

УДК 541.64:537.3

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ПРОТИВОИОНОВ НА НАБУХАНИЕ И КОЛЛАПС ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО ГЕЛЯ

© 2007 г. А. С. Бодрова, И. И. Потёмкин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Физический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 10.05.2006 г.

Принята в печать 16.01.2007 г.

Развита теория, предсказывающая влияние размера противоионов на набухание и коллапс слабозаряженного полиэлектролитного геля. Наряду с объемными взаимодействиями между мономерными звеньями геля, в ней учтены взаимодействия противоионов со звеньями и друг с другом в рамках виртуального приближения. Характер взаимодействий между различными частицами системы варьируется от отталкивания до притяжения в зависимости от типа растворителя, противоионов и диэлектрической проницаемости растворителя. Для случая растворителей с малой диэлектрической проницаемостью учитывается эффект конденсации противоионов с образованием ионных пар.

### ВВЕДЕНИЕ

Полимерные гели, обладающие уникальной возможностью изменять свои размеры в десятки раз при небольшом изменении внешних условий (температуры, состава растворителя, pH среды, электрического и магнитного поля и др.), находят применение в различных отраслях: медицине, промышленности, сельском хозяйстве. Потенциал и диапазон их применения весьма широк: они могут использоваться в качестве как очень чувствительных датчиков, так и суперабсорбентов, способных поглощать и удерживать большое количество различных типов жидкостей.

Одной из предпосылок экспериментальных исследований коллапса полиэлектролитного геля можно назвать теоретическую работу [1], в которой предсказывалась возможность фазовых переходов. Отправной точкой, безусловно, является работа Tanaka [2], где впервые был обнаружен коллапс полиэлектролитного геля. Автор изучал полиакриламидный гель в растворителе, представляющем собой смесь воды и ацетона. При увеличении концентрации ацетона (или понижении температуры) гель начинал уменьшаться в размерах. При этом наблюдались два различных типа перехода в сколлапсированное состояние – непрерывный, когда объем геля менялся плавно,

и дискретный, когда объем менялся скачкообразно. Впоследствии было обнаружено, что тип перехода зависит от степени ионизации геля [3], а резкое изменение объема образца происходит за счет наличия распирающего осмотического давления свободных противоионов. Электростатическая природа набухания полиэлектролитного геля была продемонстрирована в работе [4] на примере коллапса, происходящего вследствие изменения концентрации соли в растворе.

За открытием коллапса полиэлектролитного геля последовал ряд теоретических работ, посвященных этой проблеме. В частности, был исследован коллапс нейтральных сеток и показано, что характер перехода зависит от жесткости цепей: для жестких цепей переход является дискретным, а для гибких – непрерывным [5]. Была развита теория набухания и коллапса полиамфолитного геля [6], коллапса геля под действием механического напряжения [6, 7], набухания в смешанном растворителе [6, 8] и в полимерном расплаве [6, 9, 10], взаимодействия полимерных гелей с ПАВ [6, 11, 12]. Фазовые переходы в полиамфолитном геле [13], коллапс геля под действием внешней силы [14] и взаимодействие геля с ПАВ [15, 16] были также исследованы экспериментально.

Во многих теоретических работах противоионы рассматриваются как точечные объекты. Тем не менее в экспериментах с разными полимерны-

E-mail: igor@polly.phys.msu.ru (Потёмкин Игорь Иванович).

ми системами встречаются противоионы, сравнимые или превышающие по размеру мономерное звено. В качестве примера можно привести ионы тетраалкиламмония [17], аминометилнафталин и аминометилантрацен [18], различные амфи菲尔ные ионы [19]. Размер и тип противоионов существенно влияет на поведение многих полимерных систем, например, на титрование полимерных кислот [20, 21], структуру полиэлектролитных щеток [22], кинетику адсорбции дублок-сополимера на гидрофобной поверхности [23], взаимодействие полиэлектролита с амфи菲尔ным веществом, вязкость водных суспензий ионных полимерных латексов [24] и т.д. В ряде экспериментальных работ [25–28] исследовано влияние типа противоионов на набухание и коллапс полиэлектролитного геля. В частности, в работе [25] изучены особенности образования ионных пар с использованием противоионов различной химической структуры. Было найдено, что чем сильнее тенденция к образованию ионных пар, тем лучше качество растворителя, при котором система коллапсирует. Данные результаты хорошо согласуются с теоретическими предсказаниями для растворов полиэлектролитов [29] и слабозаряженного полимерного геля [30]. В работе [31] исследовано изменение объема геля, которое сопровождает избирательное связывание ионов в реакциях ионного обмена между водными смесями электролитов и полиэлектролитным гелем на основе полистиролсульфоновой кислоты. Противоионами служили ионы тетраалкиламмония, размер которых превышает размер мономерного звена геля.

Существует ряд теоретических работ, в которых учитывается влияние размера противоионов на различные процессы в полимерных системах. Например, в работах [32, 33] исследовано селективное взаимодействие полиэлектролитного геля с противоионами разного размера с учетом только электростатических сил. В работе [34] изучено взаимодействие противоионов с линейными макромолекулами полиэлектролита. В работе [35] построена теоретическая модель для изучения динамики деформации полиэлектролитного геля с различными противоионами под воздействием внешнего электрического поля. Однако, насколько нам известно, многие вопросы, связанные с влиянием короткодействующего взаимодействия противоионов с цепями и друг с другом на фазо-

вое поведение полиэлектролитных систем, остаются до сих пор открытыми.

В настоящей работе предложено обобщение теории набухания и коллапса слабозаряженных полиэлектролитных гелей на случай противоионов конечного размера, взаимодействующих как друг с другом, так и со звеньями сетки. При этом учитывается возможность образования ионных пар.

## МОДЕЛЬ

Рассмотрим слабозаряженную полимерную сетку с противоионами, находящуюся в избытке растворителя. Будем считать, что полимерная сетка является идеальной, т.е. все субцепи одинаковы и состоят из  $N$  звеньев. Пусть  $N_p$  – общее число мономерных звеньев в системе,  $f$  – доля заряженных звеньев. Тогда число одновалентных противоионов в геле  $N_c$  определяется из условия макроскопической электронейтральности системы,  $N_c = fN_p$ . Моделью мономерных звеньев и противоионов являются твердые сферы, имеющие радиусы  $r_p$  и  $r_c$  соответственно. Предполагается, что их отношение  $b = r_c/r_p$  может варьироваться от нуля (точечные противоионы) до некоторого достаточно большого значения (массивные противоионы). Пусть  $\beta$  – доля противоионов, образующих ионные пары с заряженными мономерными звеньями. Будем считать, что ионная пара представляет собой сферу, объем которой равен суммарному объему мономерного звена и противоиона, а радиус ионной пары составляет  $r_{ip} = (r_p^3 + r_c^3)^{1/3}$ . Предполагается, что сетка формируется в  $\theta$ -растворителе, где статистика субцепей является гауссовой [5]. Тогда объемная доля полимера в данном состоянии определяется соотношением  $\Phi_0 \approx N^{-1/2}$ . Изменение объема геля в зависимости от качества растворителя характеризуется коэффициентом набухания  $\alpha$ :

$$\alpha^3 = \frac{V}{V_0} = \frac{\Phi_0}{\Phi}$$

Здесь  $V$ ,  $\Phi$ ,  $V_0$ ,  $\Phi_0$  – объем и объемная доля звеньев сетки соответственно в конечном и исходном состояниях.

Свободную энергию геля можно записать в виде суммы четырех слагаемых, обусловленных

трансляционным движением противоионов  $F_{\text{trans}}$ , упругостью субцепей  $F_{\text{el}}$ , объемными взаимодействиями мономерных звеньев и противоионов  $F_{\text{vol}}$ , а также электростатическим вкладом при формировании ионных пар  $F_{ip}$ :

$$F = F_{\text{trans}} + F_{\text{el}} + F_{\text{vol}} + F_{ip}$$

Свободная энергия трансляционного движения противоионов записывается в стандартном виде [36]:

$$F_{\text{trans}} = kTN_c(1 - \beta)\ln(\Phi_c(1 - \beta)),$$

где объемная доля противоионов  $\Phi_c$  связана с объемной долей мономерных звеньев геля соотношением  $\Phi_c = f\Phi b^3$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

Вклад в свободную энергию, обусловленный упругостью субцепей, запишем в приближении Флори [36]

$$F_{\text{el}} = \frac{3}{2}kTV\alpha^2$$

(общее число субцепей в геле  $V = N_p/N$ , а логарифмический вклад можно пренебречь).

Для расчета свободной энергии объемных взаимодействий воспользуемся вириальным приближением. Будем считать, что в системе существует три типа частиц – мономерные звенья, противоионы и ионные пары. Пусть  $n_p$  – концентрация мономерных звеньев, не участвующих в образовании ионных пар,  $n_c$  – концентрация противоионов, не участвующих в образовании ионных пар, и  $n_{ip}$  – концентрация ионных пар. Тогда свободная энергия, учитывающая двух- и трехчастичные взаимодействия, запишется в виде

$$\begin{aligned} \frac{F_{\text{vol}}}{kTV} = & B_{pp}n_p^2 + B_{cc}n_c^2 + B_{ipip}n_{ip}^2 + 2B_{pc}n_p n_c + \\ & + 2B_{pip}n_p n_{ip} + 2B_{cip}n_c n_{ip} + C_{3p}n_p^3 + 3C_{2p1c}n_p^2 n_c + \\ & + 3C_{2c1p}n_p n_c^2 + C_{3c}n_c^3 + C_{3ip}n_{ip}^3 + 3C_{2p1ip}n_{ip}n_p^2 + \\ & + 3C_{2ip1p}n_p n_{ip}^2 + 3C_{2ip1c}n_c n_{ip}^2 + 3C_{2c1ip}n_c^2 n_{ip} + \\ & + 6C_{1p1c1ip}n_p n_c n_{ip} \end{aligned}$$

Индексы у вириальных коэффициентов обозначают следующее:  $p$  – мономерное звено,  $c$  – противоион,  $ip$  – ионная пара. Например,  $B_{pc}$  –

второй вириальный коэффициент, описывающий взаимодействие между мономерным звеном и противоионом.  $C_{2ip1p}$  – третий вириальный коэффициент, описывающий тройное взаимодействие двух ионных пар и мономерного звена, и т.д. Детальный расчет вириальных коэффициентов приведен в Приложении.

Концентрация мономерных звеньев, не участвующих в образовании ионных пар, выражается через концентрацию всех звеньев сетки  $n$  соотношением  $n_p = (1 - \beta)f)n$ . Концентрация свободных противоионов представима в виде  $n_c = f(1 - \beta)n$ , а концентрация ионных пар – как  $n_{ip} = \beta fn$ . Концентрация  $n$  связана с концентрацией звеньев сетки в начальном состоянии  $n_0$  соотношением

$$n = \frac{n_0}{\alpha^3} \approx \frac{1}{V_0 N^{1/2} \alpha^3}, \quad V_0 = \frac{4}{3}\pi r_p^3$$

Таким образом, вклад объемных взаимодействий в полную свободную энергию системы можно записать в следующем виде:

$$\frac{F_{\text{vol}}}{N_p k T} = B n_0 \alpha^{-3} + C n_0^2 \alpha^{-6},$$

где

$$\begin{aligned} B = & B_{pp}(1 - \beta f)^2 + 2B_{pc}(1 - \beta f)(1 - \beta)f + \\ & + B_{cc}f^2(1 - \beta)^2 + 2B_{ipip}(1 - \beta f)\beta f + \\ & + 2B_{cip}(1 - \beta)f^2\beta + B_{ip}\beta^2f^2 \\ C = & C_{3p}(1 - \beta f)^3 + 3C_{2p1c}(1 - \beta f)^2(1 - \beta)f + \\ & + 3C_{2p1ip}(1 - \beta f)^2\beta f + 3C_{1p2c}(1 - \beta f)(1 - \beta)^2f^2 + \\ & + 6C_{1p1c1ip}(1 - \beta f)(1 - \beta)f^2\beta + \\ & + 3C_{1p2ip}(1 - \beta f)\beta^2f^2 + C_{3c}(1 - \beta)^3f^3 + \\ & + 3C_{2c1ip}(1 - \beta)^2f^3\beta + 3C_{1c2ip}(1 - \beta)f^3\beta^2 + C_{3ip}\beta^3f^3 \end{aligned}$$

Расчет свободной энергии, связанной с образованием ионных пар, произведен аналогично тому, как это было сделано в работе [30]. Энергия кулоновского взаимодействия заряженного звена сетки и противоиона в ионной паре составляет

$$E = -\frac{e^2}{\epsilon_d r_p(1 + b)}$$

Здесь  $\epsilon_d$  – диэлектрическая проницаемость растворителя,  $e$  – заряд электрона. Число способов  $L$  выбрать  $\beta N_c \gg 1$  противоионов, образующих ионные пары, из общего числа  $N_c \gg 1$  противоионов определяется биномиальным коэффициентом

$$L = \frac{N_c!}{(N_c\beta)!(N_c(1-\beta))!} \approx \\ \approx \frac{N_c^{N_c}}{(N_c\beta)^{N_c\beta}(N_c(1-\beta))^{N_c(1-\beta)}}$$

Следовательно, свободная энергия  $\beta N_c$  ионных пар составляет

$$\frac{F_{ip}}{kT} = \frac{N_c\beta E}{kT} - \ln L = \\ = N_c(1-\beta)\ln(1-\beta) + N_c\beta\ln\beta - N_c \frac{u_0\beta}{(1+b)} \\ u_0 = \frac{e^2}{\epsilon_d r_p kT},$$

а полную свободную энергию системы можно представить в виде

$$\frac{F}{N_p kT} = f(1-\beta)\ln(f b^3 \Phi_0 \alpha^{-3} (1-\beta)) + \\ + B n_0 \alpha^{-3} + C n_0^2 \alpha^{-6} + \frac{3\alpha^2}{2N} + f(1-\beta)\ln(1-\beta) + \\ + f\beta\ln\beta - \frac{f u_0 \beta}{1+b}$$

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для нахождения равновесного коэффициента набухания и количества образованных ионных пар необходимо вычислить минимум свободной энергии, определяемый равенством нулю соответствующих частных производных:

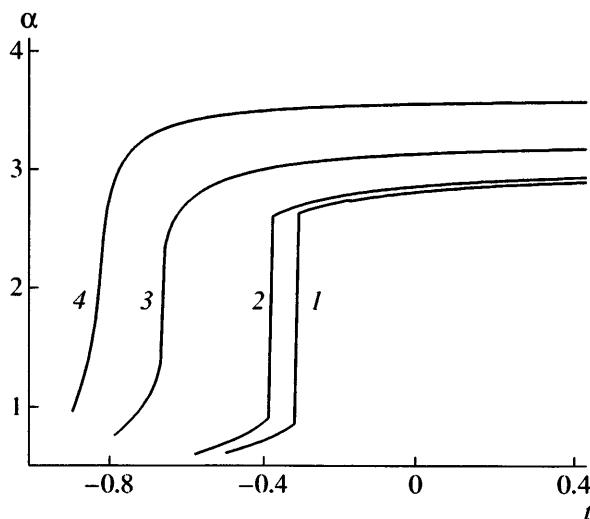
$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \beta} = 0$$

Данная система была решена численно при  $f=0.08$ ,  $N=100$ ,  $\Phi_0=0.1$  и различных значениях относительной температуры  $t=(T-\theta)/\theta$  в диапазоне  $-0.9\dots+0.6$ . Здесь  $\theta$  – температура, при которой второй вироидальный коэффициент взаимодействия мономерных звеньев  $B_{pp}$  обращается в нуль

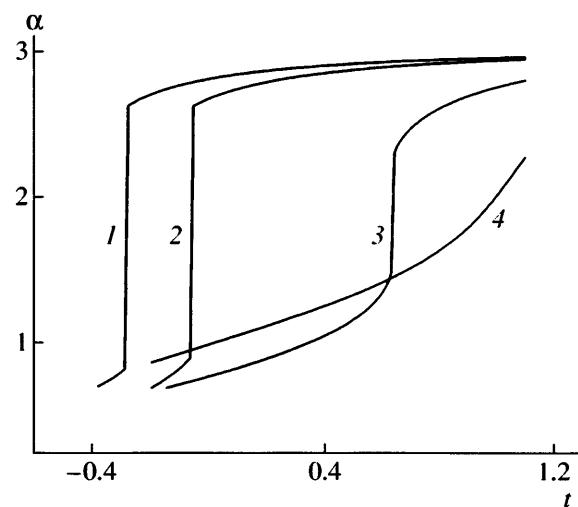
(см. Приложение). Уменьшение относительной температуры соответствует ухудшению качества растворителя. Нами были найдены зависимости коэффициента набухания геля и доли противоионов, образующих ионные пары, от относительной температуры при различных значениях параметра  $u_0$ . Этот параметр характеризует величину диэлектрической проницаемости растворителя в геле. При  $u_0=1$  диэлектрическая проницаемость высока (что примерно соответствует воде,  $\epsilon_d \approx 80$ ), а в случае органических растворителей  $\epsilon_d$  может быть на порядок меньше.

Исследуем сначала поведение геля с различными потенциалами взаимодействия между частицами при высокой диэлектрической проницаемости ( $u_0=1$ ). Тогда количество ионных пар в набухшем геле мало и существенного влияния на поведение системы не оказывает. Степень набухания геля определяется исключительно осмотическим давлением противоионов и объемными взаимодействиями.

Предположим, что короткодействующее притяжение возможно лишь между мономерными звеньями, а взаимодействия типа противоион– противоион и противоион–мономерное звено характеризуются отталкиванием вследствие исключенного объема. Для этого случая зависимость коэффициента набухания сетки от относительной температуры представлена на рис. 1. Различные кривые соответствуют разным значениям параметра  $b$ . Значение  $b=0$  соответствует гелю с точечными (“идеальными”) противоионами, и, чем больше параметр  $b$ , тем больше размер противоиона. Увеличение размера противоиона приводит к повышению степени набухания геля. Это связано с усилением объемных взаимодействий, которые, наряду с тепловым движением противоионов, способствуют увеличению объема геля. При этом температура перехода из набухшего состояния в сколлапсированное становится значительно ниже, т.е. растворитель должен быть существенно более плохим для звеньев геля (по сравнению со случаем точечных противоионов), чтобы “нейтрализовать” расталкивающие объемные взаимодействия. При изменении размера противоионов меняется не только величина коэффициента набухания, но и тип перехода из набухшего состояния в сколлапсированное. Для геля с небольшими противоионами этот переход является фазовым переходом первого рода, а для



**Рис. 1.** Зависимость коэффициента набухания  $\alpha$  полиэлектролитного геля от относительной температуры  $t$  для  $b = 0$  (1), 1 (2), 3 (3) и 5 (4).  $u_0 = 1$ ,  $\epsilon_{cc} = \epsilon_{cip} = \epsilon_{pc} = \epsilon_{pip} = \epsilon_{ipip} = 0$ .



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента набухания  $\alpha$  полиэлектролитного геля от относительной температуры  $t$  для  $b = 0$  (1), 1 (2), 3 (3) и 5 (4).  $u_0 = 1$ ,  $\epsilon_{cc} = \epsilon_{cip} = \epsilon_{ipip} = \epsilon_{pc} = \epsilon_{pip} = 3\epsilon_{pp} = 3k\theta\ln(8/7)$ .

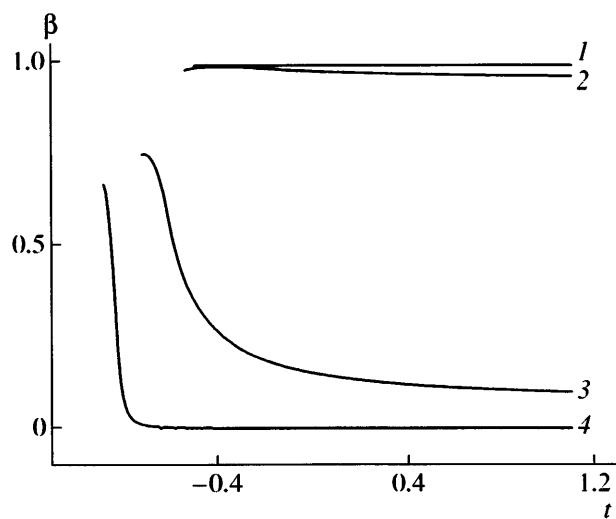
геля с крупными противоионами – непрерывным переходом. Такое изменение типа перехода связано с тем, что увеличение размера противоионов повышает вклад объемных взаимодействий, и, начиная с некоторого значения, они вносят доминирующий вклад в осмотическое давление, т.е. поведение системы становится похожим на поведение нейтральных гелей. А, как известно [36], набухание и коллапс нейтральных гелей происходят непрерывным образом.

Допустим теперь, что в системе присутствует короткодействующее притяжение между всеми типами частиц ( противоионы, мономерные звенья и ионные пары), а взаимодействие между мономерными звеньями варьируется от отталкивания к притяжению. Такая ситуация возможна, если противоионы имеют сложную химическую структуру, где наряду с заряженными группами присутствуют и гидрофобные. Для теоретической реализации данного режима необходимо подобрать значения энергетических параметров  $\epsilon_{ij}$  таким образом, чтобы соответствующие вторые виримальные коэффициенты становились отрицательными. Наиболее простым является выбор, когда все параметры  $\epsilon_{ij}$  (за исключением одного) равны друг другу и  $\epsilon_{cc} = \epsilon_{cip} = \epsilon_{ipip} = \epsilon_{pc} = \epsilon_{pip} = 3\epsilon_{pp} = 3k\theta\ln(8/7)$ . Зависимость коэффициента набухания от температуры представлена на рис. 2. Интуитивно понятно, что наличие дополнительного

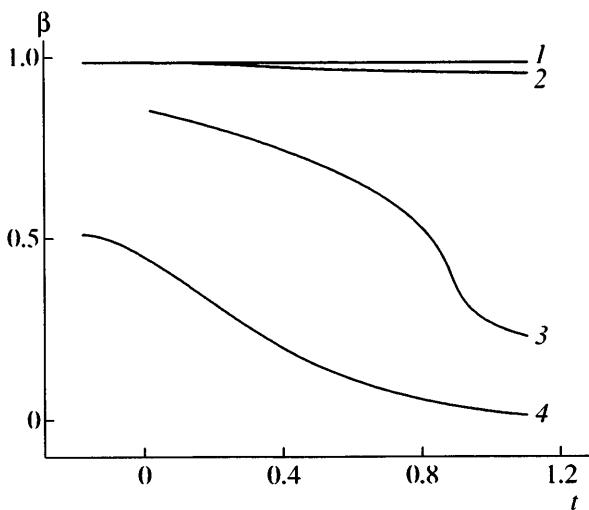
притяжения в системе должно стимулировать коллапс геля. И действительно, с увеличением размера противоионов коллапс становится возможным даже в условиях, когда растворитель является хорошим для звеньев сетки. Иначе говоря, притяжение противоионов друг к другу и к звеньям сетки индуцирует переход в сколлапсированное состояние. Увеличение размера противоионов сглаживает переход, а также уменьшает степень набухания геля. Следует отметить, что понижение степени набухания геля за счет притяжения противоионов наблюдалось экспериментально в работе [37], где противоионами были гидрофобные ионы тетраалкиламмония.

Рассмотрим теперь случай низкой диэлектрической проницаемости (органические растворители) и выберем значение  $u_0 = 25$ . В этом случае количество ионных пар достаточно велико (рис. 3, 4), и их присутствие существенно влияет на поведение системы.

Предположим, что взаимодействия всех частиц в системе (за исключением взаимодействий типа мономер–мономер) сводятся к отталкиванию за счет исключенного объема. Зависимость доли противоионов, образующих ионные пары, от относительной температуры представлена на рис. 3. Практически 100% точечных и сравнимых по размеру с мономерным звеном ( $b = 1$ ) противоионов образуют ионные пары. Тогда противоио-



**Рис. 3.** Зависимость доли противоионов, образующих ионные пары  $\beta$ , от относительной температуры  $t$  для  $b = 0$  (1),  $1$  (2),  $3$  (3) и  $5$  (4).  $u_0 = 25$ ,  $\epsilon_{cc} = \epsilon_{cip} = \epsilon_{pc} = \epsilon_{pip} = \epsilon_{ipip} = 0$ .

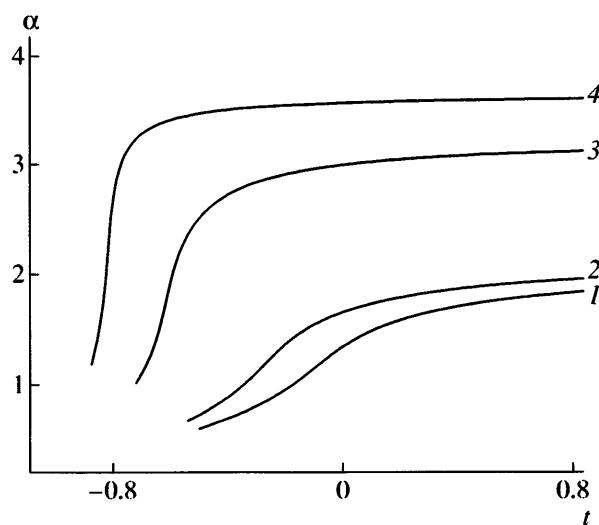


**Рис. 4.** Зависимость доли противоионов, образующих ионные пары  $\beta$ , от относительной температуры  $t$  для  $b = 0$  (1),  $1$  (2),  $3$  (3) и  $5$  (4).  $u_0 = 25$ ,  $\epsilon_{cc} = \epsilon_{cip} = \epsilon_{ipip} = \epsilon_{pc} = \epsilon_{pip} = 3k\theta\ln(8/7)$ .

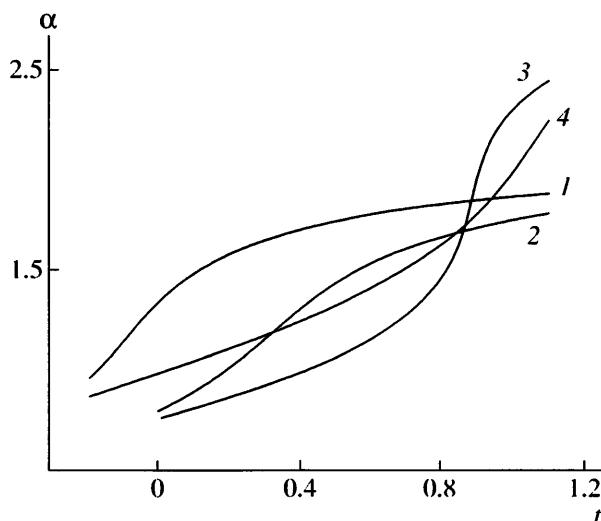
ны теряют свою подвижность, и их вклад в осмотическое давление становится равным нулю. При этом гель ведет себя почти как нейтральный (рис. 5, кривые  $b = 0$  и  $b = 1$ ). Доля ионных пар в геле с массивными противоионами ( $b = 3$  и  $5$ ) сильно зависит от температуры: при высокой температуре (набухшее состояние) относительно мало противоионов участвуют в формировании ионных пар, а в сколлапсированном геле их доля значительно увеличивается (рис. 3). Зависимость степени набухания геля от размера противоиона в этом случае практически такая же, как и при высокой диэлектрической проницаемости (рис. 1). Следует отметить, что при  $u_0 = 1$  переход становится более плавным с увеличением размера противоионов, а при  $u_0 = 25$  зависимость обратная – чем крупнее противоионы, тем более резким становится переход в сколлапсированное состояние (рис. 5). Последний эффект объясняется увеличением количества осмотически активных противоионов с ростом  $b$ : чем больше свободных противоионов, тем более резким и будет переход.

Предположим, что в случае низкой диэлектрической проницаемости растворителя есть также короткодействующее притяжение между всеми типами частиц, а взаимодействия звеньев сетки друг с другом варьируются от отталкивания до притяжения. Очевидно, что наличие дополнительного притяжения противоионов с мономерными звеньями сетки увеличивает долю ионных

пар (рис. 4). В отличие от других рассмотренных случаев здесь трудно выделить однозначную зависимость степени набухания геля от размера противоиона (рис. 6), поскольку присутствует много факторов, влияющих на систему, и значимость каждого из них зависит от размера противоионов. Например, наличие притяжения никак не сказывается на поведении геля с точечными противоионами ( $b = 0$ ). А для геля с противоионами



**Рис. 5.** Зависимость коэффициента набухания  $\alpha$  полиэлектролитного геля от относительной температуры  $t$  для  $b = 0$  (1),  $1$  (2),  $3$  (3) и  $5$  (4).  $u_0 = 25$ ,  $\epsilon_{cc} = \epsilon_{cip} = \epsilon_{pc} = \epsilon_{pip} = \epsilon_{ipip} = 0$ .



**Рис. 6.** Зависимость коэффициента набухания  $\alpha$  полиэлектролитного геля от относительной температуры  $t$  для  $b = 0$  (1), 1 (2), 3 (3) и 5 (4).  $u_0 = 25$ ,  $\epsilon_{cc} = \epsilon_{cip} = \epsilon_{ipip} = \epsilon_{pc} = \epsilon_{pp} = 3\epsilon_{pp} = 3k\theta\ln(8/7)$ .

ми, сравнимыми по размеру с мономерным звеном ( $b = 1$ ), существенным является как притяжение между частицами, так и наличие большого количества ионных пар, благодаря чему кривая коллапса близка к соответствующей кривой нейтрального геля. Коэффициенты набухания гелей с различными массивными противоионами ( $b = 3$  и 5) при высокой температуре слабо различаются за счет взаимной компенсации двух факторов. С одной стороны, чем больше противоион, тем меньше образуется ионных пар, и тем больше осмотическое давление свободных противоионов. С другой стороны, эффект набухания при трансляционном движении противоионов компенсируется эффектом притяжения противоионов друг к другу и к звеньям цепи. Поэтому разница в коэффициентах набухания гелей с противоионами размеров  $r_c = 3r_p$  и  $5r_p$  невелика.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что размер противоиона полиэлектролитного геля существенно влияет на величину коэффициента набухания и на характер перехода в сколлапсованное состояние. В полиэлектролитном режиме (высокая диэлектрическая проницаемость растворителя) увеличение размера противоиона сглаживает переход из набухшего состояния в сколлапсованное независимо от характера взаимодействия противоионов друг с дру-

гом и со звеньями сетки. При этом коэффициент набухания геля в хорошем растворителе растет с увеличением размера противоиона, если в системе присутствуют только взаимодействия типа исключенного объема, и убывает, если существуют силы короткодействующего притяжения противоионов друг с другом и со звеньями геля. В случае, когда выгодно образование ионных пар (низкая диэлектрическая проницаемость растворителя), увеличение размера противоиона способствует уменьшению доли ионных пар и повышению коэффициента набухания геля в хорошем растворителе.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Вторые и третьи вироильные коэффициенты многокомпонентной системы  $B_{ij}$  и  $C_{ijk}$  выражаются через потенциалы парного взаимодействия между частицами  $U_{ij}(r)$  следующими соотношениями [37]:

$$B_{ij} = \frac{1}{2} \int dV \left( 1 - \exp\left(-\frac{U_{ij}(r_{ij})}{kT}\right) \right)$$

$$C_{ijk} = \frac{1}{6} \int dV_i dV_j \left( 1 - \exp\left(-\frac{U_{ij}(r_{ij})}{kT}\right) \right) \times$$

$$\times \left( 1 - \exp\left(-\frac{U_{jk}(r_{jk})}{kT}\right) \right) \left( 1 - \exp\left(-\frac{U_{ik}(r_{ik})}{kT}\right) \right)$$

Обозначим через  $B_{pp}$  второй вироильный коэффициент взаимодействия мономерных звеньев друг с другом. Будем считать, что потенциал взаимодействия  $U_{pp}$  можно аппроксимировать ступенчатой функцией:

$$U_{pp}(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2r_p \\ -\epsilon_{pp}, & 2r_p < r < 4r_p, \quad \epsilon_{pp} > 0 \\ 0, & r > 4r_p \end{cases}$$

Тогда  $\frac{B_{pp}}{v_0} = 4 + 28 \left( 1 - \exp\left(\frac{\epsilon_{pp}}{kT}\right) \right)$ , а  $\theta$ -температура определяется уравнением  $B_{pp} = 0$ , что соответствует  $\epsilon_{pp}/k\theta = \ln(8/7)$ .

Вторые вироильные коэффициенты, описывающие взаимодействие между остальными частицами, рассчитываются аналогичным образом. Ниже приведены потенциалы взаимодействия между частицами и соответствующие значения вторых вироильных коэффициентов.

$$U_{pc}(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_p + r_c \\ -\epsilon_{pc}, & r_p + r_c < r < 2(r_p + r_c), \quad \epsilon_{pc} > 0 \\ 0, & r > 2(r_p + r_c) \end{cases}$$

$$\frac{B_{pc}}{v_0} = \frac{1}{2}(1+b)^3 + \frac{7}{2}(1+b)^3 \left(1 - \exp\left(\frac{\epsilon_{pc}}{kT}\right)\right)$$

$$U_{cc}(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2r_c \\ -\epsilon_{cc}, & 2r_c < r < 4r_c, \quad \epsilon_{cc} > 0 \\ 0, & r > 4r_c \end{cases}$$

$$\frac{B_{cc}}{v_0} = 4b^3 + 28b^3 \left(1 - \exp\left(\frac{\epsilon_{cc}}{kT}\right)\right)$$

$$U_{pip}(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_p + r_{ip} \\ -\epsilon_{pip}, & r_p + r_{ip} < r < 2(r_p + r_{ip}), \quad \epsilon_{pip} > 0 \\ 0, & r > 2(r_p + r_{ip}) \end{cases}$$

$$\frac{B_{pip}}{v_0} = \frac{1}{2}(1+g)^3 + \frac{7}{2}(1+g)^3 \left(1 - \exp\left(\frac{\epsilon_{pip}}{kT}\right)\right)$$

$$U_{cip}(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_{ip} + r_c \\ -\epsilon_{cip}, & r_{ip} + r_c < r < 2(r_{ip} + r_c), \quad \epsilon_{cip} > 0 \\ 0, & r > 2(r_{ip} + r_c) \end{cases}$$

$$\frac{B_{cip}}{v_0} = \frac{1}{2}(g+b)^3 + \frac{7}{2}(g+b)^3 \left(1 - \exp\left(\frac{\epsilon_{cip}}{kT}\right)\right)$$

$$U_{ipip}(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2r_{ip} \\ -\epsilon_{ip}, & 2r_{ip} < r < 4r_{ip}, \quad \epsilon_{ip} > 0 \\ 0, & r > 4r_{ip} \end{cases}$$

$$\frac{B_{ipip}}{v_0} = 4(1+b^3) + 28(1+b^3) \left(1 - \exp\left(\frac{\epsilon_{ip}}{kT}\right)\right),$$

где  $g = r_{ip}/r_p$ . Если  $\epsilon_{ij} = 0$ , то взаимодействие двух соответствующих частиц сводится только к отталкиванию за счет исключенного объема. Если  $\epsilon_{ij} > 0$ , то возможно короткодействующее притяжение между частицами.

Будем считать, что третий вириальный коэффициенты слабо зависят от температуры, и в потенциале парного взаимодействия положим  $\epsilon_{ij} = 0$ .

Ниже приведены значения третьих вириальных коэффициентов для данной модели [37].

$$\frac{C_{3p}}{v_0^2} = 5, \quad \frac{C_{3c}}{v_0^2} = 5b^6$$

$$\frac{C_{2p1c}}{v_0^2} = \frac{1}{6}(1+6b+15b^2+8b^3)$$

$$\frac{C_{2c1p}}{v_0^2} = \frac{1}{6}(b^6+6b^5+15b^4+8b^3)$$

$$\frac{C_{2p1ip}}{v_0^2} = \frac{1}{6}(1+6g+15g^2+8g^3)$$

$$\frac{C_{2c1ip}}{v_0^2} = \frac{1}{6}(b^6+6b^5g+15b^4g^2+8g^3b^3)$$

$$\frac{C_{3ip}}{v_0^2} = 5g^6$$

$$\frac{C_{1p2ip}}{v_0^2} = \frac{1}{6}(g^6+6g^5+16g^4+8g^3)$$

$$\frac{C_{1c2ip}}{v_0^2} = \frac{1}{6}(g^6+6g^5b+15g^4b^2+8g^3b^3)$$

$$\frac{C_{1p1cip}}{v_0^2} = \frac{1}{6}(b^3+g^3+3g^2b+3gb^2+3bg^3+9g^2b^2+3gb^3+3b^2g^3+3b^3g^2+b^3g^3)$$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dusek K., Patterson D. // J. Polym. Sci. A. 1968. V. 6. № 7. P. 1209.
2. Tanaka T. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. № 12. P. 820.
3. Tanaka T., Fillmore D.J., Sun S.T., Nishio L., Swislow G., Shah S. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. № 20. P. 1636.
4. Ohmine I., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 11. P. 5725.
5. Khokhlov A.R. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 376.
6. Khokhlov A.R., Starodubtsev S.G., Vasilevskaya V.V. // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. P. 123.
7. Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Математические методы изучения полимеров. Пущино, 1982. С. 45.

8. Василевская В.В., Рябина В.Р., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 713.
9. Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 885.
10. Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 1. P. 384.
11. Василевская В.В., Крамаренко Е.Ю., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1062.
12. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Starodubtsev S.G. // Macromol. Chem. Theory Simul. 1992. V. 1. № 3. P. 105.
13. Стародубцев С.Г., Рябина В.Р. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2281.
14. Стародубцев С.Г., Павлова Н.Р., Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 485.
15. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu., Makhaeva E.E., Starodubtsev S.G. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4779.
16. Филиппова О.Е., Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 82.
17. Mita K., Okubo T., Ise N. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1976. V. 72. № 7. P. 1627.
18. Morawetz H., Wang Y. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 1. P. 107.
19. Sasaki S., Yamazoe Y., Maeda H. // Langmuir. 2000. V. 16. № 18. P. 7126.
20. Gregor H.P., Frederick M. // J. Polym. Sci. 1957. V. 23. № 103. P. 451.
21. Kagawa I., Gregor H.P. // J. Polym. Sci. 1957. V. 23. № 103. P. 477.
22. Tran Y., Auroya P. // Eur. Phys. J. E. 2001. V. 5. № 1. P. 65.
23. Abraham T., Giasson S., Gohy J.F., Jérôme R., Müller B., Stamm M. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 16. P. 6051.
24. Yamanaka J., Hashimoto S., Matsuoka H., Kitano H., Ise N., Yamaguchi T., Saeki S., Tsubokawa M. // Langmuir. 1992. V. 8. № 1. P. 338.
25. Starodubtsev S.G., Khokhlov A.R., Sokolov E.L., Chu B. // Macromolecules. 1996. V. 28. № 11. P. 3930.
26. Kawaguchi D., Sato M. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 23. P. 7828.
27. Sasaki S., Koga S. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 46. P. 11893.
28. Sasaki S., Koga S., Imabayashi R., Maeda H. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 25. P. 5852.
29. Kramarenko E.Yu., Erukhimovich I. Ya., Khokhlov A.R. // Macromol. Theory Simul. 2002. V. 11. № 5. P. 462.
30. Khokhlov A.R., Kramarenko E. Yu. // Macromol. Theory Simul. 1994. V. 3. № 1. P. 45.
31. Boyd G.E., Bunz K. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 7. P. 2054.
32. Miller I.F., Bernstein F., Gregor H.P. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 5. P. 1783.
33. Feitelson J. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 7. P. 1295.
34. Jiang J., Liu H., Hu Y. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 10. P. 4952.
35. Yamaue T., Mukai H., Asaka K., Doi M. // Macromol. 2005. V. 38. № 4. P. 1349.
36. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
37. Kihara T. // Rev. Mod. Phys. 1953. V. 25. № 4. P. 831.

## Influence of the Counterion Size on Swelling and Collapse of Polyelectrolyte Gel

A. S. Bodrova and I. I. Potemkin

Faculty of Physics, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia  
e-mail: igor@polly.phys.msu.ru

**Abstract**—A theory that predicts the effect of the counterion size on the swelling and collapse of a lightly charged polyelectrolyte gel was developed. In addition to excluded-volume interactions between monomer units of the gel, the theory involves the counterion–monomer unit and counterion–counterion interactions in terms of the virial approximation. The character of interactions between different particles in the system varies from repulsion to attraction depending on the type of solvent, counterion, and dielectric permittivity of the solvent. For solvents with a low permittivity, the effect of condensation of counterions resulting in the formation of ion pairs is taken into account.