнейшем теоретическое изучение поведения полиэлектролитных гелей проводилось независимо в нескольких лабораториях [4], в частности, в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова [5, 6, 7].

Полиэлектролитный гель характеризуется следующими основными параметрами: v – количество субцепей, N – среднее число мономерных звеньев в одной субцепи, f – средняя степень заряженности субцепей ($f \ll 1$ для слабо заряженных полиэлектролитов). Среднее число противоионов на одну субцепь геля равно числу зарядов в субцепи fN . В классических теориях предполагается, что гель набухает в бесконечном объеме растворителя.

Равновесная степень набухания геля описывается параметром, который носит название коэффициента набухания геля и определяется как $\alpha = (V/V_0)^{1/3}$ или $\alpha = (n_0/n)^{1/3}$, где V и V_0 – объем геля в равновесии и в начальном состоянии, n и n_0 – соответствующие концентрации мономерных звеньев в геле: $n = Nv/V$, $n_0 = Nv/V_0$. В качестве начального состояния выбирается состояние, в котором конформации субцепей наиболее близки к гауссовым. В случае гибкоцепного полимера с размером мономерного звена a значение концентрации n_0 можно оценить как $n_0 \sim N^{-1/2}a^{-3}$ [6].

Для анализа набухания и коллапса полиэлектролитного геля в рамках метода среднего поля обычно записывается его свободная энергия как функция коэффициента набухания α , при этом учитываются три основных вклада:

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

Слагаемое F_{el} представляет собой упругую энергию деформации субцепей геля, ее основной вклад имеет вид [8, 9]

$$\frac{F_{el}}{T} = \frac{3}{2}v\alpha^2, \quad (2)$$

где T – температура, выраженная в энергетических единицах.

Слагаемое F_{int} – энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия незаряженных звеньев геля. В большинстве случаев, в частности, в хорошем растворителе и вблизи 0 -температуры, концентрация звеньев в геле оказывается малой величи-

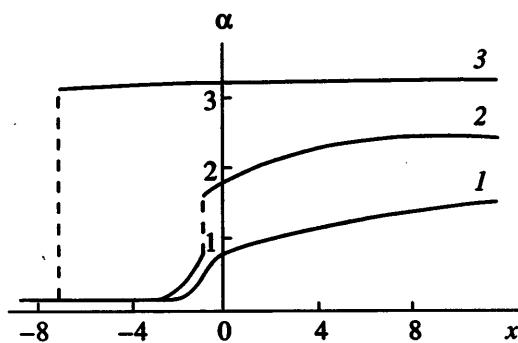


Рис. 1. Зависимость коэффициента набухания гелей от параметра $x = Bn_0N$, характеризующего качество растворителя, для $2Cn_0^2N = 0.1$ и значений числа заряженных звеньев в субцепях $Nf = 0$ (1), 6 (2), 12 (3) [8].

ной, и объемные взаимодействия могут быть учтены в рамках вириального разложения по степеням концентрации n звеньев в геле. Тогда

$$\frac{F_{\text{int}}}{T} = BNvn + CNvn^2 = \frac{BNvn_0}{\alpha^3} + \frac{CNvn_0^2}{\alpha^6} \quad (3)$$

Здесь B и C – второй и третий вириальные коэффициенты. В случае гибкоцепного полимера $B \sim \tau a^3$, $C \sim a^6$, τ – температурное отклонение от θ -точки: $\tau = (T - \Theta)/T$ [8].

Первые два вклада в свободную энергию F_{el} и F_{int} описывают поведение нейтрального геля. Наличие зарядов на цепях отражается в дополнительном слагаемом F_0 в уравнении (1), которое связано с энтропией идеального газа противоионов. Полное число противоионов в геле равно Nfv , тогда

$$\frac{F_0}{T} = Nfv \ln\left(\frac{Nfv}{V}\right) = Nfv \ln\left(\frac{n_0 f}{\alpha^3}\right) \quad (4)$$

В работе [7] было показано, что вклад от собственно электростатических взаимодействий оказывается существенно меньшим, и им можно пренебречь.

Таким образом, отличие поведения слабо заряженных полиэлектролитных гелей от поведения их нейтральных аналогов определяется трансляционной энтропией противоионов. В частности, имен-

но обусловленное наличием трансляционной энтропии осмотическое давление противоионов

$$P = -\frac{\partial F_0}{\partial V} = Tnf \quad (5)$$

приводит к значительно большей степени набухания полиэлектролитного геля α в хорошем растворителе.

Действительно, степень набухания α нейтрального геля в хорошем растворителе определяется балансом упругой энергии набухания и энергии объемных взаимодействий незаряженных мономерных звеньев (первый член уравнения (3)), в результате чего равновесное значение коэффициента набухания зависит от длины субцепей как $\alpha \sim N^{1/10}$. В случае заряженного геля вклад от упругой энергии конкурирует со свободной энергией газа подвижных противоионов. Минимизируя по α сумму вкладов (2) и (4), получаем, что для заряженного геля коэффициент набухания $\alpha \sim (fN)^{1/2}$, что при $N \gg 1$ много выше, чем для незаряженного геля ($\alpha \sim N^{1/10}$).

В плохом растворителе основным фактором становится взаимодействия незаряженных мономерных звеньев, вклад от осмотического давления противоионов в данном режиме пренебрежимо мал. В этом случае равновесное значение объема полиэлектролитного геля, как и нейтрального, определяется конкуренцией притяжения в парном взаимодействии и отталкивания во взаимодействиях более высокого порядка, т.е. выражением (3). Минимизируя его по α , получаем, что равновесный коэффициент набухания как для нейтрального, так и для заряженного геля в плохом растворителе $\alpha \sim (C/|B|a^3)^{1/3}N^{-1/6}$.

Амплитуда изменения объема геля при его коллапсе равна разнице значений коэффициентов набухания в набухшем и сколлапсованном состоянии. В то время как в сколлапсованном состоянии поведение полиэлектролитных и незаряженных гелей практически идентично, в хорошем растворителе степень набухания заряженного геля значительно больше, чем у незаряженного. Поэтому скачок размеров полиэлектролитного геля при коллапсе гораздо больше.

Кроме того, наличие вклада в свободную энергию от трансляционной энтропии противоионов F_0 приводит к тому, что в зависимости $F(\alpha)$ появ-

ляется второй минимум, так что коллапс полиэлектролитного геля осуществляется скачком путем фазового перехода первого рода в отличие от более плавного фазового перехода второго рода в нейтральных гибкоцепных гелях.

На рис. 1 представлены полученные теоретически зависимости коэффициента набухания α для полиэлектролитных гелей с различной степенью заряженности f ; для сравнения приведена кривая коллапса аналогичного по структуре нейтрального геля. Выше было отмечено, что степень набухания геля в хорошем растворителе расстет с увеличением f . Как результат, амплитуда коллапса также возрастает. При этом точка коллапса сдвигается в область более плохого растворителя.

Экспериментальные наблюдения. Коллапс был обнаружен экспериментально американским ученым Tanaka [10] в 1978 г. (спустя 10 лет после теоретического предсказания) на примере слабо сшитых гелей частично гидролизованного поликариламида (ПАА) в смесях воды и ацетона (для ПАА вода является термодинамически хорошим растворителем, а ацетон – осадителем). К настоящему времени явление коллапса широко изучено на примере различных гелей синтетических полимеров: полианионных [3, 4, 10–22], поликатионных [11, 20, 23–30], полиамфолитных [20, 31–34, 36], нейтральных [18, 35–48]. Обнаружено, что коллапс может быть вызван также и у гелей на основе полимеров природного происхождения: белков, полисахаридов и нуклеиновых кислот [49–51].

Показано, что дискретный характер коллапса связан с наличием зарядов на цепях сетки. Чем больше доля заряженных групп, тем больше изменение объема геля при коллапсе. Разница в объеме между набухшей и сколлапсированной фазами для заряженных гелей может достигать трех порядков.

Благодаря большой амплитуде и скачкообразному характеру коллапса полиэлектролитные гели вблизи точки перехода оказываются очень чувствительными по отношению к изменению внешних параметров, которые могут вызвать коллапс. Поэтому они даже получили название “восприимчивые гели”. В зависимости от воздействия, которое вызывает фазовый переход, восприимчивые гели могут быть разделены на не-

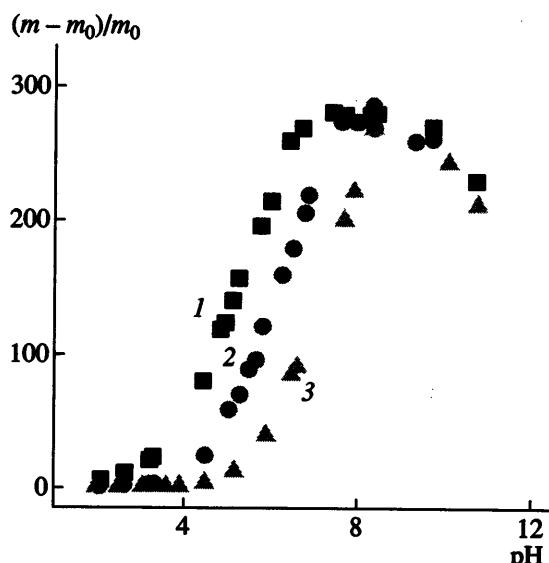


Рис. 2. Зависимость степени набухания от pH внешнего раствора для гелей ПАК (1) и гидрофобно модифицированной ПАК, содержащей 5 мол. % *n*-октилакрилатных (2) и *n*-додецилакрилатных звеньев (3) [22]. m и m_0 – масса равновесно набухшего и сухого геля, соответственно.

сколько групп: pH-чувствительные, термочувствительные, светочувствительные и т.д.

pH-чувствительные гели. Восприимчивостью к pH обладают гели, содержащие группы слабой кислоты или слабого основания, способные к ионизации при изменении pH. В незаряженном состоянии гели находятся в сколлапсированном состоянии, ионизация вызывает набухание геля из-за осмотического давления подвижных противоионов. Гидрогели с основными группами сколлапсированы в щелочной среде, но набухают по мере появления заряженных звеньев при понижении pH. Напротив, гидрогели, содержащие кислотные группы, сколлапсированы в кислой среде, где ионизация подавлена, а набухают в щелочной среде. Примером геля слабой поликислоты может служить гель поликарбоксильной кислоты (ПАК). Карбоксильные группы ПАК слабо диссоциируют на ионы, поэтому в кислой среде гель почти не заряжен и находится в поджатом состоянии. Однако при добавлении щелочи карбоксильные группы переходят в солевую форму $-\text{COO}^-\text{Me}^+$, которая полностью распадается на ионы $-\text{COO}^-$ и Me^+ , гель становится заряженным и поэтому набухает (рис. 2). pH перехода из сколлапсированного в набухшее состояние

можно смешать в щелочную область путем введения в гель гидрофобных (например, *n*-алкильных) групп, которые ассоциируют в водной среде и стабилизируют за счет этого сколлапсированное состояние геля [22]. Чем выше гидрофобность геля, тем больше сдвиг pH перехода в щелочную область (рис. 2) [22]. Аналогичным образом можно контролировать величину pH перехода и в гелях слабого основания [24, 26, 52].

Термочувствительные гели. Коллапс можно вызывать и изменением температуры. Термочувствительные гели коллапсируют как при повышении, так и при понижении температуры [23, 37, 42, 49, 53, 54]. Различный характер зависимости степени набухания геля от температуры определяется различием в природе взаимодействий, вызывающих фазовый переход. Если за коллапс гидрогеля ответственны силы ван-дер-Ваальса или водородные связи, то гидрогель набухает при повышении температуры, поскольку нагревание ведет к ослаблению ван-дер-ваальсова притяжения и водородных связей. Напротив, если коллапс геля вызывают гидрофобные взаимодействия, то наблюдается обратная температурная зависимость – гель сжимается при повышении температуры, ибо нагревание усиливает гидрофобное притяжение [65].

К наиболее изученным термочувствительным гелям в водной среде относятся гели поли(*N*-изопропилакриламида) [37, 55–57] и других поли-*N*-алкилакриламидов [49, 54], а также гели поливинилметилового эфира [41, 46, 48, 58] и поли-*N*-винилкапролактама [59]. Введение в гель одновременно термочувствительных мономерных звеньев и небольшой доли звеньев, содержащих группы, способные к ионизации при изменении pH, позволяет получить гель, сочетающий в себе свойства pH- и термочувствительности [60, 61].

Светочувствительные гели. Чувствительные к свету гели были синтезированы [39, 62, 63] на основе сополимера *N*-изопропилакриламида и фоточувствительной молекулы *bis*-(4-диметиламинофенил)-4-винилфенилметанлейкоцианида [62], диссоциирующей при УФ-облучении. Действие света на этот гель основано на эффекте фотоионизации. В отсутствие УФ-облучения гель не заряжен и находится в сколлапсированном состоянии при 30°C. УФ-облучение вызывает ионизацию фоточувствительных групп и на-

бухание геля из-за осмотического давления противоионов. Если УФ-облучение прекратить, то гель снова коллапсирует вследствие исчезновения заряженных групп.

Восприимчивые свойства гелей находят широкое практическое использование, например, для создания катализаторов с регулируемой активностью, для контролируемого выделения лекарственных веществ, в сенсорных устройствах и т.д. [64, 65]. Области применения восприимчивых гелей подробно описаны в обзорах [64, 65].

Влияние низкомолекулярной соли на коллапс полиэлектролитных гелей

Низкомолекулярная соль существенно влияет на характер коллапса полиэлектролитных гелей [13, 66–69], а следовательно, и на их восприимчивые свойства.

Теоретическое рассмотрение влияния соли на коллапс изложено в работе [66]. Показано, что в результате реакции ионного обмена ионы соли проникают внутрь геля, высвобождая тем самым часть противоионов. Обозначим через N_+ и N_- число положительно и отрицательно заряженных ионов в геле, через N_s – число ионов соли одного знака во внешнем растворе, а через $n_+ = N_+/V$, $n_- = N_-/V$, n_s – соответствующие концентрации. Для простоты будем считать, что противоионы геля идентичны отрицательно заряженным ионам соли.

Тогда энтропийный вклад в свободную энергию сетки вместо выражения (4) принимает вид

$$\frac{F_0}{T} = N_+ \ln(n_+) + N_- \ln(n_-) \quad (6)$$

Свободная энергия внешнего раствора, связанная с энтропией трансляционного движения ионов соли, записывается как

$$F_{\text{out}}/T = 2N_s \ln(n_s) \quad (7)$$

Учитывая условие электронейтральности геля

$$n_- = n_+ + fn \quad (8)$$

и приравнивая химические потенциалы ионов соли

$$\frac{\partial F_0}{\partial N_+} = \frac{\partial F_{\text{out}}}{\partial N_s}, \quad (9)$$

мы получаем так называемое условие доннановского равновесия, дающее связь между равновесными концентрациями ионов соли внутри геля и во внешнем растворе:

$$n_+(n_+ + fn) = n_s^2 \quad (10)$$

Осмотическое давление, вызванное наличием подвижных ионов в системе, определяется разницей давлений ионов внутри и снаружи сетки

$$\frac{P}{T} = n_+ + n_- - 2n_s = \sqrt{(fn)^2 + 4n_s^2} - 2n_s, \quad (11)$$

Следует отметить, что выражение (11) справедливо также для оценки осмотического давления полимерных растворов, основной вклад в которое вносят именно подвижные ионы.

Из соотношения (10) видно, что при малом содержании соли ($n_s \ll fn$) концентрация положительно заряженных ионов соли в геле очень мала, меньше концентрации во внешнем растворе, $n_+ \approx n_s^2/(fn) \ll n_s$. Концентрация отрицательно заряженных ионов, нейтрализующих заряд геля, оказывается порядка концентрации зарядов на цепях сетки, т.е. значительно больше, чем во внешнем растворе, $n_- \approx fn \gg n_+$. Следовательно, осмотическое давление (см. выражение (11)), которое в данном случае создается избытком отрицательно заряженных ионов, оказывается порядка fnT , что соответствует осмотическому давлению противоионов в геле, набухающем в бессолевом растворе (см. формулу (5)).

При большом содержании соли, когда $n_s \gg fn$, различие в концентрациях как положительно, так и отрицательно заряженных ионов внутри и вне геля падает, $n_+ \approx n_- \approx n_s$. Как следствие, существенно снижается и осмотическое давление в сетке $P/kT \approx (fn)^2/(4n_s) \ll fn$, так что исчезает различие между степенями набухания полимерного и незаряженного гелей.

При малом содержании соли коллапс гелей происходит так же, как и в бессолевом растворе. При большом содержании соли понижается чув-

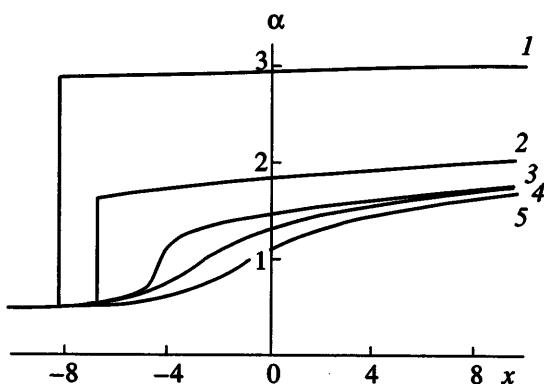


Рис. 3. Зависимость коэффициента набухания гелей от параметра $x = Bn_0N$, характеризующего качество растворителя, для $2Cn_0^2N = 0.1$, $N = 86$, $f = 0.09$ и значений объемной доли соли во внешнем растворе $n_s \alpha^3 = 0$ (1), 0.001 (2), 0.004 (3), 0.01 (4); 5 – кривая коллапса нейтрального геля [66].

ствительность полимерных гелей к воздействию внешних факторов, и они начинают вести себя подобно незаряженным гелям.

На рис. 3 представлены зависимости коэффициента набухания полимерного геля от качества растворителя для различных значений концентрации соли в системе [66]. Видно, что в термодинамически хорошем растворителе добавление моновалентной соли приводит к плавной контракции геля, а в достаточно плохом растворителе – к скачкообразному коллапсу [13, 66]. Экспериментально установлено, что влияние соли начинает проявляться тогда, когда ее концентрация становится того же порядка, что и концентрация свободных противоионов внутри геля, определяющих осмотическое давление в нем [67].

Контракция или коллапс гелей при добавлении мультивалентной соли обычно происходит при гораздо меньших концентрациях соли, чем в случае моновалентной соли [13, 68, 69]. Это связано с рядом причин. Во-первых, уменьшается общее число противоионов внутри сетки, необходимых для компенсации зарядов цепей. Во-вторых, мультивалентные ионы сильнее притягиваются к противоположно заряженным группам сетки, чем моновалентные ионы. Благодаря этому мультивалентные противоионы теряют свою подвижность и соответственно способность оказывать осмотическое давление. В-третьих, мультивалентные ионы, связываясь электростатически

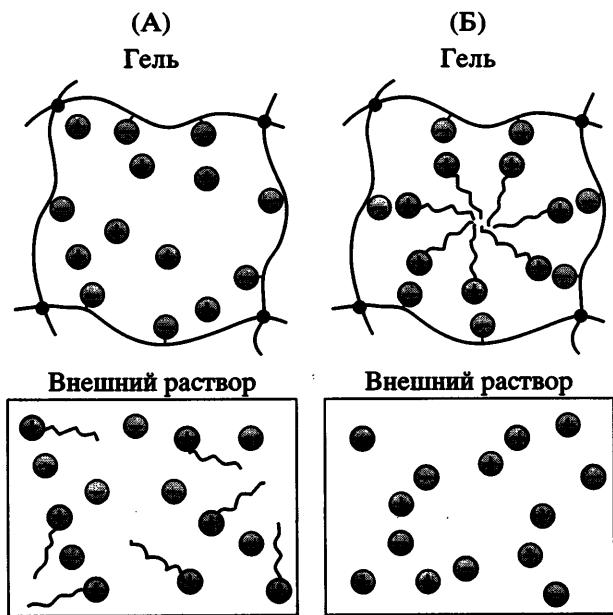


Рис. 4. Схематическое изображение комплексообразования гель–противоположно заряженное ПАВ. А – перед помещением геля в раствор ПАВ: гель содержит подвижные противоионы, компенсирующие заряды цепей сетки; в растворе ПАВ ионы не агрегированы (концентрация ПАВ ниже ККМ); Б – результат взаимодействия гель–ПАВ: ионы ПАВ проникли в гель в результате ионного обмена с противоионами сетки, последние вышли во внешний раствор; поглощенные гелем ионы ПАВ объединились в мицеллы, электростатически связанные с цепями сетки.

одновременно с несколькими звеньями геля, играют роль дополнительных эффективных спицок в сетке [70–73]. Чем выше заряд мультивалентного иона, тем при меньшей концентрации ионов наблюдается переход геля в сколлапсированное состояние.

Таким образом, полиелектролитные гели являются чувствительными к присутствию низкомолекулярной соли в растворе. Особую восприимчивость гели проявляют к мультивалентной соли, способной даже в небольших концентрациях вызвать коллапс геля.

Взаимодействие полиелектролитных гелей с противоположно заряженными поверхностью-активными веществами

Коллапс полиелектролитных гелей можно вызвать добавлением противоположно заряженных ПАВ [74–85].

Теоретическое рассмотрение. Теория сколлапса полиелектролитных гелей, индуцированного взаимодействием с ПАВ, приведена в работах [76, 77]. Было показано, что при малых концентрациях ионы ПАВ действуют подобно низкомолекулярной соли, обеспечивая возможность ионного обмена в системе. Однако в отличие от соли ионы ПАВ способны образовывать мицеллы. Внутри геля мицеллообразование может происходить даже в тех случаях, когда в окружающем растворе концентрация ПАВ очень низка и недостаточна для образования мицелл (рис. 4). Это связано с двумя обстоятельствами, впервые обнаруженными в работах [76, 77]. Во-первых, ионы ПАВ эффективно сорбируются полиелектролитным гелем. Действительно, если полиелектролитный гель набухает в достаточно большом объеме растворителя, то практически все противоионы будут замещены на ионы ПАВ, так что их концентрация в геле будет близка к начальной концентрации заряженных звеньев геля f_n . В случае достаточно высоких значений f_n можно ожидать, что в результате ионного обмена концентрация ионов ПАВ в сетке окажется значительно выше, чем во внешнем растворе, и превысит критическую концентрацию агрегации.

Во-вторых, как было впервые теоретически показано в работах [76, 77], значение критической концентрации агрегации внутри геля оказывается существенно ниже, чем ККМ во внешнем растворе. Это связано с тем, что при образовании мицелл в геле их заряд экранируется зарядами сетки, которые в отличие от подвижных противоионов ПАВ в растворе не обладают энтропией независимого трансляционного движения, и энтропийные потери в данном случае значительно ниже. Были получены следующие оценки для ККМ в растворе:

$$c_{cmc}^{\text{solution}} a^3 \sim \exp\left(-\frac{\Delta F}{2T} - 1\right) \quad (12)$$

и в геле:

$$c_{cmc}^{\text{gel}} a^3 \sim \exp\left(-\frac{\Delta F}{T} - 1\right) \quad (13)$$

Здесь ΔF – энергетический выигрыш от мицеллообразования, приходящийся на одну молекулу ПАВ. Из приведенных выражений видно, что

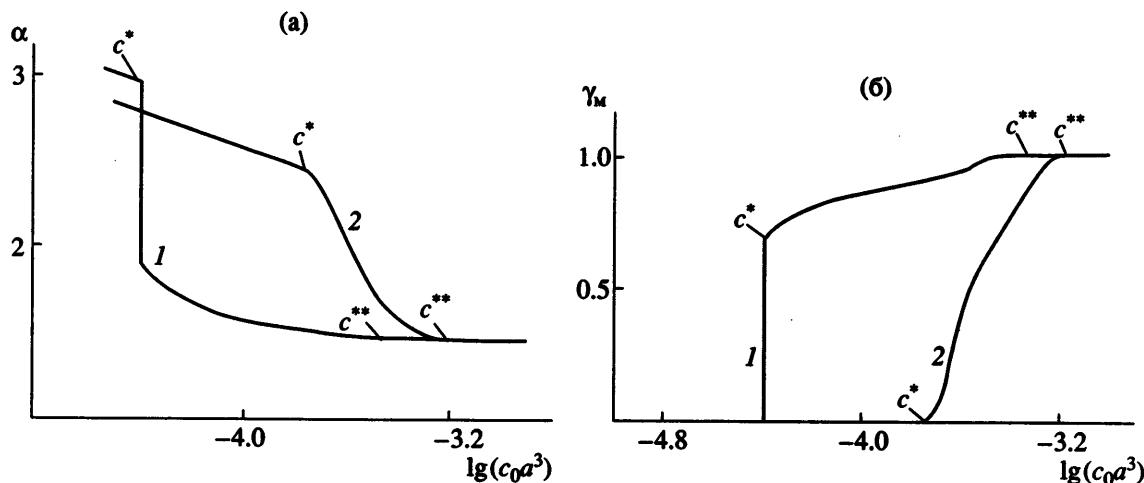


Рис. 5. Зависимость коэффициента набухания сетки α (а) и отношения количества ионов ПАВ в мицеллах к общему числу зарядов на цепях сетки γ_m (б) от концентрации ПАВ в растворе для $B = 0.4a^3$, $N = 100$, $n_0a^3 = 0.1$, $\Delta F/T = 7$, $f = 0.1$, $V_{\text{out}}/V_0 = 1000$ (1) и 40 (2) [76].

$c_{\text{cmc}}^{\text{solution}} < c_{\text{cmc}}^{\text{gel}}$, а так как можно ожидать, что $\Delta F \gg T$, разница между двумя концентрациями может соответствовать нескольким порядкам.

На рис. 5 показаны полученные в работе [76] зависимости коэффициента набухания геля α и отношения γ_m числа ПАВ в мицеллах к общему заряду сетки от концентрации c_0 ПАВ во внешнем растворе. Видно, что при $c_0 < c^*$ мицеллообразования не происходит, $\gamma_m = 0$. Поведение геля в этом режиме соответствует поведению в растворе низкомолекулярной соли.

Когда c_0 достигает критического значения c^* , в геле начинают образовываться мицеллы (рис. 5б). Агрегация ПАВ в мицеллы существенно снижает осмотическое давление внутри геля, и гель коллапсирует.

Показано [76, 77], что характер коллапса зависит от соотношения начального объема геля V_0 и растворителя V_{out} . В отличие от классических теорий, в которых объем растворителя считался бесконечным, в работе было учтено, что в случае конечного объема растворителя существует обратная связь между концентрациями низкомолекулярных веществ внутри и снаружи геля. Из-за наличия такой связи в конечном объеме растворителя коллапс геля при мицеллообразовании происходит более плавно. Как видно из рис. 5а, при $V_{\text{out}}/V_0 = 40$ в системе наблюдается постепенное уменьшение объема геля, в то время как при

$V_{\text{out}}/V_0 = 1000$ коллапс геля осуществляется путем фазового перехода первого рода.

Когда концентрация ПАВ в растворе c_0 достигает значения c^{**} , число ионов ПАВ, организующихся в мицеллы внутри сетки, сравнивается с

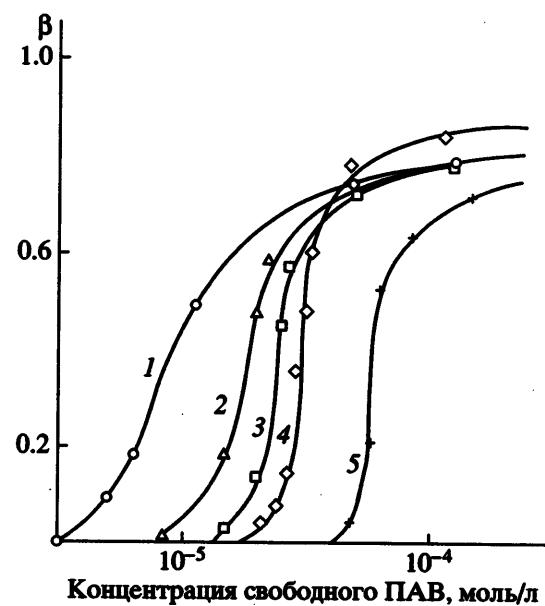


Рис. 6. Изотермы связывания гелем поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты) молекул ПАВ $C_{12}H_{25}PyCl$ при концентрациях сульфата натрия 0 (1), 1×10^{-3} (2), 3×10^{-3} (3), 5×10^{-3} (4) и 1×10^{-2} моль/л (5) [97]. β – доля связанного ПАВ.

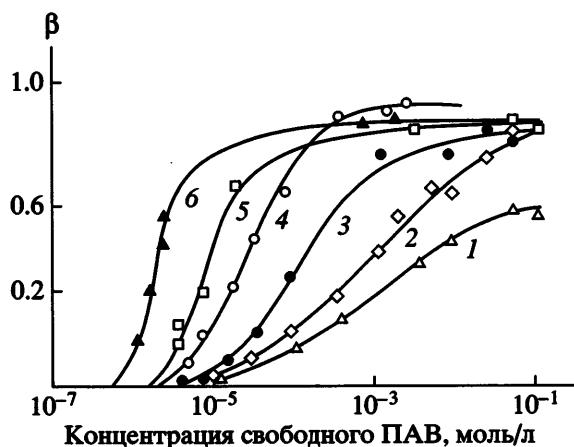


Рис. 7. Изотермы связывания гелем поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты) молекул ПАВ $C_nH_{2n+1}PyCl$ с разной длиной *n*-алкильного заместителя $n = 4$ (1), 8 (2), 10 (3), 12 (4), 16 (5) и 18 (6) при 25°C [97].

числом зарядов на сетке, и выигрыш от мицеллообразования в сетке по сравнению с раствором пропадает. Поэтому при увеличении c_0 выше c^{**} дальнейшего образования мицелл не происходит, $\gamma_m = 1$.

Экспериментальные наблюдения. Экспериментальные исследования взаимодействия полиэлектролитных гелей с противоположно заряженными ПАВ охватывают широкий круг объектов: анионный гель-катионное ПАВ и катионный гель-анионное ПАВ [5, 74–94].

Показано, что полиэлектролитные гели эффективно сорбируют противоположно заряженные ионы ПАВ из водных растворов. Если в растворе имеется достаточное количество ПАВ, то сорбция, как правило, приводит к образованию эквимольного комплекса гель-ПАВ, в котором на одно заряженное звено геля приходится один ион ПАВ. Хотя связывание ПАВ с противоположно заряженным гелем инициируется электростатическими силами (обмен ионов), далее оно существенно усиливается благодаря гидрофобным взаимодействиям между алкильными заместителями ПАВ, приводящим к образованию мицелл ПАВ внутри сетки.

Найдено, что критическая концентрация агрегации ПАВ внутри сетки ниже ККМ того же ПАВ в водном растворе [95, 96], что хорошо согласуется с теоретическими данными [76, 77]. Добавление низкомолекулярной соли приводит к за-

метному увеличению “минимальной” концентрации ПАВ, при которой начинается связывание с гелем (рис. 6). Одновременно с этим возрастает крутизна изотермы связывания, что указывает на усиление кооперативности процесса. “Отрицательный” эффект ионной силы, выражавшийся в повышении “минимальной” концентрации ПАВ, связан с экранированием взаимодействия заряженных ионов геля и ПАВ, “положительный” эффект (кооперативность) следует отнести за счет снижения сил отталкивания между соседними молекулами ПАВ в мицеллах [97]. При достаточно высоких концентрациях низкомолекулярной соли (порядка 0.5 моль/л), как правило, комплекс гель-ПАВ разрушается, что вызвано экранированием ионных взаимодействий. Этот процесс наблюдается в узком интервале концентраций соли и сопровождается десорбцией ПАВ из геля [85].

Варьирование длины гидрофобного заместителя ПАВ позволяет оценить роль гидрофобных сил в связывании ПАВ полимерной сеткой. В работе [86] было исследовано взаимодействие серии катионных ПАВ на основе N-алкилпиридиний хлорида ($C_nH_{2n+1}PyCl$, где $n = 4, 8, 10, 12, 16, 18$) с анионной полимерной сеткой поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты). Показано, что при увеличении длины углеводородного радикала ПАВ связывание ПАВ сеткой начинается при меньшей концентрации детергента и происходит более резко, кооперативно (рис. 7). При этом константа устойчивости комплекса гель-ПАВ возрастает с 16 л/моль для C_4H_9PyCl до 4.20×10^5 л/моль для $C_{18}H_{37}PyCl$ [97]. Аналогичные эксперименты были проведены в работе [81] для систем катионный гель полидиаллилдиметиламмоний хлорида-анионные ПАВ на основе солей карбоновых кислот общей формулы $C_nH_{2n+1}COOH$ ($n = 11, 13, 15, 17$).

В работе [98] показано, что столь же существенный эффект наблюдается при повышении гидрофобности второго компонента системы – полиэлектролитного геля. Присутствие боковых гидрофобных групп в полимерной сетке облегчает спшивание между различными полимерными цепями, что приводит к увеличению кооперативности коллапса геля по сравнению с немодифицированным гелем. Таким образом, варьирование гидрофобности как ПАВ, так и геля ясно показало роль гидрофобных взаимодействий – они определяют ярко выраженный кооперативный ха-

рактер связывания ПАВ гелем и стабилизируют образующийся комплекс.

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния обнаружено, что мицеллы ПАВ внутри геля могут быть высокоупорядочены [84, 87, 90–93]. В зависимости от конкретной пары гель–ПАВ упаковка агрегатов ПАВ в геле может быть ламеллярной [84], гексагональной цилиндрической [92] или простой кубической [92]. В частности, симметрия возникающей кристаллической упаковки зависит от длины гидрофобного хвоста ПАВ. На примере серии ПАВ на основе алкилсульфатов натрия, взаимодействующих с гелем полидiallyлдиметиламмоний хлорида, было показано [92], что упаковка является гексагональной для длины гидрофобного хвоста в 12, 14 и 16 углеродных атомов и простой кубической для более коротких хвостов в 10 углеродных атомов. Для ряда систем гель–ПАВ расстояние, на котором агрегаты выстраиваются в практически совершенный порядок, в несколько раз превышает средний размер ячейки геля [90, 99]. Молекулы ПАВ в геле оказываются более упорядоченными, чем в водном растворе при тех же концентрациях ПАВ [93].

Таким образом, полиэлектролитные гели являются не только высокочувствительными “индикаторами” присутствия ПАВ в растворе, но и средой, способствующей формированию совершенныхnanoструктур противоположно заряженных ПАВ.

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

В этой части обзора приведены результаты недавних теоретических и экспериментальных работ, связанных с исследованием влияния двух важных факторов на свойства полиэлектролитных гелей, а именно, ассоциации ионов с образованием ионных пар и мультиплетов и неоднородности распределения противоионов в полиэлектролитных системах. Как оказалось, эти два фактора могут существенно изменять степень восприимчивости гелей к внешним воздействиям.

Влияние ассоциации ионов на поведение полиэлектролитных систем

В классических теориях, описывающих набухание и коллапс полиэлектролитных гелей, пред-

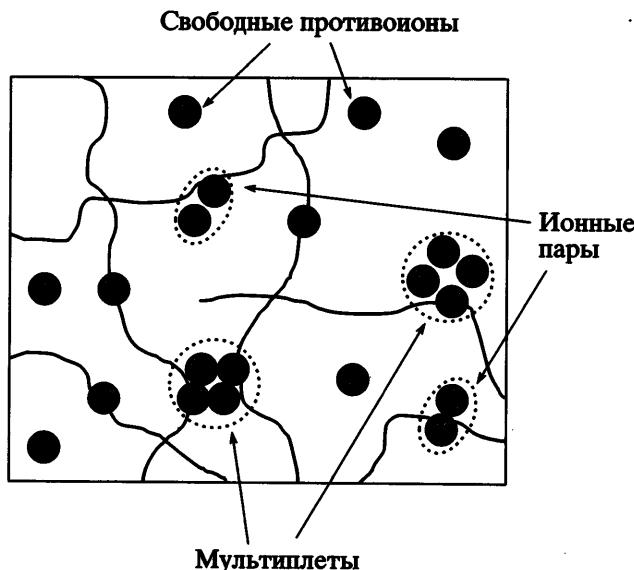


Рис. 8. Схематическое изображение геля с ионными парами и мультиплетами.

полагалось, что ионсодержащие группы полимерных цепей геля оказываются полностью ионизованными, и число подвижных противоионов в системе является постоянной величиной. Однако в реальных системах, в частности, когда раствор содержит смесь воды с органическим растворителем, и диэлектрическая проницаемость растворителя не такая высокая, как для чистой воды, сильное электростатическое притяжение противоионов к зарядам на полимерных цепях способно вызвать их ассоциацию с образованием ионных пар.

Можно ожидать, что формирование ионных пар в полиэлектролитном геле приводит к двум важным эффектам. Во-первых, сокращается количество подвижных противоионов и соответственно их осмотическое давление, результатом чего является уменьшение степени набухания геля. Кроме того, благодаря диполь–дипольному притяжению ионные пары могут агрегировать с образованием так называемых мультиплетов [100, 101], которые играют роль дополнительных спиц в геле, также способствуя формированию более плотных конформаций. Концепция образования мультиплетов была впервые введена в теории иономеров [100–103].

Теоретическое рассмотрение. Влияние частичного связывания противоионов с ионами на полимерных цепях на набухание полиэлектро-

литных гелей было теоретически исследовано в работах [104, 105]. На рис. 8 представлена схематическая модель геля с ионными парами и мультиплетами. Свободная энергия геля была записана следующим образом:

$$F = F_{\text{el}} + F_{\text{int}} + F_0 + F_{\text{ion}} + F_v \quad (14)$$

Первое слагаемое F_{el} – свободная энергия упругих деформаций субцепей геля. При ее написании учитывалось, что число субцепей в геле при образовании мультиплетов изменяется: к среднему числу субцепей v , образованных химическими спивками, изначально присутствующими в геле, прибавляется \tilde{v} новых субцепей. Тогда свободная энергия упругой деформации принимает вид

$$\frac{F_{\text{el}}}{T} = \frac{3}{2}(v + \tilde{v}) \left[\alpha^2 \left(\frac{v + \tilde{v}}{v} \right)^{1/3} + \frac{1}{\alpha^2} \left(\frac{v + \tilde{v}}{v} \right)^{-1/3} \right] \quad (15)$$

В предельном случае $\tilde{v} = 0$ первое слагаемое, описывающее набухание геля в хорошем растворителе, переходит в выражение (2). Второе слагаемое описывает сжатие субцепей геля в плохом растворителе [106].

Второй вклад F_{int} , связанный с энергией взаимодействий незаряженных звеньев в геле, был записан в рамках теории Флори–Хаггинса [8]

$$\frac{F_{\text{int}}}{T} = \frac{V}{a^3} [(1 - \Phi) \ln(1 - \Phi) + \Phi - \chi \Phi^2]. \quad (16)$$

где объемная доля полимера в геле $\Phi = na^3$, а χ – параметр взаимодействий Флори–Хаггинса. В пределе малых концентраций полимера в геле, или что то же самое, малых объемных долей $\Phi \ll 1$ уравнение сводится к вириальному разложению (3), при этом $B = (1/2 - \chi)a^3$, $C = a^6/6$.

Третье слагаемое F_0 учитывает энтропию независимого трансляционного движения подвижных противоионов в геле. Если обозначить через β долю противоионов, образующих ионные пары, то число свободных противоионов, создающих осмотическое давление внутри геля, равно $Nfv(1 - \beta)$, и в отличие от выражения (4) получаем

$$\frac{F_0}{T} = Nfv(1 - \beta) \ln \left(\frac{n_0 f(1 - \beta)}{\alpha^3} \right) \quad (17)$$

Следующее слагаемое F_{ion} учитывает свободную энергию связанных противоионов, оно состоит из энергетического и энтропийного вкладов.

В работах [104, 105] предполагалось, что энергия связи E ионов в ионных парах соответствует энергии кулоновского взаимодействия двух зарядов $\pm e$, находящихся на расстоянии a друг от друга, т.е. $E \sim e^2/(\epsilon a)$, где e – заряд электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость, а среднее расстояние между ионами в ионных парах порядка характерного размера мономерного звена a . Число ионных пар в геле в равновесии равно $Nfv\beta$, следовательно, общий энергетический выигрыш определяется как $Nfv\beta E$.

Энтропия образующих ионные пары противоионов связана с комбинаторной энтропией их распределения. В частности, число способов образования ионных пар из $Nfv\beta$ противоионов и Nfv ионов на полимерных цепях определяется как

$$L = \frac{(Nfv)!}{(Nfv\beta)!(Nfv(1 - \beta))!} \quad (18)$$

В результате

$$\begin{aligned} F_{\text{ion}} &= -ENfv\beta - T \ln L = \\ &= -ENfv\beta + TNfv(1 - \beta) \ln(1 - \beta) + TNfv\beta \ln \beta \end{aligned} \quad (19)$$

Наконец, последнее слагаемое в выражении (14) описывает образование мультиплетов в геле. Оно записано исходя из следующих соображений. С одной стороны, образование мультиплета энергетически выгодно, соответствующий выигрыш в энергии порядка $E_v \sim E$, но приводит к потере энтропии, потому что два мономерных звена, входящие в спивку, вынуждены находиться в непосредственной близости друг от друга на расстоянии порядка a . С учетом этих двух факторов вклад F_v был записан следующим образом:

$$F_v = -\frac{\tilde{v}}{2} E_v + \frac{\tilde{v}}{2} T \ln \left(\frac{V/(v + \tilde{v})}{a^3} \right) \quad (20)$$

При этом предполагалось, что мультиплет состоит из двух ионных пар, соответственно число физических спивок равно половине числа новых субцепей геля.

Существенным предположением работ [104, 105] явилось то, что диэлектрическая проница-



Рис. 9. Схематическое изображение зависимости свободной энергии от коэффициента набухания геля. Три минимума соответствуют трем возможным состояниям геля – набухшему, сколлапсированному и суперсколлапсированному.

мость зависит от объемной доли полимера в геле $\Phi = na^3$. В работе использовалась линейная зависимость

$$\epsilon = \epsilon_0 - (\epsilon_0 - \epsilon_1)\Phi, \quad (21)$$

где ϵ_0 и ϵ_1 – диэлектрическая проницаемость чистого растворителя (для полярного растворителя $\epsilon_0 \gg 1$) и чистого полимера ($\epsilon_1 \sim 1$).

Было показано, что уменьшение диэлектрической проницаемости внутри коллапсирующего геля может приводить к формированию нового состояния, названного в работе суперсколлапсированным. В отличие от обычного глобулярного состояния геля в плохом растворителе в суперсколлапсированном состоянии практически все противоионы образуют ионные пары. Можно сказать, что в данном случае реализуется иономерный режим в отличие от полиэлектролитного, в котором доля ионных пар близка к нулю.

Существование этого нового плотного состояния является проявлением следующего лавинообразного процесса: образование ионных пар спо-

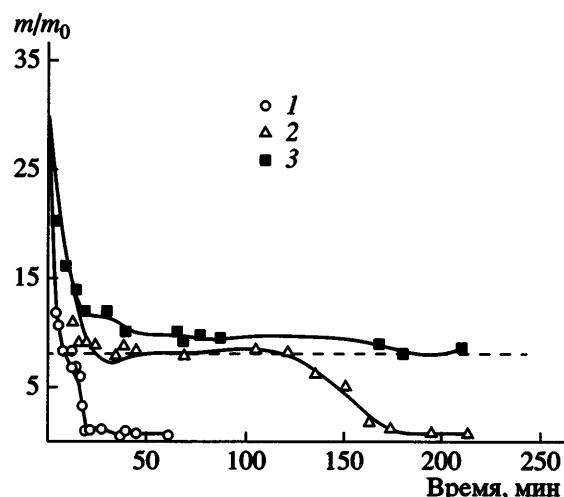


Рис. 10. Кинетика коллапса геля полидиалилдиметиламмоний хлорида в водном растворе иодида натрия (1, 2) и хлорида натрия (3). Концентрация соли 0.02 (1) и 0.04 моль/л (2, 3). Штриховая линия указывает на равновесную степень набухания геля в растворе NaCl, которая достигается через двое суток [107]. m/m_0 – степень набухания.

собствует уменьшению числа подвижных противоионов и тем самым снижает их распирающее осмотическое давление. В результате гель сжимается, и, следовательно, уменьшается диэлектрическая проницаемость, что в свою очередь приводит к дальнейшему росту доли ионных пар и сокращению размеров геля и т.д.

Дополнительный выигрыш энергии от образования ионных пар и мультиплетов стабилизирует суперсколлапсированное состояние, так что оно может быть реализовано даже в хорошем для незаряженных мономерных звеньев растворителе.

На рис. 9 схематически показана полученная в работе [104] зависимость свободной энергии геля от его степени набухания, на которой видны три минимума, соответствующие трем возможным состояниям геля – набухшему, сколлапсированному и суперсколлапсированному. В работе отмечено, что при изменении внешних условий можно вызвать переходы между этими состояниями, причем наличие трех минимумов свидетельствует о возможности реализации коллапса путем двух последовательных переходов первого рода.

Экспериментальные наблюдения. На возможность существования суперсколлапсированного состояния указывает двуступенчатый характер

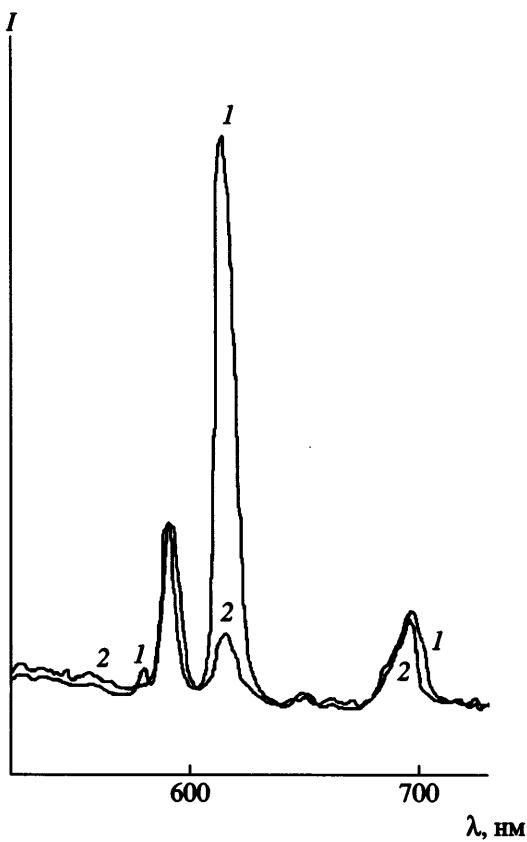


Рис. 11. Спектры люминесценции геля полиакрилата европия, равновесно набухшего в воде (1), и водного раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (2), полученные при возбуждении на длине волны 395 нм. $[\text{Eu}^{3+}] = 0.011$ моль/л. Спектры нормированы к интенсивности разрешенной полосы на длине волны 591 нм [72].

коллапса геля поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) в водной среде при добавлении иодида натрия [107] (рис. 10). По мнению авторов, первая стадия коллапса, наблюдавшаяся и для других солей (например, хлорида и бромида натрия), соответствует обычной контракции полиэлектролитного геля в растворе низкомолекулярной соли. Вторую более медленную стадию авторы объясняют образованием ионных пар между положительно заряженными группами на цепях сетки и анионами соли. Поскольку ионы иода обладают большей поляризуемостью по сравнению с ионами хлора и брома, они способны образовывать большее число ионных пар. Ионные пары с участием крупных по размеру анионов имеют большой дипольный момент, что в свою очередь может способствовать их объединению в мультиплеты. Таким образом, в ходе “двуступенчатого” коллапса гель с противоионами иода попадает сначала в

обычное сколлапсованное состояние, а затем в суперсколлапсованное [107].

Другое важное наблюдение работы [107] состояло в том, что уменьшение плотности заряда на цепях сетки приводит к исчезновению резкого коллапса. Данный факт указывает на то, что сколлапсованное иономерное состояние геля может конкурировать с набухшим полиэлектролитным состоянием только при достаточно высокой доле ионсодержащих групп в сетке. Вероятно, это связано с тем, что только в данном случае осуществляется ассоциация ионных пар друг с другом.

Экспериментальное доказательство образования мультиплетов в полимерных гелях было получено методом флуоресцентной спектроскопии для гелей на основе солей полиметакриловой и полиакриловой кислот с флуоресцирующими противоионами европия [70–73]. На рис. 11 приведены спектры люминесценции иона Eu^{3+} в гидрогеле и в водном растворе низкомолекулярной соли $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ [72]. Видно, что в геле по сравнению с раствором происходит существенное усиление относительной интенсивности запрещенной полосы на длине волны 614 нм. Этот факт свидетельствует о том, что в геле ионы Eu^{3+} попадают в сильное и асимметричное электрическое поле, что может быть обусловлено их связыванием с противоположно заряженными звеньями сетки. Образование ионных агрегатов в геле приводит к значительно меньшим потерям энтропии, чем в растворе, так как анионы уже изначально иммобилизованы, ибо они принадлежат полимерным цепям.

Можно было ожидать, что связывание с сеткой будет способствовать частичному вытеснению молекул растворителя из сольватной оболочки Eu^{3+} . Поскольку молекулы воды являются эффективными тушителями флуоресценции ионов европия, данный процесс должен отражаться на времени жизни возбужденного состояния Eu^{3+} . Действительно, обнаружено [72, 73], что в геле оно вдвое выше (210 мкс), чем в воде (115 мкс). Используя известную методику [108] определения числа молекул воды в микроокружении иона европия, основанную на сопоставлении времени жизни возбужденного состояния иона в обычной и в тяжелой воде (которая практически не тушит флуоресценцию Eu^{3+}), показано [72, 73], что взаи-

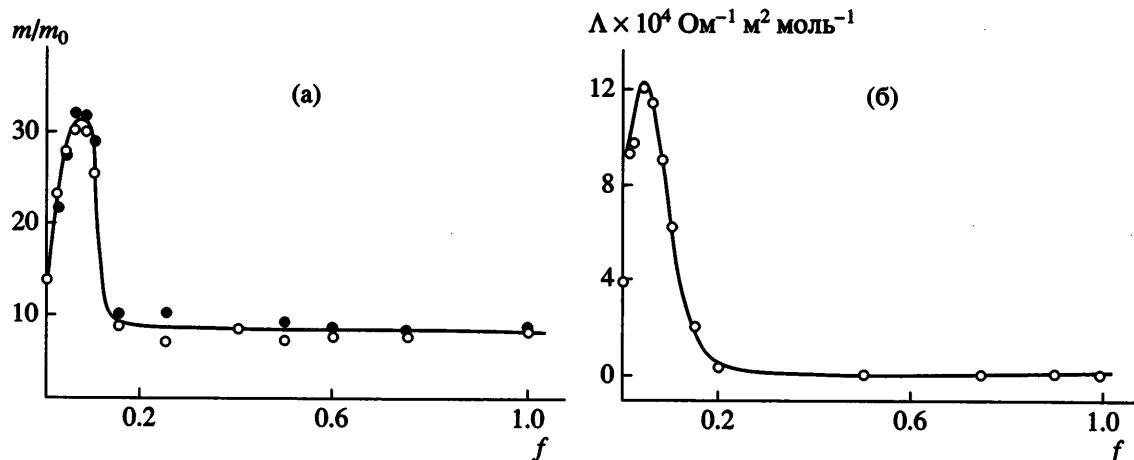


Рис. 12. Зависимость степени набухания m/m_0 (а) и приведенной проводимости Λ (б) от степени ионизации f геля полиметакриловой кислоты в метаноле [109].

модействие с полимерным лигандом в геле приводит к вытеснению четырех–пяти молекул воды из первой координационной сферы иона Eu^{3+} (изначально в отсутствие полимера ион европия был окружен девятью молекулами воды [72, 108]).

Таким образом, проведенные исследования показали, что ионы европия в геле образуют ионные агрегаты с заряженными группами цепей сетки, которые характеризуются непосредственным контактом противоположно заряженных ионов друг с другом и сильно асимметричным распределением заряда. Последнее обстоятельство может способствовать дальнейшей агрегации ионных квадруплетов ($\text{Eu}^{3+}-3\text{COO}^-$) между собой. Чтобы изучить данный процесс, в гель были введены одновременно ионы Eu^{3+} и Nd^{3+} . В этой паре Eu^{3+} является донором, а Nd^{3+} – акцептором [71–73]. Чтобы эффект переноса энергии проявлялся более ярко, в качестве растворителя использовали тяжелую воду, которая почти не тушит флуоресценцию Eu^{3+} . Показано, что в отсутствие акцептора кинетика затухания люминесценции с уровня ${}^5\text{D}_0 \text{ Eu}^{3+}$ описывается лишь одной экспонентой [72, 73]. Если часть ионов европия заменить на ионы неодима, то на кривой затухания четко регистрируется начальный неэкспоненциальный участок, переходящий на дальних стадиях распада в экспоненту с временем жизни, близким к собственному времени жизни Eu^{3+} в геле в отсутствие акцептора. Быстрое начальное тушение на неэкспоненциальном участке отражает тушение ионов европия за счет переноса энергии на акцептор.

Найдено [72, 73], что при увеличении средней концентрации акцептора в 60 раз начальная скорость тушения повышается незначительно (в 2.3 раза). Такое поведение возможно, если редкоземельные ионы соединяются в мультиплеты. Поэтому даже при небольшой средней концентрации акцептора скорость тушения достаточно высока, так как акцепторы сближены с донорами внутри мультиплетов. Анализ кривых затухания люминесценции позволил оценить число ионов в мультиплете (число агрегации) [72, 73]. Показано [72], что мультиплеты состоят из семи редкоземельных ионов (вместе с соответствующими противоположно заряженными группами цепей сетки). Число агрегации остается постоянным при изменении общей концентрации редкоземельных ионов в геле от 0.2 до 2.0 моль/л [72, 73].

Аналогичные результаты были получены в менее полярном растворителе – метаноле [70]. Однако в данном случае первичные ионные агрегаты (квадруплеты) существуют уже в растворе низкомолекулярной соли европия. Полимерный эффект состоит в том, что в геле агрегация проходит дальше вплоть до образования мультиплетов. По-видимому, это связано с тем, что первичные агрегаты в геле уже иммобилизованы на цепях сетки, и дальнейшая агрегация не приводит к большим потерям энтропии.

Одним из наиболее интересных эффектов, предсказанных теорией [105] и впоследствии подтвержденных экспериментально, является коллапс гелей, вызванный их заряжением. Впервые

он был обнаружен экспериментально на примере гелей полиметакриловой кислоты (ПМАК) в метаноле [109]. Показано, что при увеличении степени заряженности геля f при его титровании основанием (метилатом натрия) сначала происходит набухание геля, а затем при некотором критическом значении f^* гель коллапсирует. Поскольку гель находится в среде с достаточно низкой полярностью (диэлектрическая проницаемость метанола составляет 32.6), не все солевые группы, образующиеся в результате титрования, диссоциируют на ионы. Часть из них остается в виде ионных пар. Первоначальное набухание геля, по-видимому, обусловлено увеличением осмотического давления свободных противоионов с ростом заряженности сетки. Переход в сколлапсированное состояние наблюдается, когда концентрация ионных пар станет достаточной, чтобы они смогли образовывать мультиплеты. При такой концентрации равновесие между свободными ионами и ионными парами смещается в сторону ионных пар, и гель коллапсирует (рис. 12).

Показано, что набухание геля при низких f сопровождается увеличением удельной проводимости, в то время как при коллапсе геля удельная проводимость резко падает (рис. 12). Приведенные данные позволяют утверждать, что коллапс геля действительно сопровождается образованием ионных пар. Важно отметить, что в сколлапсированном состоянии гель более компактен, чем исходный нейтральный гель (рис. 12); это свидетельствует о том, что ионные пары образуют мультиплеты, которые действуют как дополнительные спшивки в геле. Агрегация ионных пар в мультиплеты в гелях ПМАК была подтверждена методом диэлектрической спектроскопии [110]. Обнаружено, что диэлектрическая проницаемость гелей при низких частотах достигает аномально высоких значений, что может быть обусловлено агрегацией ионных пар в мультиплеты, обладающие высокой поляризуемостью. В данном случае изменение внешнего электрического поля вызывает согласованное смещение целых групп диполей в направлении поля, обусловливая значительную поляризацию мультиплетов.

Аналогичное “переключение” из полиэлектролитного в иономерный режим было обнаружено также в разбавленных растворах линейных полиэлектролитов в метаноле [111]. В этом случае при титровании поликислоты вязкость раствора

сначала возрастает (полиэлектролитный режим), а затем при достижении некоторой критической степени ионизации резко падает (переход в иономерный режим). Методом ЯМР показано [117], что падение вязкости, указывающее на контракцию отдельных полимерных клубков, сопровождается конденсацией противоионов на цепи. Теоретическое описание влияния ионной ассоциации на поведение одиночных полиэлектролитных цепей и микрогелей в разбавленных растворах было предложено в работах [112, 113], а полиамфолитных молекул – в работе [118]. Важность учета образования ионных пар и мультиплетов при изучении фазового поведения полуразбавленных растворов продемонстрирована в работах [114–116].

Таким образом, гели, помещенные в растворители с относительно низкой полярностью (например, метанол), оказываются чрезвычайно восприимчивыми к небольшим изменениям внешних параметров (например, добавлению основания), приводящим к росту их степени ионизации.

Влияние пространственной неоднородности распределения противоионов на набухание гелей

Степень набухания реальных гелей в термодинамически хорошем растворителе может быть гораздо ниже, чем расчетная, даже при учете связности части противоионов с полимерными цепями (маннинговская конденсация и образование ионных пар). Причина этого, возможно, заключается в том, что противоионы способны захватываться крупномасштабными неоднородностями сетки. Пространственная неоднородность в распределении плотности полимера возникает уже в момент синтеза геля, в результате чего в набухшем геле существуют локальные области с более высокой плотностью полимера, а следовательно, и заряда, разделенные областями с более низким содержанием полимера. Области с повышенной плотностью заряда играют роль потенциальных ям для противоионов. Часть противоионов оказывается захваченной этими областями и не может свободно перемещаться по всему объему геля.

Теоретическое рассмотрение. Тот факт, что реальные гели никогда не бывают однородными, был принят во внимание в теоретических работах [119–121]. В работе [119] предполагалось, что об-

ласти повышенной плотности заряда в геле возникают за счет повышенной плотности сшивок. В частности, в разработанной модели непрерывное распределение по длинам субцепей было заменено на дискретное, а именно, исследовалось поведение геля, состоящего из субцепей двух типов – коротких и длинных. При этом использовалась модель ядра с оболочкой: считалось, что короткие субцепи образуют сферические кластеры, помещенные в матрицу из длинных цепей. Учитывалось, что степень набухания ядра и оболочки могут отличаться друг от друга и от степени набухания геля в целом.

Более простая модель, включающая эффект неоднородного распределения противоионов в геле, была предложена в работе [121]. Рассмотрен однородный нейтральный гель, содержащий заряженные сферические области, случайно распределенные по объему геля. Предполагалось, что часть противоионов удерживается внутри этих областей. В работах [119–121] такие противоионы, не дающие вклад в общее осмотическое давление в геле, названы осмотически пассивными в отличие от другой части противоионов, свободно перемещающихся по всему объему геля и тем самым являющимися осмотически активными.

Для описания неоднородности в распределении противоионов по объему геля использовано двухфазное приближение. Если обозначить через Q и R соответственно заряд и средний размер заряженных областей, а через β – долю удерживаемых одной заряженной областью противоионов, то свободная энергия, связанная с наличием зарядов в геле, записывается следующим образом (ср. с выражением (4)):

$$\frac{F_0}{T} = KQ\beta \ln \frac{\beta Q}{R^3} + KQ(1-\beta) \ln \frac{(1-\beta)KQn_0}{N\alpha^3} + \frac{K(Q(1-\beta))^2 e^2}{\epsilon RT} \quad (22)$$

Здесь первое слагаемое учитывает трансляционную энтропию противоионов, удерживаемых внутри заряженных сфер радиуса R , K – число заряженных областей в геле; второе слагаемое связано с энтропией трансляционного движения свободных противоионов; наконец, последнее слагаемое – электростатическая энергия заряженных сфер радиуса R . В работе [119] предпола-

галось, что заряженные области находятся на большом расстоянии друг от друга, много большем их радиуса, так что взаимодействие между ними не учитывалось.

Упругая энергия геля и энергия взаимодействий незаряженных звеньев по-прежнему записываются в виде выражений (2) и (3). Минимизируя полную энергию геля F по α и β , находим равновесные значения коэффициента набухания геля и доли свободных и связанных противоионов.

Оказывается, что при определенных значениях параметров значение β близко к единице, т.е. большинство противоионов удерживаются потенциальными ямами и не вносят вклад в осмотическое давление, так что степень набухания неоднородного геля становится гораздо меньше степени набухания его однородного аналога. Показано, что эффект снижения коэффициента набухания усиливается с ростом неоднородности геля. Кроме того, меняется характер коллапса неоднородного геля при изменении, например, качества растворителя. В то время как аналогичный однородный гель коллапсирует скачком с большой амплитудой изменения объема, кривая набухания неоднородного геля имеет равномерный характер, как и у нейтральной сетки.

Экспериментальные наблюдения. Предложенная в работе [121] модель описывает поведение незаряженного геля, когда в него вводятся “посторонние” сильнозаряженные объекты. Ниже будут представлены два примера таких гелей с неоднородным распределением зарядов. Оба примера касаются незаряженных ПАА-гелей. В первом примере в гель вводили заряженные стержнеобразные агрегаты линейных макромолекул [121–124], а во втором – заряженные частицы глины [125–128].

Рассмотрим сначала систему гель ПАА–линейный полимер [121–123]. В качестве линейного полимера использовали жесткоцепной полиэлектролит поли(4,4-(2,5-диметил-1,1:4,1-терфенил-3,2-дисульфонат натрия)) (П3), макромолекулы которого в водной среде агрегируют между собой за счет гидрофобных взаимодействий. Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей показано [129], что агрегаты имеют стержнеобразную форму. Агрегаты состоят из трех макромолекул, расположенных параллельно друг другу, длина стержня превышает 150 нм.

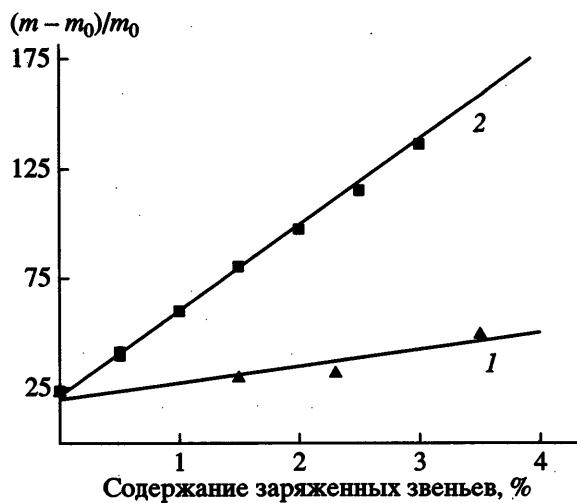


Рис. 13. Зависимость степени набухания $(m - m_0)/m_0$ от содержания заряженных звеньев для геля ПАА с включенным жесткоцепным полиэлектролитом ПЗ (1) и для модельного геля ПАА-АМПС (2) с заряженными звеньями, статистически расположенными вдоль цепей [123]. m и m_0 — масса равновесно набухшего и сухого геля, соответственно.

Гель с инкорпорированным жесткоцепным полиэлектролитом получали [121–124] путем свободнорадикальной сополимеризации акриламида со спивающим агентом N,N-метилен-бисакриламидом в водном растворе линейного жесткоцепного полиэлектролита. В результате формирования трехмерной сетки ПАА большая часть полиэлектролитных стержней оказывается “захваченной” гелем.

Введение линейного жесткоцепного полиэлектролита в незаряженный гель приводит к набуханию геля [121–123]. Это является следствием “распирающего” осмотического давления, создаваемого противоионами полиэлектролитных цепей [5, 68]. Представляет интерес сравнить степень набухания ПАА-гелей, содержащих жесткоцепной полиэлектролит (ПАА-ПЗ), со степенью набухания модельного геля с тем же количеством заряженных групп, но ковалентно присоединенных к цепям сетки. В качестве модельного был использован гель сополимера акриламида с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия (АМПС) со статистическим расположением заряженных звеньев вдоль полимерных цепей.

Показано [121, 123], что равновесная степень набухания гелей ПАА-ПЗ в воде существенно ниже, чем для соответствующих модельных гелей

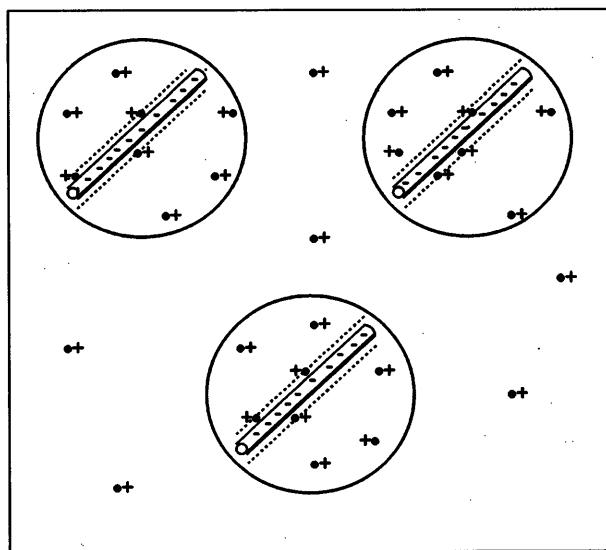


Рис. 14. Схематическое представление неравномерного распределения противоионов в системе с негомогенным расположением заряженных звеньев.

ПАА-АМПС (рис. 13). Это различие может быть связано с частичной конденсацией противоионов полиэлектролита в гелях ПАА-ПЗ.

Действительно, в геле ПАА-ПЗ наряду с сильно заряженными областями, где расположены агрегаты, присутствуют области, где заряженных полимерных звеньев нет вообще. Противоионы, которые находятся в геле вместе с полиэлектролитными стержнями, могут быть либо сконденсированы по механизму Онзагера-Маннинга и находиться в непосредственной молекуллярной близости от заряженного стержня, либо оставаться “свободными”. Однако при наличии сильно негомогенного распределения зарядов часть “свободных” противоионов может потерять возможность перемещаться в объеме всего геля из-за того, что они окажутся захваченными сильным электростатическим полем противоположно заряженного агрегата. Такие противоионы сохранят достаточную подвижность, и объем пространства, доступный для их перемещения, будет существенно превышать тонкий слой вдоль поверхности агрегата (как в механизме Онзагера-Маннинга). Однако потеряв возможность двигаться в объеме всего геля, они уже не смогут оказывать осмотического давления и станут поэтому “осмотически пассивными”.

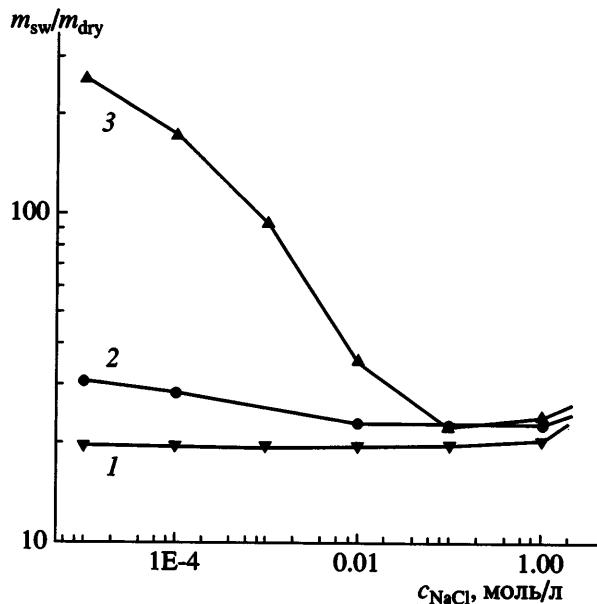


Рис. 15. Влияние концентрации добавленной низкомолекулярной соли NaCl на степень набухания незаряженного полиакриламидного геля (1), незаряженного ПАА-геля с внедренными заряженными частицами глины (2) и модельного геля ПАА-АМПС со статическим расположением заряженных звеньев вдоль цепи (3) [126].

Такая ситуация представлена схематически на рис. 14. Противоионы, сконденсированные по механизму Онзагера–Маннинга, расположены вдоль стержней на расстоянии, не превышающем диаметр стержня. Осмотически пассивные противоионы расположены внутри сферы, окружающей стержень. И лишь только некоторая часть противоионов способна выйти за пределы этой сферы и сохранить возможность перемещаться в объеме всего геля, преодолев притяжение агрегатов как на малом расстоянии (с которого агрегат виден как цилиндрический объект, для которого верна модель Онзагера–Маннинга), так и на большом. Именно эти противоионы будут оказывать осмотическое давление и определять степень набухания геля, и их можно назвать “осмотически активными” противоионами.

Полученные данные позволяют сделать предположение о том, что в незаряженных гелях, содержащих жесткоцепной полиэлектролит, часть “свободных” противоионов (т.е. противоионов, не сконденсированных по механизму Онзагера–Маннинга) захватывается агрегатами и становится “осмотически пассивной”.

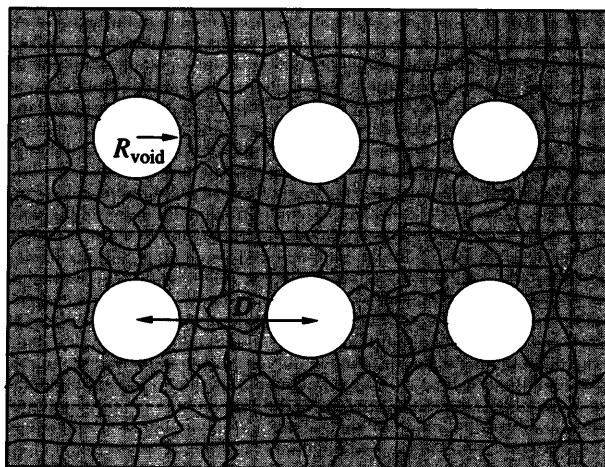


Рис. 16. Схематическое представление геля типа “швейцарского сыра” [131].

Аналогичный эффект уменьшения степени набухания геля при сильно неоднородном распределении заряженных групп наблюдали в системе гель ПАА–монтморилонит натрия. Гели с внедренными частицами глины получали путем свободнорадикальной сополимеризации акриламида со сшивющим агентом N,N -метиленбисакриламидом в водной суспензии монтморилонита натрия после предварительной обработки суспензии ультразвуком для лучшего диспергирования частиц глины [125–128].

Из рис. 15 видно, что при низком содержании соли в водном растворе степень набухания геля ПАА с внедренной глиной вдвое превышает степень набухания незаряженного геля ПАА [126], что связано с распирающим осмотическим давлением противоионов глины. Итак, незаряженный гель ПАА с внедренными частицами глины ведет себя как полиэлектролитный (т.е. заряженный). Однако степень набухания такого геля существенно ниже, чем у геля с тем же количеством заряженных групп, статистически распределенных вдоль цепей (рис. 15) [126]. Как и в случае геля с внедренными заряженными стержнеобразными агрегатами, причиной “ограниченного” набухания геля с частицами глины является неоднородное распределение зарядов внутри сетки, приводящее к дополнительной конденсации противоионов в системе. Как можно было ожидать, при добавлении избытка низкомолекулярной соли степень набухания гелей как с однородным, так и с неоднородным распределением заряда прибли-

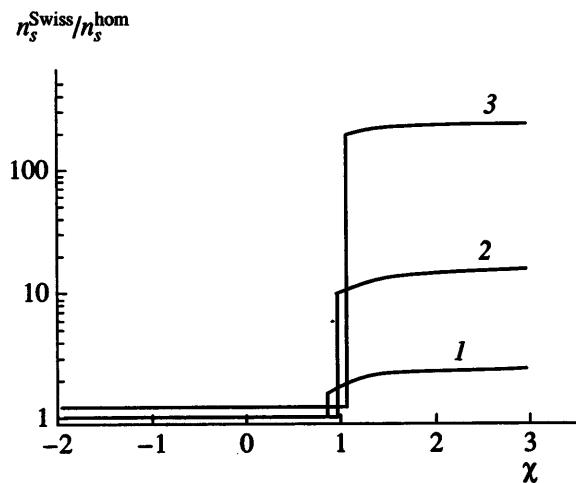


Рис. 17. Зависимость отношения средних концентраций ионов соли в геле с порами n_s^{Swiss} и в его однородном аналоге n_s^{hom} от параметра Флори-Хаггинса χ для геля с радиусом пор $R/a = 1200$ и плотностью пор в геле $\omega = 4$. Концентрация соли в растворе $n_s = 10^{-3}$ (1), 10^{-4} (2) и 10^{-5} (3) [131].

жается к степени набухания незаряженного геля (рис. 15) [126].

Таким образом, показано, что чувствительность гелей к внешним воздействиям понижается при негомогенном распределении заряженных звеньев, что связано с конденсацией части противоионов. Поэтому для создания высокочувствительных гелей необходимо обеспечить гомогенное распределение заряженных групп по всему объему геля.

Гели типа “швейцарского сыра” как среды с чрезвычайно неоднородным распределением заряда

Недавно был синтезирован новый тип гелей, содержащих регулярно расположенные макроскопические сферические полости. Такие гели типа “швейцарского сыра” были получены [130] трехмерной полимеризацией акриламида в присутствии монодисперсных анионных микросфер двуокиси кремния. В водных средах микросфера оказываются отрицательно заряженными и благодаря электростатическим взаимодействиям образуют упорядоченные структуры с симметрией кубической решетки. После полимеризации сферы растворяют фтористоводородной кислотой. В

результате в геле образуются монодисперсные сферические поры (рис. 16).

Теоретическое рассмотрение. В теоретической работе [131] было предложено использовать полиэлектролитные гели со структурой типа “швейцарского сыра” как среды для концентрирования ионов. Неоднородное распределение положительно и отрицательно заряженных ионов в таких гелях получается просто в результате набухания геля в водном растворе, содержащем низкомолекулярную соль. При этом ионы с зарядом того же знака, что и заряды на полимерных цепях, концентрируются в порах геля, в то время как их концентрация в полимерной матрице близка к нулю.

Разделение ионов разного знака в геле является следствием установления доннановского равновесия в перераспределении ионов между полиэлектролитным гелем и наружным солевым раствором (см. раздел “Влияние низкомолекулярной соли на набухание и коллапс полизелектролитов”). При помещении геля в большой объем растворителя практически все противоионы по энтропийным причинам выходят во внешний раствор. В силу условия электронейтральности геля внутри него концентрируются ионы соли, заряд которых противоположен заряду сетки, так что их концентрация может быть значительно больше концентрации во внешнем растворе. В то же время, как было показано выше, концентрация ионов с зарядом того же знака, что и заряд на субцепях, внутри геля может быть значительно меньше, чем во внешнем растворе. При достаточно большом размере пор концентрация соли в них совпадает с концентрацией соли во внешнем растворе. Таким образом, при помещении геля в ионный раствор, заряды того же знака, что и на полимере, будут концентрироваться в полостях, а противоположные по знаку заряды – в полимерной матрице.

Для теоретического изучения набухания и сорбционных свойств полизелектролитных гелей типа “швейцарского сыра” в работе [131] был применен классический метод среднего поля для описания поведения однородных полизелектролитных гелей в растворе низкомолекулярной соли (см. раздел “Влияние низкомолекулярной соли на набухание и коллапс полизелектролитов”). Предполагалось, что при набухании геля увели-

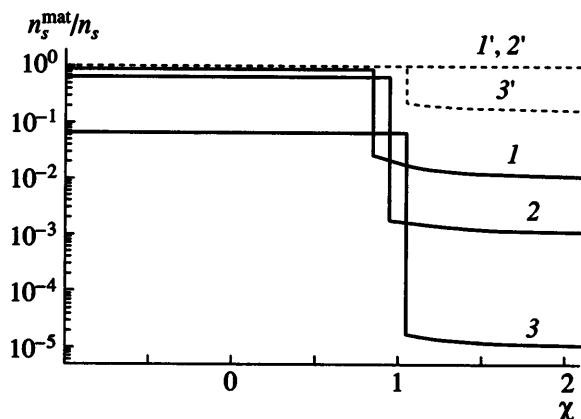


Рис. 18. Отношение концентраций ионов соли в полимерной матрице n_s^{mat} (сплошные линии) и в порах n_s^{void} (штриховые) к концентрации соли во внешнем растворе n_s , как функции параметра Флори–Хаггинса χ для геля с радиусом пор $R/a = 1200$ и плотностью пор в геле $\omega = 4$. Концентрация соли в растворе $n_s = 10^{-3}$ (1, 1'), 10^{-4} (2, 2') и 10^{-5} (3, 3') [131].

чивается также размер пор. Рассчитаны зависимости коэффициента набухания геля и концентрации ионов в полимерной матрице и в полостях от концентрации соли во внешнем растворе при различных значениях параметров системы (качества растворителя, размера и концентрации пор, валентности соли).

Показано, что в то время как значения коэффициентов набухания однородного геля и геля с полостями практически совпадают, средняя концентрация соли в гелях типа “швейцарского сыра” n_s^{Swiss} может быть значительно выше, чем в соответствующих однородных аналогах n_s^{hom} за счет эффективной сорбции соли порами геля. На рис. 17 показаны зависимости отношения $n_s^{\text{Swiss}}/n_s^{\text{hom}}$ от качества растворителя для разных концентраций соли в растворе (под ионами соли подразумеваются ионы того же знака, что и заряды на цепях геля, n_s^{Swiss} является средней концентрацией ионов в геле, определенной как отношение общего числа ионов в полимерной матрице и в порах к общему объему геля). Видно, что в набухшем состоянии практически нет различия в концентрациях, $n_s^{\text{Swiss}}/n_s^{\text{hom}} \sim 1$, однако коллапс гелей сопровождается скачкообразным ростом

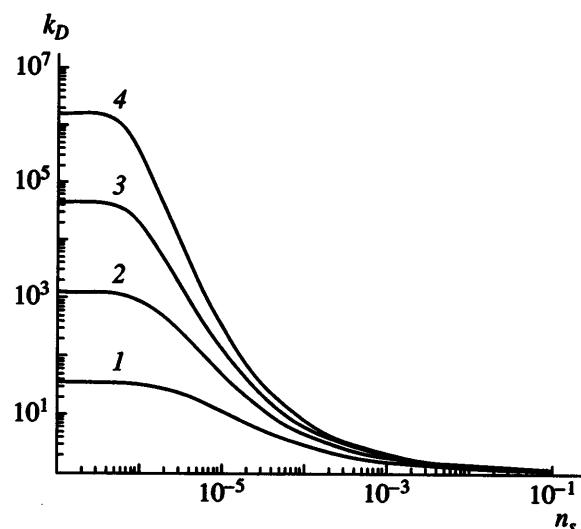


Рис. 19. Зависимости коэффициента $k_D = n_s^{\text{void}}/n_s^{\text{mat}}$ от концентрации соли во внешнем растворе n_s , при валентности ионов $z = 1$ (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4). $\chi = 0$, $R/a = 1200$, $\omega = 4$ [132].

отношения $n_s^{\text{Swiss}}/n_s^{\text{hom}}$, так что в сколлапсированном состоянии отношение концентраций может достигать сотни. Чем меньше концентрация соли в растворе, тем больше значение параметра $n_s^{\text{Swiss}}/n_s^{\text{hom}}$.

Показано, что ионы соли в геле распределяются неоднородно между полимерной матрицей и

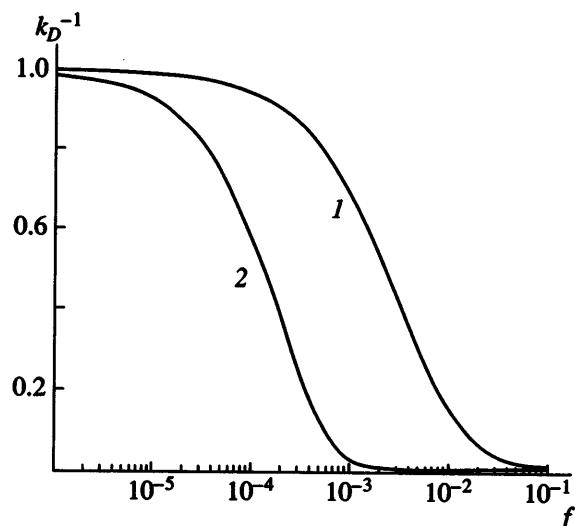


Рис. 20. Зависимость коэффициента $k_D = n_s^{\text{void}}/n_s^{\text{mat}}$ от степени ионизации полионов f при степени полимеризации полионов $M = 100$ (1) и 1000 (2). $\chi = 0$, $R/a = 1200$, $\omega = 4$ [132].

порами (рис. 18). Видно, что концентрация ионов в полостях n_s^{void} (штриховые линии) всегда гораздо выше, чем в полимерной матрице n_s^{mat} (сплошные линии). В то время как в водных полостях концентрация соли практически совпадает с концентрацией во внешнем растворе, в полимерной матрице значение n_s^{mat} значительно меньше n_s . Иначе говоря, ионы одного знака с ионами на полимерных цепях распределяются в геле чрезвычайно неоднородно, концентрируясь в основном в порах.

Концентрация соли в порах зависит от размера пор R_{void} . Для небольших пор отношение n_s^{void}/n_s близко к нулю из-за большой концентрации противоионов в порах. При увеличении размера пор до некоторого значения R_{void}^* концентрация противоионов в них падает до нуля, начинает выполняться условие макроскопической электронейтральности для пор, и значение n_s^{void} становится практически равным n_s . В зависимости от параметров системы значение R_{void}^* , при котором эффект разделения ионов наиболее ярко выражен, может меняться от нескольких нанометров до нескольких микрон.

В работе [132] было показано, что отношение концентраций соли в порах и в геле $k_D = n_s^{\text{void}}/n_s^{\text{mat}}$ существенно зависит от валентности ионов соли (рис. 19). Из рис. 19 видно, что значение k_D может быть больше 10 для одновалентных ионов, может достигать 10^3 для двухвалентной соли и быть выше 10^6 для четырехвалентных ионов.

Эффект концентрирования ионов внутри пор наблюдается также и для полимерных ионов, если их размер меньше размера пор. На рис. 20 представлены зависимости коэффициента k_D от степени ионизации f полионов для различных значений степени полимеризации M . С ростом как f , так и M значение k_D увеличивается и стремится к бесконечности. Заметим, что в отличие от случая низкомолекулярных ионов, когда их неоднородное распределение в геле достигается простым помещением геля в раствор таких ионов после достижения равновесия, в случае макроионов из-за сильного электростатического отталкивания между одноименно заряженными макромо-

лекулами и гелем равновесие недостижимо за разумные времена. Поэтому для помещения заряженных цепей внутрь пор геля необходимо предпринять дополнительные меры, например, создать сильное внешнее электрическое поле. Другим способом является использование pH-чувствительных полимеров, например, слабой поликислоты. Тогда проникновение макромолекул внутрь геля можно осуществить в кислой среде, когда цепи не заряжены, а захвата цепей порами можно достигнуть, повышая pH и заряжая тем самым внедренный полимер.

Экспериментальные наблюдения. Недавно удалось синтезировать полиэлектролитный гель, содержащий полости с сильно заряженными "стенками" [133]. Гель получали свободнорадикальной сополимеризацией катионного (3-акриламидопропилtrimетиламмоний хлорид) и незаряженного (акриламид) мономеров в эмульсии "масло в воде", стабилизированной анионным ПАВ. Поскольку катионный сомономер при полимеризации был сосредоточен преимущественно вблизи капель, покрытых анионным ПАВ, в образованной полимерной сетке поверхность полостей, возникающих на месте капель, оказывалась обогащенной положительно заряженными мономерными звенями. Показано, что такие гели с заряженными полостями существенно эффективнее поглощают анионные ПАВ из водных растворов по сравнению с гелями со статистически распределенными заряженными звеньями. Таким образом, синтез полимерных сеток со специально созданными неоднородностями в распределении заряженных групп позволяет заметно улучшить абсорбционные свойства гелей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре продемонстрировано, что полиэлектролитные сетки являются высокочувствительными системами, способными к отклику на разнообразные внешние воздействия. Основной фактор, определяющий восприимчивость полиэлектролитных сеток, – наличие подвижных низкомолекулярных противоионов, создающих распирающее осмотическое давление внутри гелей. Наряду с традиционными способами влияния на степень набухания гелей рассмотрен ряд новых явлений, в частности, коллапс гелей в средах с низкой полярностью за счет перехода геля в суперсколлапсованное состояние с иономерной

структурой и влияние неоднородного распределения ионов в гелях на их степень набухания и отклик на внешние воздействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dusek K., Patterson D. // *J. Polym. Sci. A-2*. 1968. V. 6. № 7. P. 1209.
2. Dusek K., Prins W. // *Adv. Polym. Sci.* 1969. V. 6. № 1. P. 1.
3. Tanaka T., Fillmore D., Sun S.-T., Nishio I., Swislow G., Shah A. // *Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 45. № 20. P. 1636.
4. Ilavsky M. // *Polymer*. 1981. V. 22. № 3. P. 1687.
5. Khokhlov A.R., Starodubtzev S.G., Vasilevskaya V.V. // *Adv. Polym. Sci.* 1993. V. 109. P. 123.
6. Khokhlov A.R. // *Polymer*. 1980. V. 21. № 4. P. 376.
7. Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R. // *Mathematical Methods for Polymer Studies* / Ed. by Lifshitz I.M., Molchanov A.M. Puschino, 1982. P. 45.
8. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
9. Flory P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.
10. Tanaka T. // *Phys. Rev. Lett.* 1978. V. 40. № 12. P. 820.
11. Hirokawa Y., Tanaka T., Sato E. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 12. P. 2782.
12. Ilavsky M. // *Macromolecules*. 1982. V. 15. № 3. P. 782.
13. Ohmine I., Tanaka T. // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. № 11. P. 5725.
14. Tanaka T., Nishio I., Sun S.-T., Ueno-Nishio S. // *Science*. 1982. V. 218. № 4571. P. 467.
15. Ilavsky M., Hrouz J. // *Polym. Bull.* 1983. V. 9. P. 159.
16. Katayama S., Hirokawa Y., Tanaka T. // *Macromolecules*. 1984. V. 17. № 12. P. 2641.
17. Hirotsu S., Hirokawa Y., Tanaka T. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. № 2. P. 1392.
18. Amiya T., Hirokawa Y., Hirose Y., Li Y., Tanaka T. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. № 4. P. 2375.
19. Shibayama M., Tanaka T., Han C.C. // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. № 9. P. 6842.
20. Wada N., Yagi Y., Inomata H., Saito S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1993. V. 31. № 10. P. 2647.
21. Shibayama M., Ikkai F., Inamoto S., Nomura S., Han C. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. № 10. P. 4358.
22. Philippova O.E., Hourdet D., Audebert R., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 26. P. 8278.
23. Katayama S., Ohata A. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 12. P. 2781.
24. Siegel R.A., Firestone B.A. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 11. P. 3254.
25. Kudo S., Kosaka N., Konno M., Saito S. // *Polymer*. 1992. V. 33. № 23. P. 5040.
26. Siegel R.A. // *Adv. Polym. Sci.* 1993. V. 109. P. 233.
27. Khokhlov A.R., Makhaeva E.E., Philippova O.E., Starodubtzev S.G. // *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1994. V. 87. P. 69.
28. Philippova O.E., Pieper T.G., Sitnikova N.L., Khokhlov A.R., Starodubtsev S.G., Kilian H.G. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 11. P. 3925.
29. Khokhlov A.R., Philippova O.E., Sitnikova N.L., Starodubtsev S.G. // *Faraday Disc.* 1995. V. 101. P. 125.
30. Zaroslov Yu.D., Philippova O.E., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 5. P. 1508.
31. Annaka M., Tanaka T. // *Nature*. 1992. V. 355. № 6359. P. 430.
32. Стародубцев С.Г., Рябина В.Р. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2281.
33. Katayama S., Myoga A., Akahori Y. // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. № 11. P. 4698.
34. Le Thi Minh Thanh, Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // *Polym. Gels and Networks*. 1997. V. 5. № 4. P. 357.
35. Kawasaki H., Nakamura T., Miyamoto K., Tokita M., Komai T. // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. № 14. P. 6241.
36. Ilavsky M., Hrouz J., Ulbrich K. // *Polym. Bull.* 1982. V. 7. № 2–3. P. 107.
37. Hirokawa Y., Tanaka T. // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. № 12. P. 6379.
38. Hirotsu S. // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. № 1. P. 427.
39. Suzuki A., Tanaka T. // *Nature*. 1990. V. 346. № 6282. P. 345.
40. Otake K., Inomata H., Konno M., Saito S. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 1. P. 283.
41. Hirasa O., Ito S., Yamauchi A., Fujishige S., Ichijo H. // *Polymer Gels. Fundamentals and Biomedical Applications* / Ed. by DeRossi D., Kajiwara K., Osada Y., Yamauchi A. New York; London: Plenum Press, 1991. P. 247.

42. Saito S., Konno M., Inomata H. // *Adv. Polym. Sci.* 1993. V. 109. P. 207.
43. Irie M. // *Adv. Polym. Sci.* 1993. V. 110. P. 49.
44. Hirotsu S. // *Adv. Polym. Sci.* 1993. V. 110. P. 1.
45. Mukae K., Sakurai M., Sawamura S., Makino K., Kim S.W., Ueda I., Shirahama K. // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. № 3. P. 737.
46. Moerkerke R., Meeussen F., Koningsveld R., Berghmans H., Mondelaers W., Schacht E., Dusek K., Solc K. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 7. P. 2223.
47. Ishida T., Hashimoto Y., Iwai Y., Arai Y. // *Colloid Polym. Sci.* 1994. V. 272. № 10. P. 1313.
48. Ichijo H., Kishi R., Hirasa O., Takiguchi Y. // *Polym. Gels and Networks.* 1994. V. 2. № 3–4. P. 315.
49. Shibayama M., Tanaka T. // *Adv. Polym. Sci.* 1993. V. 109. P. 1.
50. Tanaka T. // *Polyelectrolyte Gels. Properties, Preparation, and Applications* / Ed. by Harland R.S., Prud'homme R.K. ACS Symp. Ser. 480. Washington: American Chemical Society, 1992. P. 1.
51. Amiya T., Tanaka T. // *Macromolecules.* 1987. V. 20. № 5. P. 1162.
52. Siegel R.A., Falamarzian M., Firestone B.A., Moxley B.C. // *J. Control. Release.* 1988. V. 8. № 2. P. 179.
53. Katayama S. // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. № 13. P. 5209.
54. Inomata H., Goto S., Saito S. // *Macromolecules.* 1990. V. 23. № 22. P. 4887.
55. Kato N., Sakai Y., Shibata S. // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 4. P. 961.
56. Zhang X.-Z., Yang Y.-Y., Wang F.-J., Chung T.-S. // *Langmuir.* 2002. V. 18. № 6. P. 2013.
57. Serizawa T., Wakita K., Akashi M. // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 1. P. 10.
58. Suzuki M., Hiraza O. // *Adv. Polym. Sci.* 1993. V. 110. P. 241.
59. Makhaeva E.E., Le Thi Minh Thanh, Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R. // *Macromol. Chem. Phys.* 1996. V. 197. № 6. P. 1973.
60. Beltran S., Baker J.P., Hooper H.H., Blanch H.W., Prausnitz J.M. // *Macromolecules.* 1991. V. 24. № 2. P. 549.
61. Feil H., Bae Y.H., Feijen J., Kim S.W. // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 20. P. 5558.
62. Mamada A., Tanaka T., Kungwatchakun D., Irie M. // *Macromolecules.* 1990. V. 23. № 5. P. 1517.
63. Suzuki A., Suzuki H., Sakashita O., Sakuyama H. // *Phase Transitions.* 1994. V. 47. № 3–4. P. 161.
64. Галаев Ю.В. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 505.
65. Филиппова О.Е. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2328.
66. Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.
67. Jeon C.H., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. № 12. P. 2665.
68. Ricka J., Tanaka T. // *Macromolecules.* 1984. V. 17. № 12. P. 2916.
69. Kudo S., Konno M., Saito S. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1992. V. 13. № 12. P. 545.
70. Smirnov V.A., Philippova O.E., Sukhadolski G.A., Khokhlov A.R. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 4. P. 1162.
71. Смирнов В.А., Сухадольский Г.А., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 710.
72. Smirnov V.A., Sukhadolski G.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R. // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. № 36. P. 7621.
73. Philippova O.E., Khokhlov A.R. // *Macromol. Symp.* 1999. V. 146. P. 207.
74. Рябина В.Р., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 969.
75. Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 925.
76. Василевская В.В., Крамаренко Е.Ю., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1062.
77. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Starodubtzev S.G. // *Makromol. Chem., Theor. Simul.* 1992. V. 1. № 3. P. 105.
78. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Starodubtzev S.G. // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 18. P. 4779.
79. Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 229.
80. Бисенбаев А.К., Махаева Е.Е., Салецкий А.М., Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 92.

81. *Ле Минь Тхань, Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 4. С. 408.
82. *Makhaeva E.E., Starodubtzev S.G.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1993. V. 14. № 2. P. 105.
83. *Makhaeva E.E., Starodubtzev S.G.* // Polym. Bull. 1993. V. 30. № 3. P. 327.
84. *Хандурина Ю.В., Дембо А.Т., Рогачева В.Б., Зезин А.В., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 235.
85. *Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 241.
86. *Okuzaki H., Osada Y.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 2. P. 502.
87. *Okuzaki H., Osada Y.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 1. P. 380.
88. *Sasaki S., Fujimoto D., Maeda H.* // Polym. Gels and Networks. 1995. V. 3. № 2. P. 145.
89. *Ле Минь Тхань, Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г.* // Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия. 1995. Т. 36. № 5. С. 47.
90. *Chu B., Yeh F., Sokolov E.L., Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 24. P. 8447.
91. *Yeh F., Sokolov E.L., Khokhlov A.R., Chu B.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 28. P. 6615.
92. *Sokolov E.L., Yeh F., Khokhlov A.R., Chu B.* // Langmuir. 1996. V. 12. № 26. P. 6229.
93. *Dembo A.T., Yakunin A.N., Zaitsev V.S., Mironov A.V., Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R., Chu B.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 17. P. 2893.
94. *Mironov A.V., Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R., Dembo A.T., Yakunin A.N.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 22. P. 7698.
95. *Филиппова О.Е., Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 82.
96. *Philippova O.E., Starodoubtzev S.G.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 11. P. 1471.
97. *Осада Й., Окудзаки Г., Гонг Дж.П., Нитта Т.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 340.
98. *Philippova O.E., Hourdet D., Audebert R., Khokhlov A.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 2822.
99. *Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е.* // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 2. С. 113.
100. *Eisenberg A.* // Macromolecules. 1970. V. 3. № 2. P. 147.
101. *Mauritz K.A.* // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1988. V. C-8. № 1. P. 65.
102. *Eisenberg A., Hird B., Moore R.B.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 18. P. 4098.
103. *Nyrkova I.A., Khokhlov A.R., Doi M.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 14. P. 3601.
104. *Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu.* // Macromol. Theory Simul. 1994. V. 3. № 1. P. 45.
105. *Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 2. P. 681.
106. *Бирштейн Т.М., Прямицин В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1858.
107. *Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R., Sokolov E.L., Chu B.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 11. P. 3930.
108. *Horrocks W.D.W., Sudnick D.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 2. P. 334.
109. *Philippova O.E., Sitnikova N.L., Demidovich G.B., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 13. P. 4642.
110. *Sitnikova N.L., Philippova O.E., Malyshkina I.A., Gavrilova N.D., Khokhlov A.R.* // Macromol. Symp. 2001. V. 170. P. 91.
111. *Klooster N.Th.M., van der Touw F., Mandel M.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 10. P. 2070, 2078, 2087.
112. *Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Yoshikawa K.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 11. P. 3383.
113. *Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Yoshikawa K.* // Macromol. Theory Simul. 2000. V. 9. № 5. P. 249.
114. *Kramarenko E.Yu., Erukhimovich I.Ya., Khokhlov A.R.* // Macromol. Theory Simul. 2002. V. 11. № 5. P. 462.
115. *Bokias G., Vasilevskaya V.V., Iliopoulos I., Hourdet D., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 26. P. 9757.
116. *Крамаренко Е.Ю., Ерухимович И.Я., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1570.
117. *Волков Е.В., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р.* // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 6. С. 739, 746.
118. *Moldakarimov S.B., Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Kudaibergenov S.E.* // Macromol. Theor. Simul. 2001. V. 10. № 8. P. 780.
119. *Zeldovich K.B., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 10. P. 3488.

120. *Khokhlov A.R., Zeldovich K.B., Kramarenko E.Yu.* // Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics. NATO Sci. Series II: Mathematics, Physics and Chemistry / Ed. by Holm C., Kekicheff P., Podgornik R., Kluwer Acad. Publ. Dordrecht, The Netherlands. 2001. V. 46. P. 283.
121. *Zeldovich K.B., Philippova O.E., Khokhlov A.R.* // The Wiley Polymer Networks Group Review Series / Ed. by Stokke B.T., Elgsaeter A. Chichester: Wiley, 1999. V. 2. Ch. 13. P. 159.
122. *Philippova O.E., Rulkens R., Kovtunenko B.I., Abramchuk S.S., Khokhlov A.R., Wegner G.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1168.
123. *Philippova O.E., Zaroslov Yu.D., Khokhlov A.R., Wegner G.* // Macromol. Symp. 2003. V. 200. P. 45.
124. *Zaroslov Yu.D., Gordeliy V.I., Kuklin A.I., Islamov A.H., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Wegner G.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 11. P. 4466.
125. *Churochkina N.A., Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R.* // Polym. Gels and Networks. 1998. V. 6. № 3–4. P. 205.
126. *Starodoubtsev S.G., Churochkina N.A., Khokhlov A.R.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 4. P. 1529.
127. *Starodoubtsev S.G., Ryabova A.A., Dembo A.T., Dembo K.A., Aliev I.I., Wasserman A.M., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 16. P. 6362.
128. *Starodoubtsev S.G., Ryabova A.A., Khokhlov A.R., Allegra G., Famulari A., Meille S.V.* // Langmuir. 2003. V. 19. № 26. P. 10739.
129. *Rulkens R., Wegner G., Thurn-Albrecht T.* // Langmuir. 1999. V. 15. № 12. P. 4022.
130. *Liu L., Li P., Asher S.A.* // Nature. 1999. V. 397. № 6715. P. 141.
131. *Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R.* // Macromol. Theory Simul. 2002. V. 11. № 6. P. 623.
132. *Vasilevskaya V.V., Aerov A.A., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 19. P. 9321.
133. *Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 6. P. 2004.
134. *Василевская В.В., Стародубцев С.Г., Хоклов А.Р.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 930.

Polyelectrolyte Networks As Highly Sensitive Polymers

E. Yu. Kramarenko, O. E. Philippova, and A. R. Khokhlov

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

Abstract—This review presents the results of theoretical and experimental studies concerning collapse of polyelectrolyte gels. Along with classical investigations, a number of new effects are described; they are associated with the formation of ion pairs and with nonuniform distribution of low-molecular-mass counterions over the volume of the polyelectrolyte gel.