

УДК 541(64+13):532.73

## ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ ДВУХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГЕЛЕЙ В РАСТВОРЕ ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА<sup>1</sup>

© 2007 г. Д. В. Тарапышкин, Е. Ю. Крамаренко, А. Р. Хохлов

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

Поступила в редакцию 16.11.2006 г.  
Принята в печать 21.03.2007 г.

Исследовано поведение двух заряженных полимерных сеток в растворе противоположно заряженного ПАВ. Показано, что такая система может (в зависимости от заданных параметров) находиться в различных режимах: мицелл нет ни в одной из сеток; мицеллы появляются в одной из сеток; мицеллы появляются в обеих сетках. Получены зависимости размеров сеток и концентраций ионов внутри сеток от концентрации ПАВ в растворе, доли заряженных звеньев одной из сеток и относительных размеров системы. Существует возможность, изменяя параметры одной из сеток (например, долю заряженных звеньев), влиять на состояние другой сетки. Найдены различные варианты набухания сеток в зависимости от относительного размера системы и доли заряженных звеньев сеток.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследованию взаимодействия полиэлектролитных гелей с ПАВ в последнее десятилетие было посвящено множество экспериментальных [1, 2, 5–21] и несколько теоретических работ [3, 4]. Одно из наиболее интересных и важных явлений, обнаруженных в указанных системах, – коллапс полиэлектролитных гелей, индуцированный добавлением в раствор ионогенных мицеллообразующих ПАВ, заряд которых противоположен заряду цепей сетки. Данное явление связано с агрегацией ПАВ в мицеллы в геле и снижением за счет этого осмотического давления.

Было показано, что внутри геля мицеллообразование может происходить даже в тех случаях, когда в окружающем растворе концентрация ПАВ очень низка и недостаточна для образования мицелл, что связано с двумя обстоятельствами, впервые обнаруженными в работах [3, 4]. Во-первых, в результате ионного обмена противоионы сетки замещаются ионами ПАВ, так что их концентрация в геле становится близка к началь-

ной концентрации заряженных звеньев геля. В случае достаточно высоких значений плотности заряда на субцепях геля можно ожидать, что 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 [3, 4], 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. Следовательно, энтропийные потери в данном случае значительно ниже. Разница между двумя концентрациями может соответствовать нескольким порядкам. Такой теоретически предсказанный результат был подтвержден экспериментальными измерениями [22, 23].

Образование эквимольного комплекса гель–ПАВ, в котором на одно заряженное звено геля приходится один ион ПАВ, как правило, происходит, если в растворе имеется достаточное количество ПАВ. В случае конечного объема растворителя, а значит, и конечного числа ионов ПАВ, су-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-90153).

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

ществует связь между концентрациями низкомолекулярных веществ внутри и снаружи геля. В работе [3] было впервые обнаружено, что из-за наличия такой связи в конечном объеме меняется характер коллапса геля при мицеллообразовании, в то время как при больших соотношениях между объемом геля и растворителя наблюдается скачкообразное уменьшение объема сетки, в малом объеме растворителя коллапс происходит плавно и непрерывно.

Основываясь на развитом в работах [3, 4] теоретическом подходе, учитывающем конечность объема растворителя, в настоящей работе мы исследуем поведение двух полиэлектролитных гелей, несущих на своих субцепях заряды одного знака, в растворе противоположно заряженного ПАВ. В такой системе имеет место обмен низкомолекулярными ионами между тремя объемами: двумя сетками и внешним раствором.

Следует ожидать, что если сетки набухают в большом количестве растворителя, то сорбция ПАВ сетками, сопровождающаяся изменением равновесного объема сеток, происходит в обеих сетках независимо друг от друга. Действительно, для большого внешнего объема растворителя при конечных концентрациях ПАВ ионов ПАВ всегда будет хватать на образование эквимольного комплекса с обеими сетками. В предельном случае бесконечного объема растворителя все противоионы сеток по энтропийным причинам выходят во внешний раствор и заменяются ионами ПАВ, равновесная концентрация которых в сетках определяется только параметрами сеток (например, степенью ионизации их субцепей).

Однако в растворителе конечного объема равновесие реакции ионного обмена будет чувствительно к отношению между всеми тремя объемами системы. В частности, увеличение концентрации ПАВ в одной из сеток будет приводить к снижению ее во внешнем растворе и в другой сетке. Иными словами, количества ПАВ может не хватать на то, чтобы образовать эквимольный комплекс сразу в двух сетках. В связи с этим возникает вопрос, каким образом ПАВ будет перераспределяться между сетками, влияя на их равновесный объем, и как такое перераспределение зависит от параметров сеток. Мы покажем, что в некоторых случаях оказывается более энергетически выгодно ионам ПАВ сконцентрироваться в

одной из сеток, образуя в ней мицеллы и индуцируя тем самым ее коллапс, в то время как другая сетка будет оставаться в набухшем состоянии (неравномерное распределение ионов ПАВ между сетками аналогично явлению диспропорционирования, наблюдаемому при образовании комплексов между противоположно заряженными полимерами [24]). Кроме того, из-за наличия взаимосвязи между концентрациями ПАВ в сетках можно контролировать состояние одной из сеток, меняя параметры другой.

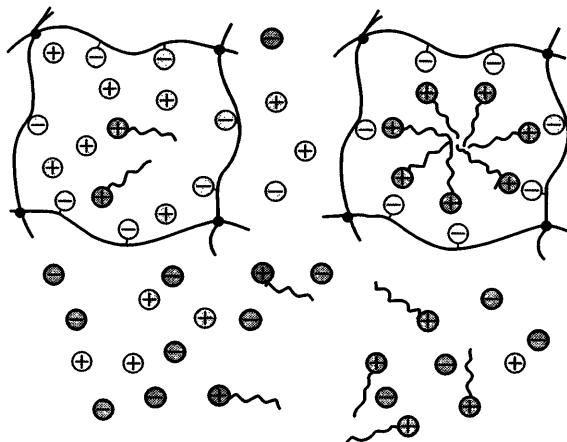
## СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ

Рассмотрим две различные полимерные сетки, набухающие в растворе противоположно заряженного ПАВ, которое может при определенных условиях агрегировать в мицеллы.

В дальнейшем будем использовать следующие обозначения:  $T$  – температура, выраженная в энергетических единицах,  $V_i$  – равновесный объем  $i$ -й сетки,  $N_{0i}$  – общее число мономерных звеньев в  $i$ -й сетке,  $m_i$  – среднее число мономерных звеньев в цепи  $i$ -й сетки между двумя последовательными сшивками,  $f_i$  – доля заряженных звеньев в  $i$ -й сетке. Индекс  $i = 1, 2$  используется для нумерации сеток. В наших обозначениях общее число зарядов в  $i$ -й сетке равно  $N_{0i}f_i$ . Сетки заряжены одноименно, доля зарядов на субцепях мала,  $f_i \ll 1$ . Для выполнения условия электронейтральности каждая сетка должна содержать такое же количество контрионов.

Предположим, что заряд сеток противоположен заряду ПАВ, в котором они набухают. Обозначим через  $s_0$  концентрацию ПАВ в растворе, через  $V_{\text{out}}$  – объем системы, тогда общее число молекул ПАВ в объеме системы составит  $s_0 V_{\text{out}}$ . Для выполнения условия электронейтральности в системе должно находиться такое же количество контрионов ПАВ; знак заряда контрионов ПАВ совпадает со знаком заряда сеток.

Таким образом мы получаем систему, состоящую из трех объемов: двух объемов полимерных сеток и внешнего объема растворителя (рис. 1). В результате ионного обмена между этими объемами часть контрионов покидает сетки и выходит во внешний раствор, а часть ионов и контрионов ПАВ в свою очередь попадает внутрь сеток. Предполагается, что размеры всех ионов в систе-



**Рис. 1.** Система из двух заряженных полимерных сеток, в растворителе, содержащем противоположно заряженное мицеллообразующее ПАВ. Пояснения в тексте.

ме одинаковы, однако каждый вид ионов при записи свободной энергии системы учитывается отдельно.

Обозначим количество ионов ПАВ и контрионов ПАВ внутри сеток через  $S_i$  и  $P_i$  соответственно, а количество контрионов сеток – через  $C_i$ . Тогда внешний объем растворителя  $V = V_{\text{out}} - V_1 - V_2$  будет содержать  $S = s_0 V_{\text{out}} - S_1 - S_2$  ионов ПАВ, количество контрионов ПАВ составит  $P = s_0 V_{\text{out}} - P_1 - P_2$ , а число контрионов сеток окажется равным  $C = N_{01}f_1 + N_{02}f_2 - C_1 - C_2$ . Поскольку каждая из сеток и внешний растворитель должны быть в целом электронейтральны, величины  $S_i, P_i, C_i, S, P$  и  $C$  не являются независимыми и связаны условиями электронейтральности, которые могут быть записаны в следующей форме:

$$\begin{aligned} S_i + C_i &= N_{0i}f_i + P_i, \quad i = 1, 2 \\ S + C &= P \end{aligned} \quad (1)$$

Полная свободная энергия рассматриваемой системы может быть представлена суммой трех вкладов

$$F_{\text{tot}} = F^{(1)} + F^{(2)} + F_{\text{out}}, \quad (2)$$

где  $F^{(1)} + F^{(2)}$  – свободная энергия полимерных сеток,  $F_{\text{out}}$  – свободная энергия внешнего растворителя.

Свободная энергия  $F^{(i)}$  каждой из сеток может быть представлена суммой четырех вкладов

$$F^{(i)} = F_{\text{el}}^{(i)} + F_{\text{int}}^{(i)} + F_0^{(i)} + F_m^{(i)} \quad (3)$$

Здесь  $F_{\text{el}}^{(i)}$  – свободная энергия упругой деформации сетки;  $F_{\text{int}}^{(i)}$  – свободная энергия объемных взаимодействий мономерных звеньев;  $F_0^{(i)}$  – свободная энергия трансляционного движения ионов внутри  $i$ -й сетки;  $F_m^{(i)}$  – энергетический выигрыш, связанный с мицелообразованием в системе. В данном рассмотрении не учитывается свободная энергия кулоновского взаимодействия между заряженными звеньями в силу того, что соответствующий вклад в свободную энергию много меньше вклада, обусловленного трансляционным движением ионов внутри сеток.

Свободная энергия упругой деформации  $i$ -й сетки  $F_{\text{el}}^{(i)}$  может быть записана так [25]:

$$F_{\text{el}}^{(i)} = 3 \frac{N_{0i}}{m_i} T \left( \frac{\alpha_i^2 - 1}{2} - \frac{2}{\tilde{f}_i} \ln \alpha_i \right) \quad (4)$$

( $\alpha_i$  – линейный коэффициент набухания,  $\tilde{f}_i$  – функциональность точек ветвления). Линейный коэффициент набухания  $\alpha_i$  выражается через равновесный объем  $V_i$ :

$$\alpha_i = \left( \frac{V_i}{V_{0i}} \right)^{1/3}, \quad (5)$$

где  $V_{0i}$  – объем  $i$ -й сетки в состоянии начала отсчета, когда конформации ее субцепей наиболее близки к гауссовым. Поскольку в дальнейшем мы рассматриваем поведение сеток в хорошем растворителе, в выражении (4) учитывается только упругая энергия набухания.

Свободная энергия объемных взаимодействий мономерных звеньев  $F_{\text{int}}^{(i)}$  может быть представлена в виде разложения по степеням концентрации мономерных звеньев, причем при набухании сеток в хорошем растворителе можно ограничиться линейным членом разложения, описывающим вклад парных столкновений во взаимодействие звеньев [25]:

$$F_{\text{int}}^{(i)} = N_{0i} T B_i n_i \quad (6)$$

Здесь  $B_i$  – второй вириальный коэффициент взаимодействия,  $n_{0i} = N_{0i}/V_i$  – средняя концентрация мономерных звеньев внутри  $i$ -й сетки. Для второго вириального коэффициента разложения справедлива оценка [25]

$$B_i \sim a^3 \tau_i, \quad (7)$$

где  $a$  – характерный размер мономерного звена,  $\tau_i = (T - \theta_i)/T$  – относительное температурное отклонение от  $\theta_i$ -точки. В общем случае качество растворителя может быть различным для рассматриваемых сеток.

Внутри каждой из сеток находится три разных вида ионов:  $S_i$  ионов ПАВ,  $C_i$  контрионов сетки и  $P_i$  контрионов ПАВ. Если внутри  $i$ -й сетки мицеллы не образовались, то свободная энергия трансляционного движения ионов  $F_0^{(i)}$  имеет вид

$$F_0^{(i)} = T \left( S_i \ln \left[ \frac{S_i}{V_i} \right] + C_i \ln \left[ \frac{C_i}{V_i} \right] + P_i \ln \left[ \frac{P_i}{V_i} \right] \right) \quad (8)$$

Если же внутри  $i$ -й сетки мицеллы нет, то выражение для свободной энергии трансляционного движения ионов перепишется следующим образом:

$$F_0^{(i)} = T \left( (S_i - S_{mi}) \ln \left[ \frac{S_i - S_{mi}}{V_i} \right] + C_i \ln \left[ \frac{C_i}{V_i} \right] + P_i \ln \left[ \frac{P_i}{V_i} \right] + S_{mi} \ln \left[ \frac{S_{mi}}{V_{mi}} \right] \right) \quad (9)$$

Здесь учитывается тот факт, что  $S_{mi}$  ионов ПАВ образовали мицеллы, последний член в выражении – их вклад в свободную энергию;  $V_{mi}$  – объем мицелл внутри  $i$ -й сетки; из условия плотной упаковки ионов ПАВ в мицеллах следует, что  $V_{mi} \sim S_{mi} a^3$ .

Мицеллообразование приводит к уменьшению свободной энергии системы. Обозначим соответствующий энергетический выигрыш, приходящийся на одну молекулу ПАВ в мицеллах, через  $\Delta F_i$ , а количество таких молекул через  $S_{mi}$ . Тогда вклад  $i$ -й сетки  $F_m^{(i)}$ , связанный с образованием в ней мицелл, может быть представлен так:

$$F_m^{(i)} = -\Delta F_i S_{mi} \quad (10)$$

Кроме того, необходимо записать выражение для свободной энергии внешнего растворителя. В объеме  $V = V_{out} - V_1 - V_2$  внешнего растворителя, как отмечалось выше, также находятся три вида подвижных ионов:  $S = s_0 V_{out} - S_1 - S_2$  ионов ПАВ,  $C = N_{01} f_1 + N_{02} f_2 - C_1 - C_2$  контрионов сеток и  $P = s_0 V_{out} - P_1 - P_2$  контрионов ПАВ. Тогда свободная энергия трансляционного движения ионов во внешнем растворителе будет иметь вид

$$F_{out} = T \left( S \ln \left[ \frac{S}{V} \right] + C \ln \left[ \frac{C}{V} \right] + P \ln \left[ \frac{P}{V} \right] \right) \quad (11)$$

### КРИТИЧЕСКАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

Чтобы вычислить критическое значение концентрации ПАВ в  $i$ -й сетке, при котором в ней начинается мицеллообразование, приравняем частную производную полной свободной энергии  $\partial F_{tot}/\partial S_{mi}$  нулю и получим выражение

$$T \left( -\ln \left[ \frac{S_i - S_{mi}}{V_i} \right] - 1 - \ln a^3 \right) - \Delta F_i = 0 \quad (12)$$

$$s_{mi} = s_i - \frac{1}{a^3} \exp \left( -\frac{\Delta F_i}{T} - 1 \right),$$

где  $s_i = S_i/V_i$  – средняя концентрация молекул ПАВ в объеме  $i$ -й сетки,  $s_{mi} = S_{mi}/V_i$  – средняя концентрация молекул ПАВ в  $i$ -й сетке, агрегировавших в мицеллы.

При низких концентрациях ПАВ в сетке выражение (12) дает не имеющий физического смысла результат, а именно, концентрация  $s_{mi} = S_{mi}/V_i$  принимает отрицательные значения, следовательно, мицеллы в сетке не образуются. Однако в случае достаточно больших концентраций, когда концентрация  $s_i = S_i/V_i$  превосходит некоторое граничное значение

$$s_{cmc}^i = \frac{1}{a^3} \exp \left( -\frac{\Delta F_i}{T} - 1 \right), \quad (13)$$

в  $i$ -й сетке появляются мицеллы. Таким образом, выражение (13) определяет критическую концентрацию мицеллообразования в  $i$ -й сетке.

Следует учесть, что в рассматриваемой области концентраций ПАВ в растворе мицеллообразование возможно только внутри сеток, тогда как

во внешнем растворе мицеллы не образуются. Действительно, как показывают расчеты, критическая концентрация мицеллообразования во внешнем растворе составляет

$$s_{cmc}^i \sim \frac{1}{a^3} \exp\left(-\frac{\Delta F_i}{2T} - 1\right) \quad (14)$$

Сравнивая выражения (13) и (14), получим, что  $s_{cmc}^i < s_{cmc}$ . Как правило,  $\Delta F \gg T$ , следовательно, разница между этими концентрациями может составлять несколько порядков. Как было отмечено выше, такое поведение системы обусловлено тем, что во внешнем растворе в результате образования мицелл будет иметь место частичная иммобилизация подвижных контрионов, что приведет к существенному уменьшению их трансляционной энтропии, которое превосходит выигрыш в свободной энергии от мицеллообразования в некоторой области концентраций ПАВ  $s_0$ . Внутри сеток такое явление фактически отсутствует в силу того, что заряженные группы сеток уже изначально являются иммобилизованными, и мицеллообразование для них не связано со сколько-нибудь значительным уменьшением трансляционной энтропии.

## РЕЖИМЫ ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМЫ

Поведение сеток исследовали в зависимости от изменения трех основных параметров: концентрации ПАВ во внешнем растворе  $s_0$ , доли заряженных звеньев  $i$ -й сетки  $f_i$  и соотношения объемов сеток и внешнего растворителя  $V_{out}/V_i$ .

Оказалось, что рассматриваемая система может находиться в одном из трех режимов.

1. Если концентрация ПАВ во внешнем растворе  $s_0$  мала, внутри сеток соответствующая концентрация  $s_i$  меньше критического значения  $s_{cmc}^i$  (см. формулу (13)). Внутри обеих сеток мицеллы не образуются, реализуется наиболее простой случай, когда вклад  $F_0^{(i)}$  дается соотношением (8), а  $F_m^{(i)} = 0$ . Равновесные значения размеров сеток и концентраций всех видов ионов определяются из условий равенства химических потенциалов и осмотических давлений внутри сеток и во внешнем растворе. Используя условия электро-

нейтральности сеток и внешнего раствора (1), выражения (5), (7), а также соотношения, выражающие закон сохранения вещества в системе:  $S = s_0 V_{out} - S_1 - S_2$ ,  $C = N_{01}f_1 + N_{02}f_2 - C_1 - C_2$ , запишем полную свободную энергию  $F_{tot}$  (см. выражения (2), (3), (4), (6), (8), (11)) в терминах переменных  $V_i$ ,  $S_i$ ,  $C_i$ . Равновесные значения этих переменных могут быть найдены после минимизации свободной энергии. Условия минимума имеют вид

$$\frac{\partial F_{tot}}{\partial V_i} = 0, \quad \frac{\partial F_{tot}}{\partial S_i} = 0, \quad \frac{\partial F_{tot}}{\partial C_i} = 0 \quad (15)$$

2. Следующий режим реализуется, когда концентрация ПАВ в одной из сеток  $s_i$  превышает критическое значение  $s_{cmc}^i$  (см. выражение (13)). Внутри одной из сеток появляются мицеллы, тогда как в другой сетке мицеллообразования не происходит. Вклад  $F_0^{(i)}$  для той сетки, в которой ионы ПАВ объединились в мицеллы, дается соотношением (9), а для сетки, в которой мицеллообразования не произошло (как и в предыдущем случае) – формулой (8). Также следует учесть энергетический выигрыш, связанный с формированием в одной из сеток мицелл –  $F_m^{(i)}$  (см. выражение (10)). Равновесные значения размеров сеток и концентраций всех видов ионов определяются из условий равенства химических потенциалов и осмотических давлений внутри сеток и во внешнем растворе. С учетом условий электронейтральности сеток и внешнего раствора (1), формул (5), (7), а также соотношений, выражающих закон сохранения вещества в системе,  $S = s_0 V_{out} - S_1 - S_2$ ,  $C = N_{01}f_1 + N_{02}f_2 - C_1 - C_2$ , запишем полную свободную энергию  $F_{tot}$  (соотношения (2), (3), (4), (6), (8), (9), (10), (11)) в терминах переменных  $V_i$ ,  $S_i$ ,  $C_i$ ,  $S_{mi}$ . Равновесные значения этих переменных могут быть найдены после минимизации свободной энергии. Условия минимума имеют вид

$$\frac{\partial F_{tot}}{\partial V_i} = 0, \quad \frac{\partial F_{tot}}{\partial S_i} = 0, \quad \frac{\partial F_{tot}}{\partial C_i} = 0, \quad \frac{\partial F_{tot}}{\partial S_{mi}} = 0 \quad (16)$$

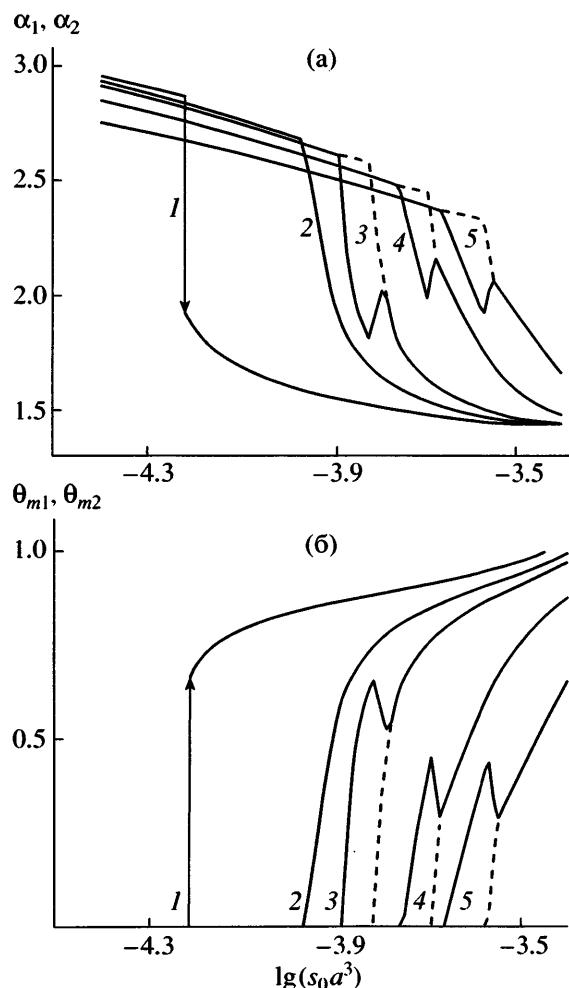
3. Наконец, последний режим поведения системы реализуется, когда концентрация ПАВ в обеих сетках превысит критическое значение  $s_{cmc}^i$ . Таким образом, в обеих сетках появляются ми-

целлы. Вклады  $F_0^{(i)}$  для обеих сеток теперь даются соотношением (9). Необходимо учесть энергетический выигрыш, связанный с образованием мицелл в обеих сетках –  $F_m^{(i)}$  (см. выражение (10)). Равновесные значения размеров сеток и концентраций всех видов ионов определяются из условий равенства химических потенциалов и осмотических давлений внутри сеток и во внешнем растворе. Как и в первых двух случаях, используя условия электронейтральности сеток и внешнего раствора (1), формулы (5), (7), а также соотношения, выражающие закон сохранения вещества в системе  $S = s_0 V_{\text{out}} - S_1 - S_2$ ,  $C = N_{01}f_1 + N_{02}f_2 - C_1 - C_2$ , запишем полную свободную энергию  $F_{\text{tot}}$  (см. формулы (2)–(4), (6), (9)–(11)) в терминах переменных  $V_i$ ,  $S_i$ ,  $C_i$ ,  $S_{mi}$ . Равновесные значения этих переменных могут быть найдены после минимизации свободной энергии. Условия минимума имеют вид (16).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

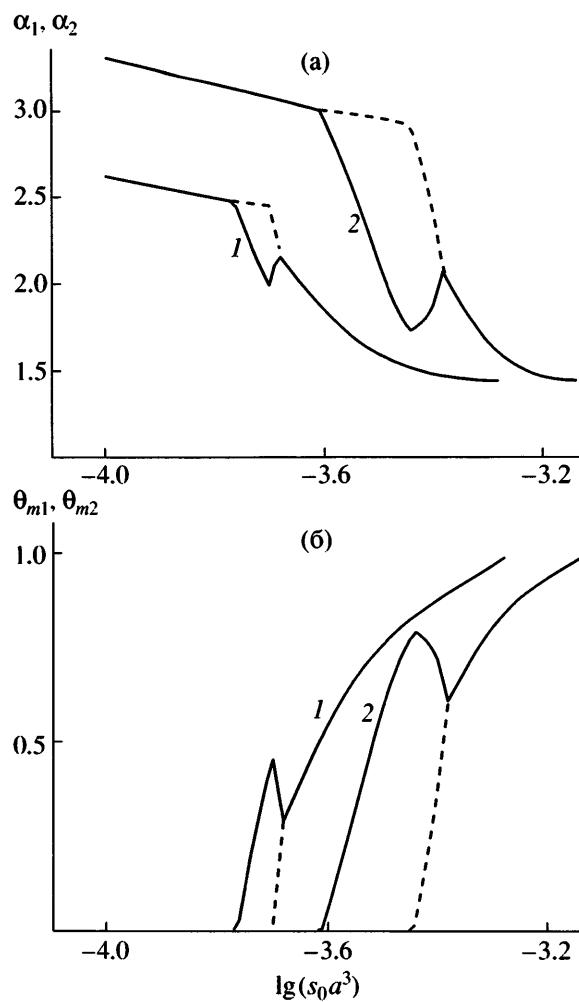
Обсуждение результатов начнем с самого простого случая, когда в растворе находятся абсолютно одинаковые сетки. На рис. 2 представлены зависимости линейных коэффициентов набухания  $\alpha_i$  и параметров  $\theta_{mi} = S_{mi}/N_{0i}f_i$  от  $\lg(s_0a^3)$  для различных соотношений объемов сеток и растворителя  $V_{\text{out}}/V_1 = V_{\text{out}}/V_2$ . Видно, что поведение системы существенным образом зависит от этого параметра, и при определенных его значениях даже абсолютно одинаковые сетки набухают по-разному. Наблюдается явление диспропорционирования: концентрации ионов ПАВ в сетках оказываются различными, и, как следствие, в одной из сеток мицеллообразование начинается раньше, чем в другой. Такое поведение можно объяснить нехваткой ПАВ в системе. При некоторых значениях начальных параметров количества ионов ПАВ недостаточно для того, чтобы образовать мицеллы сразу в обеих сетках, и энергетически более выгодным для ионов ПАВ в таких условиях оказывается собраться в одной из сеток в концентрации, достаточной для мицеллообразования, тогда как в другой сетке вследствие недостатка ПАВ мицеллы не образуются.

В случае диспропорционирования система пре-  
бывает поочередно во всех описанных выше ре-



**Рис. 2.** Зависимости коэффициентов набухания  $\alpha_1$  (сплошные линии) и  $\alpha_2$  (штриховые) (а), а также параметров  $\theta_{m1}$  (сплошные линии) и  $\theta_{m2}$  (штриховые) (б) от  $\lg(s_0a^3)$  для следующих заданных параметров системы:  $\Phi_{01} = n_{01}a^3 = \Phi_{02} = 0.1$ ,  $\tilde{f}_1 = \tilde{f}_2 = 4$ ,  $m_1 = m_2 = 100$ ,  $f_1 = f_2 = 0.1$ ,  $\tau_1 = \tau_2 = 0.4$ ,  $\Delta F_1/T = \Delta F_2/T = 7$  и  $V_{\text{out}}/V_{01} = V_{\text{out}}/V_{02} = 1000$  (1), 300 (2), 200 (3), 100 (4) и 60 (5).

жимах: при малых концентрациях ПАВ мицелл нет ни в одной из сеток (режим 1), при достижении некоторой критической концентрации система попадает в область диспропорционирования, когда ионы ПАВ концентрируются в одной из сеток и объединяются в мицеллы (режим 2), и, наконец, при дальнейшем увеличении  $s_0$  мицеллообразование происходит в двух сетках одновременно (режим 3). В третьем режиме концентрация ПАВ внутри сеток и равновесный объем обеих сеток одинаковы.



**Рис. 3.** Зависимости коэффициентов набухания  $\alpha_1$  (сплошные линии) и  $\alpha_2$  (штриховые) (а), а также параметров  $\theta_{m1}$  (сплошные линии) и  $\theta_{m2}$  (штриховые) (б) от  $\lg(s_0 a^3)$  для следующих заданных параметров системы:  $\Phi_{01} = n_{01} a^3 = \Phi_{02} = 0.1$ ,  $\tilde{f}_1 = \tilde{f}_2 = 4$ ,  $m_1 = m_2 = 100$ ,  $\tau_1 = \tau_2 = 0.4$ ,  $\Delta F_1/T = \Delta F_2/T = 7$  и  $V_{\text{out}}/V_{01} = V_{\text{out}}/V_{02} = 100$ ,  $f_1 = f_2 = 0.1$  (1),  $f_1 = f_2 = 0.2$  (2).

Следует отметить, что в области диспропорционирования коэффициент набухания сетки, в которой происходит мицеллообразование, и доля ПАВ в мицеллах меняются немонотонно с  $s_0$ . Как только мицеллы начинают появляться во второй сетке, их доля в первой уменьшается, т.е. часть ПАВ “перекачивается” во вторую сетку. Как результат, степень набухания уже частично сколапсированной сетки несколько увеличивается.

С ростом  $V_{\text{out}}/V_{0i}$  область диспропорционирования сужается (рис. 2, кривые 5–3), а при даль-

нейшем увеличении этого соотношения данный эффект и вовсе исчезает (кривые 2 и 1). Действительно, при увеличении объема системы сетки все меньше и меньше влияют друг на друга, уже при значении  $V_{\text{out}}/V_{01} = V_{\text{out}}/V_{02} = 300$  сетки набухают одинаково, мицеллобразование происходит в обеих сетках одновременно, а при  $V_{\text{out}}/V_{01} = V_{\text{out}}/V_{02} = 1000$  наблюдается скачок (обозначен стрелкой), как и для случая бесконечного объема растворителя [3, 4].

На рис. 3 представлены зависимости коэффициентов набухания  $\alpha_i$  и параметров  $\theta_{mi} = S_{mi}/N_{0i}f_i$  от  $\lg(s_0 a^3)$  для разных значений доли заряженных звеньев сеток  $f_1 = f_2$ .

Видно, что с увеличением доли заряженных звеньев эффект диспропорционирования усиливается. Как показывает расчет, при уменьшении доли заряженных звеньев диспропорционирование исчезает.

Не менее интересен случай, когда сетки имеют разную долю заряженных звеньев при одинаковых прочих параметрах. На рис. 4 представлены зависимости линейных коэффициентов набухания  $\alpha_i$  и параметров  $\theta_{mi} = S_{mi}/N_{0i}f_i$  от  $\lg(s_0 a^3)$  для различных соотношений объемов сеток и растворителя  $V_{\text{out}}/V_{01} = V_{\text{out}}/V_{02}$ .

В зависимости от значения параметров  $V_{\text{out}}/V_{0i}$  можно наблюдать три различных варианта поведения сеток. При значении параметров  $V_{\text{out}}/V_{01} = V_{\text{out}}/V_{02} = 40$  с повышением концентрации ПАВ во внешнем растворе –  $s_0$  наблюдается первый вариант поведения сеток (кривая 4): последовательное появление мицелл сначала в сетке с большим зарядом звеньев ( $f_1 = 0, 10$ ), а затем и в обеих сетках одновременно.

С увеличением параметра  $V_{\text{out}}/V_{0i}$  поведение сеток изменяется. Так, при значении  $V_{\text{out}}/V_{01} = V_{\text{out}}/V_{02} = 100$  для тех же сеток происходит некоторый переходный процесс (кривая 3). Прежде всего он характеризуется появлением мицелл в сетке с меньшим зарядом. При дальнейшем увеличении концентрации  $s_0$  количество ПАВ в мицеллах достигает некоторого максимального значения, а затем начинает убывать вплоть до нулевого значения, на котором и остается на некотором интервале, тогда как в сетке с боль-

шим зарядом мицеллы начинают появляться. Затем мицеллы вновь появляются в обеих сетках. Таким образом, наблюдается “перекачка” мицелл из одной сетки в другую с увеличением концентрации  $s_0$ .

При  $V_{\text{out}}/V_{01} = V_{\text{out}}/V_{02} = 300$  для тех же сеток реализуется третий вариант поведения (кривая 2, стрелками показаны скачки): мицеллообразование имеет место в менее заряженной сетке, затем количество ПАВ в мицеллах снижается скачком до некоторой ненулевой отметки, мицеллы все время присутствуют в сетке, и только потом мицеллообразование происходит в обеих сетках одновременно. Снова можно говорить о “перекачке” мицелл из одной сетки в другую, однако в данном случае до конца этот процесс не происходит.

Наконец, при  $V_{\text{out}}/V_{01} = V_{\text{out}}/V_{02} = 1000$  также реализуется третий вариант поведения, однако с той лишь разницей, что мицеллы в менее заряженной сетке также появляются скачкообразно (кривая 1, стрелками показаны скачки).

Следует заметить, что описанный эффект может возникать лишь при некоторых значениях параметров системы. Так, с повышением доли заряженных звеньев  $f_i$  все три режима набухания сеток сдвигаются в сторону меньших соотношений объемов. Например, при значениях  $f_1 = 0.20$ ,  $f_2 = 0.10$  и соотношении  $V_{\text{out}}/V_{01} = V_{\text{out}}/V_{02} = 100$  в отличие от предыдущего случая реализуется уже третий режим набухания, а при  $f_1 = 0.10$ ,  $f_2 = 0.01$  и том же соотношении объемов, напротив, первый режим. Таким образом, чтобы в первом случае получить другие режимы набухания, необходимо сильно уменьшить объем системы, что не позволяет сделать большие доли заряженных звеньев, а как следствие, значительные размеры набухших сеток. Похожее ограничение не позволяет реализовать другие режимы набухания и для второго случая. Здесь необходимо сильно увеличить объем системы. Однако, когда этот объем слишком велик, сетки перестают взаимодействовать друг с другом и набухают независимо.

Благодаря такому поведению сеток возможно, например, изменяя долю заряженных звеньев одной из сеток, в значительной степени влиять на размеры другой сетки, на перераспределение ионов ПАВ между сетками, в частности, можно вызывать мицеллообразование. На рис. 5 пред-

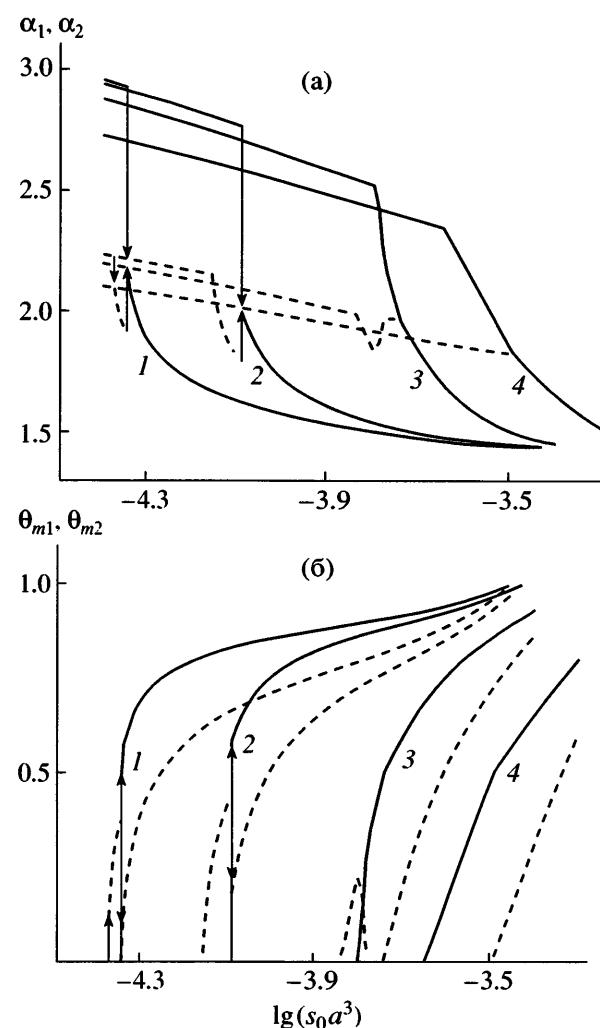
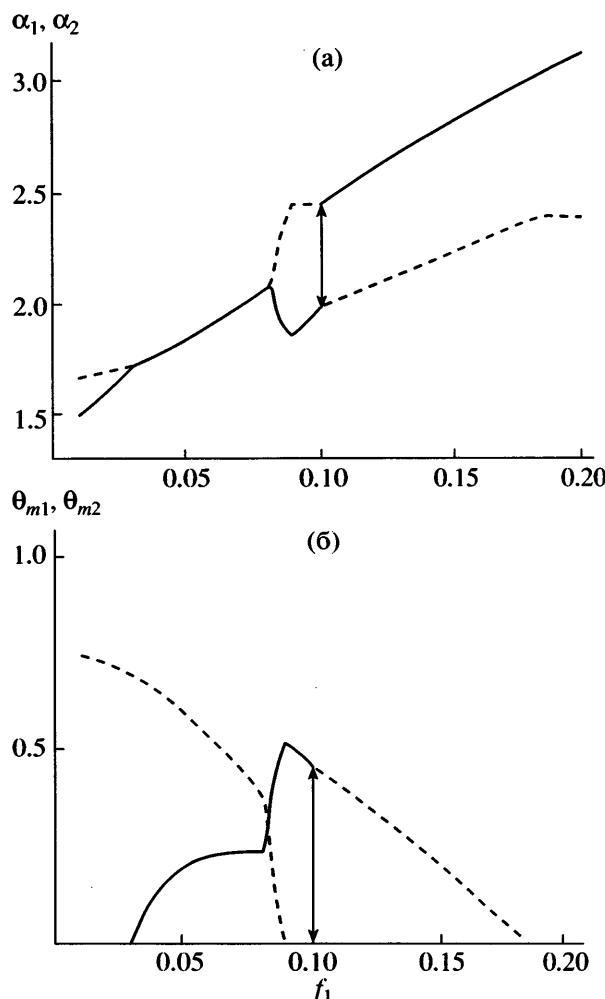


Рис. 4. Зависимости коэффициентов набухания  $\alpha_1$  (сплошные линии) и  $\alpha_2$  (штриховые) (а), а также параметров  $\theta_{m1}$  (сплошные линии) и  $\theta_{m2}$  (штриховые) (б) от  $\lg(s_0 a^3)$  для следующих заданных параметров системы:  $\Phi_{01} = n_{01} a^3 = \Phi_{02} = 0.1$ ,  $\tilde{f}_1 = \tilde{f}_2 = 4$ ,  $m_1 = m_2 = 100$ ,  $f_1 = 0.1$ ,  $f_2 = 0.05$ ,  $\tau_1 = \tau_2 = 0.4$ ,  $\Delta F_1/T = \Delta F_2/T = 7$  и  $V_{\text{out}}/V_{01} = V_{\text{out}}/V_{02} = 1000$  (1), 400 (2), 100 (3) и 40 (4).

ставлены линейные коэффициенты набухания  $\alpha_i$  и параметры  $\theta_{mi} = S_{mi}/N_{0i} f_i$  для случая, когда общая концентрация ПАВ в системе постоянна, доля заряженных звеньев одной из сеток также является фиксированной величиной, в то время как степень ионизации другой сетки меняется.

С изменением доли заряженных звеньев сетка проходит через последовательность состояний, характеризующихся различными сценариями набухания. Так, при значениях  $f_1 = 0.01–0.03$  наблю-



**Рис. 5.** Зависимости коэффициентов набухания  $\alpha_1$  (сплошные линии) и  $\alpha_2$  (штриховые) (а), а также параметров  $\theta_{m1}$  (сплошные линии) и  $\theta_{m2}$  (штриховые) (б) от  $f_1$  для следующих заданных параметров системы:  $\Phi_{01} = n_{01}a^3 = \Phi_{02} = 0.1$ ,  $\tilde{f}_1 = \tilde{f}_2 = 4$ ,  $m_1 = m_2 = 100$ ,  $f_2 = 0.10$ ,  $\tau_1 = \tau_2 = 0.4$ ,  $\Delta F_1/T = \Delta F_2/T = 7$  и  $V_{\text{out}}/V_{01} = V_{\text{out}}/V_{02} = 100$ ,  $\lg(s_0a^3) = -3.7$ .

дается первый сценарий набухания (рис. 5б). Далее, при значениях  $f_1 = 0.03–0.09$  мицеллы присутствуют в обеих сетках. Значениям  $f_1 = 0.03–0.09$  соответствует третий режим набухания, в менее заряженной первой сетке образуются мицеллы, тогда как в более заряженной второй сетке они пропадают, причем происходит это не скачкообразно, но довольно резко, что и порождает большую разницу в объемах первой и второй сеток. В случае одинаковых сеток возникает диспропорционирование. При дальнейшем увеличении  $f_1$

осуществляется противоположный процесс, поскольку набухание все так же происходит в третьем режиме, но сетки поменялись местами, и теперь доля заряженных звеньев больше у первой сетки. Мицеллы должны образовываться в сетке с меньшей долей заряженных звеньев, следовательно, имеет место скачкообразный переход мицелл из первой сетки во вторую. Этот скачок наблюдается при переходе через точку, в которой  $f_1 = f_2 = 0.1$  (рис. 5б). Такую зависимость также можно получить лишь в некотором интервале значений параметров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе теоретически исследовано набухание двух полиэлектролитных гелей, несущих на своих субцепях заряды одного знака, в растворе противоположно заряженного мицеллообразующего ПАВ.

Показано, что в такой системе может иметь место явление диспропорционирования, когда ионы ПАВ сорбируются одной из сеток, в которой вследствие этого происходит мицеллообразование, сопровождающееся ее коллапсом, в то время как другая сетка находится в набухшем состоянии. Явление диспропорционирования реализуется в случае конечного объема системы, когда есть недостаток ПАВ для образования эквимольного комплекса сразу с обеими сетками.

В результате того, что перераспределение ионов ПАВ между сетками и внешним растворителем зависит от параметров сеток, появляется возможность изменять долю ионов ПАВ, связанных одной из сеток, и ее степень набухания, варьируя параметры второй сетки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябина В.Р., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 969.
2. Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 925.
3. Василевская В.В., Крамаренко Е.Ю., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1062.
4. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Starodubtsev S.G. // Makromol. Chem., Theory Simul. 1992. V. 1. № 3. P. 105.

5. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Starodubtzev S.G. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 18. P. 4779.
6. Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 229.
7. Бисенбаев А.К., Махаева Е.Е., Салецкий А.М., Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 92.
8. Ле Тхи Минь Тхань, Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 4. С. 408.
9. Makhaeva E.E., Starodubtzev S.G. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1993. V. 14. № 2. P. 105.
10. Machaeva E.E., Starodubtzev S.G. // *Polym. Bull.* 1993. V. 30. № 3. P. 327.
11. Хандурина Ю.В., Дембо А.Т., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 2. С. 235.
12. Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 2. С. 241.
13. Okuzaki H., Osada Y. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 2. P. 502.
14. Okuzaki H., Osada Y. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 1. P. 380.
15. Sasaki S., Fujimoto D., Maeda H. // *Polym. Gels Networks*. 1995. V. 3. № 2. P. 145.
16. Ле Минь Тхань, Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г. // Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, Астрономия. 1995. Т. 36. № 5. С. 47.
17. Chu B., Yeh F., Sokolov E.L., Starodubtsev S.G., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 24. P. 8447.
18. Yeh F., Sokolov E.L., Khokhlov A.R., Chu B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. № 28. P. 6615.
19. Sokolov E.L., Yeh F., Khokhlov A.R., Chu B. // *Langmuir*. 1996. V. 12. № 26. P. 6229.
20. Dembo A.T., Yakunin A.N., Zaitsev V.S., Mironov A.V., Starodubtsev S.G., Khokhlov A.R., Chu B. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1996. V. 34. № 17. P. 2893.
21. Mironov A.V., Starodubtsev S.G., Khokhlov A.R., Dembo A.T., Yakunin A.N. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 22. P. 7698.
22. Филиппова О.Е., Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 82.
23. Philippova O.E., Starodubtzev S.G. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1993. V. 31. № 11. P. 1471.
24. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
25. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

## Interaction of Two Polyelectrolyte Gels in Solution of an Oppositely Charged Surfactant

D. V. Tararyshkin, E. Yu. Kramarenko, and A. R. Khokhlov

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

e-mail: kram@polly.phys.msu.ru

**Abstract**—The behavior of two charged polymer networks in a solution of an oppositely charged surfactant was studied. It was shown that such a system (depending on preset parameters) can exist in different modes: without micelles in both networks, with micelles in one of the network, and with micelles in both networks. The dependences of network dimensions and ion concentrations inside the networks on the surfactant concentration in the solution, the fraction of charged units in one of the networks, and the relative size of the system were obtained. It is possible to affect the state of one network by varying the parameters (e.g., the proportion of charged units) of the other network. Different network swelling scenarios depending on the relative size of the system and the fraction of charged network units were revealed.