ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

УДК 535.37:539.199:541.64

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АГРЕГАЦИОННОГО ЧИСЛА ГИДРОФОБНЫХ ДОМЕНОВ В МИКРОФАЗНО РАССЛОЕННОМ ГЕЛЕ ГИДРОФОБНО МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В. А. Смирнов, А. В. Фоменков, А. С. Андреева, О. Е. Филиппова

(*кафедра физики полимеров и кристаллов*)

E-mail: andreeva@polly.phys.msu.ru

Исследована гидрофобная ассоциация в микрофазно расслоенном гидрогеле гидрофобно модифицированной полиакриловой кислоты методами малоуглового нейтронного рассеяния и флуоресцентной спектроскопии с использованием пирена в качестве зонда. Разработана методика определения агрегационных чисел гидрофобных доменов в слабо набухших полимерных гелях методом тушения флуоресценции. Показано, что введение заряженных звеньев в гель приводит к уменьшению агрегационного числа гидрофобных доменов из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев на их поверхности.

Введение

В последнее время особый интерес вызывают полимеры, наноструктуру которых можно изменять с помощью внешних воздействий. Такие «восприимчивые» наноструктуры обычно характерны для полимерных систем с конкуренцией двух противодействующих тенденций — притяжения и отталкивания. Изменяя соотношение между этими конкурирующими тенденциями с помощью внешних факторов, можно варьировать как тип, так и период возникающей наноструктуры.

Недавно восприимчивая наноструктура была обнаружена в гелях гидрофобно модифицированной полиакриловой кислоты (ГМ ПАК) [1], содержащих как заряженные группы, ответственные за электростатическое отталкивание, так и гидрофобные *н*-алкильные группы, ответственные за ассоциацию. В водной среде гидрофобные группы, стремясь уменьшить энергетически невыгодный контакт с водой, агрегируют между собой с образованием гидрофобных доменов [2, 3]. Совокупность таких доменов, определенным образом расположенных в пространстве трехмерной сетки геля, формирует уникальную наноструктуру геля. В работе [1] методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) было обнаружено, что при введении всего 2 мол.% заряженных групп в гель ГМ ПАК возникает микрофазное расслоение [4–6], сопровождающееся вторичной агрегацией гидрофобных доменов друг с другом с образованием кластеров. При этом, как было показано в работе [7] двумя независимыми методами ЯМР ^{13}C и УФ-спектроскопии, не происходит разрушения гидрофобных доменов, т. е. все *н*-алкильные группы остаются агрегированными между собой. Однако при этом может происходить изменение числа гидрофобных *н*-алкильных групп, входящих в состав одного домена. Поэтому представляется важным определить агрегационное число гидрофобных доменов в микрофазно расслоенном геле и сравнить его с агрегационным числом доменов в исходном незаряженном геле. Это позволит охарактеризовать изменения наноструктуры геля, происходящие в процессе микрофазного расслоения, вызванного введением заряженных групп.

Таким образом, целью настоящего исследования являлось определение агрегационного числа *н*-алкильных групп в микрофазно расслоенном химически сшитом геле ГМ ПАК.

Экспериментальная часть

Материалы. В работе использовали акриловую кислоту (фирма-производитель Fluka, чистота > 99%), дополнительно очищенную перегонкой непосредственно перед синтезом; н-додецилакрилат (Scientific Polymer Products); N,N′-диметилформамид (Lancaster); N,N′-метиленбисакриламид (Fluka, чистота > 99.5%); этанол (Fluka), дополнительно очищенный перегонкой с отбором фракции с $T_{\text{boil}} = 77.5–77.8°$ C; 1 *М* водный раствор NaOH (Fluka); пирен (Fluka, чистота > 97%), дополнительно двукратно очищенный перекристаллизацией из этанола в воду; D_2O (Fluka, 99.9% D).

Гель ГМ ПАК, содержащий 20 мол.% *н*-додецильных гидрофобных групп (рис. 1), синтезировали по методике, подробно описанной в работах [1, 7]. Состав синтезированных гелей был определен при помощи методов ЯМР ^{1}H и элементного

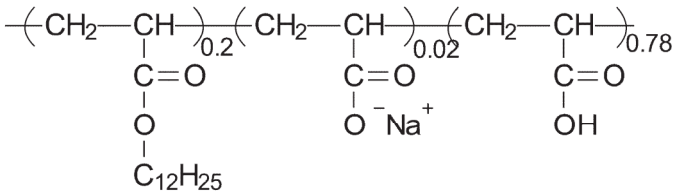

Рис. 1. Химическое строение геля гидрофобно модифицированной ПАК

анализа. Оказалось, что он практически совпадает с составом исходной смеси мономеров при синтезе. Распределение звеньев по цепи было охарактеризовано методом ЯМР ^{13}C. Показано, что оно близко к статистическому.

Полученный гель многократно промывали в этаноле от непрореагировавших исходных реагентов и диметилформамида (ДМФА) в течение месяца. Очищенный, набухший в этаноле гель нарезали на куски и сушили в термостатируемом шкафу до постоянной массы. Масса высушенных образцов составляла приблизительно 0.028 г. К сухим образцам добавляли рассчитанное количество 1 М водного раствора NaOH, чтобы заданное количество звеньев геля (2 мол.%) перевести в солевую форму.

Образцы для УФ-спектроскопии и флуоресцентных измерений готовили следующим образом. К каждому из образцов высушенных гелей было добавлено по 0,2 мл раствора пирена (Py) в этаноле определенной концентрации в диапазоне от $4.4 \cdot 10^{-4}$ до 0.032 моль/л. Этанол удаляли высушиванием в течение трех суток в термостатируемом шкафу. После сушки добавляли рассчитанное количество воды, необходимое для достижения во всех образцах одинаковой степени набухания $\alpha = 8$, которую определяли по формуле

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где m и m_0 — масса геля в набухшем и сухом состояниях соответственно. После добавления воды образцы были оставлены на несколько суток для равновесного распределения растворителя по всему объему геля.

Методы. Общую концентрацию пирена C_{Py} в образцах геля определяли спектрофотометрически по поглощению на длине волны 338 нм относительно базовой линии, используя предварительно измеренное нами значение коэффициента экстинкции $\varepsilon = 17\,200$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$. Измерения проводили в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 0.2 см на спектрофотометре Hewlett-Packard 8452A.

Концентрацию гидрофобных доменов, содержащих одну молекулу пирена $C_{\mathrm{Py}(1)}$, в геле определяли методом флуоресцентной спектроскопии. Спектры флуоресценции пирена измеряли на спектрофотометре Hitachi MPF-4. Длина волны возбуждения составляла 338 нм.

Для характеристики наноструктуры гелей использовали метод МУРН. Измерения выполняли на времяпролетном модернизированном спектрометре ЮМО, расположенном на четвертом канале высокопоточного [8] импульсного реактора ИБР-2 в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна). При исследовании использовали двухдетекторную систему, поэтому диапазон значений волнового вектора Q составлял от 0.006 до 0.5 Å^{-1}. Применяли стандартные программы управления [9] и обработки [10] экспериментальных данных. Измерительные кюветы для образцов были изготовлены специально с учетом особенностей исследуемых объектов. Они представляли собой разборные дискообразные кюветы диаметром 2 см с алюминиевым каркасом и кварцевыми стеклами, зазор между которыми, заполненный образцом геля, составлял 2 мм. В качестве фонового образца использовали тяжелую воду. Кюветы помещали в кассетницу, находящуюся в термостатируемом боксе при 20° С с температурной стабилизацией до 0.03° С.

Результаты и обсуждение

Незаряженный гель. Агрегационное число *н*-алкильных групп в незаряженном геле ГМ ПАК определяли из данных, полученных методом МУРН. На рис. 2, *а* представлена кривая малоуглового рассеяния нейтронов для незаряженного геля ГМ ПАК.

Видно, что на кривой рис. 2, *а* присутствует единственный пик («пик доменов») при значении волнового вектора $q = 0.119$ Å^{-1}, соответствующий периоду наноструктуры $d = 53$ Å. Показано [1], что этот период характеризует среднее расстояние между гидрофобными доменами в геле. Набухание геля (т. е. уменьшение концентрации полимера в геле) приводит к сдвигу положения структурного пика в область малых углов, что свидетельствует о том, что гидрофобные домены становятся все дальше друг от друга. Увеличение характерного расстояния d при уменьшении концентрации полимера происходит в соответствии со степенным законом $d \sim C_p^{-0.35}$. Показатель степени, близкий к $-1/3$, свидетельствует о равномерном набухании гидрофильных цепей ПАК в геле ГМ ПАК во всех трех направлениях [11] и соответственно о равномерном распределении гидрофобных агрегатов в объеме геля.

Поскольку домены изотропно распределены в объеме геля, то их концентрация может быть вычислена из периода наноструктуры d и характера распределения агрегатов в объеме геля в соответствии с выражением

$$C_{\mathrm{d}} = n_{\mathrm{d}}/(N_{\mathrm{A}} \cdot a^3),$$

где N_{A} — число Авогадро, ^{3} — объем элементарной ячейки, n_{d} — количество гидрофобных доменов в одной элементарной ячейке. Характер распределения доменов в объеме данной системы неизвестен,

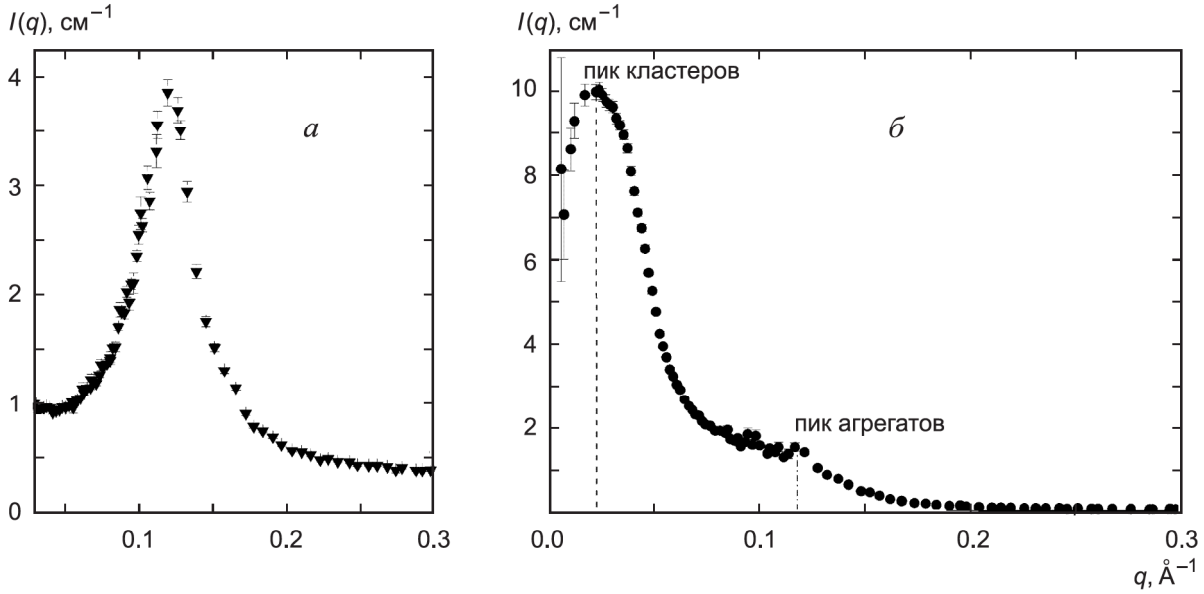

Рис. 2. Кривые малоуглового нейтронного рассеяния незаряженного (*а*) и слабозаряженного (*б*) гелей ГМ ПАК. Степень набухания гелей в D_2O $\alpha = 2$ (концентрация полимера в геле $C_p = 33$ вес.%)

однако из литературных данных [12] следует, что для большинства аналогичных систем характерна более плотная упаковка — гранецентрированная кубическая решетка и гексагональная решетка с плотнейшей упаковкой. Для этих решеток на объем элементарной ячейки $a^3 = \left(\sqrt{2d}\right)^3$ приходятся четыре домена. Зная концентрацию доменов C_d, можно вычислить среднее значение агрегационного числа доменов N_d (т. е. число *н*-алкильных групп, входящих в состав одного гидрофобного домена). Оно равно отношению концентраций *н*-алкильных групп C_{alk} и гидрофобных доменов C_d: $N_d = C_{alk}/C_d$.

Рассчитанное таким образом агрегационное число оказалось приблизительно равным 80. Полученные значения агрегационных чисел доменов в незаряженном геле ГМ ПАК близки к значениям агрегационных чисел доменов в водных растворах незаряженных ГМ полимеров (например, в ГМ полиэтиленоксиде), содержащих такой же гидрофобный *н*-додецильный радикал [2].

Таким образом, методом МУРН определено агрегационное чило гидрофобных доменов в незаряженном геле ГМ ПАК. Оно составляет 80.

Заряженный гель. Введение 2 мол.% заряженных звеньев в гель приводит к появлению интенсивного пика на малых углах при $q = 0.029$ Å^{-1} (рис. 2, *б*). В работе [1] показано, что этот пик вызван микрофазным расслоением в геле, в результате которого гидрофобные домены, изначально равномерно распределенные в набухшей в воде гидрофильной сетке геля в условиях отсутствия заряда, при заряжении геля, уплотняясь, агрегируют между собой с образованием надструктур — гидрофобных кластеров. Корреляции в распределении этих кластеров по объему геля и являются причиной возникновения пика на малых углах («пик кластеров») на кривой нейтронного рассеяния заряженного геля.

В данном случае способ определения агрегационного числа по данным МУРН не может быть применен по двум причинам: 1) точное положение «пика доменов» почти полностью скрыто плечом интенсивного малоуглового пика кластеров; 2) структура микрофазно расслоенного геля неизотропна. Поэтому для определения агрегационного числа в заряженном геле был применен метод флуоресценции с использованием пирена в качестве гидрофобного зонда [13].

Ранее метод флуоресцентной спектроскопии с использованием пирена в качестве зонда применяли для определения агрегационных чисел гидрофобных доменов в растворах линейных ГМ полимеров [14–16]. Этот метод основан на том, что пирен плохо растворим в воде, и в водных растворах ГМ полимера он локализуется преимущественно внутри гидрофобных доменов [17]. Измерения проводятся при концентрации пирена C_{Py}, превышающей концентрацию гидрофобных доменов C_d ($C_{Py} > C_d$). При этом в некоторые домены попадает по одной молекуле пирена, в другие домены — по две и более. Чем выше концентрация доменов в системе C_d (при данной концентрации пирена C_{Py}), тем больше доля ρ_1 доменов, содержащих одну молекулу пирена. Одиночные молекулы пирена имеют узкие полосы испускания в области 370–395 нм, а димеры пирена имеют широкую полосу испускания с максимумом на 480 нм [13].

При определении концентрации доменов C_d по флуоресценции мономеров пирена обычно используют распределение Пуассона [13]

$$\rho_i = \frac{\alpha^i}{i!} e^{-\alpha},$$

где $\alpha_i = C_{\mathrm{Py}}/C_{\mathrm{d}}$, а ρ_i — относительная доля агрегатов, содержащих i молекул пирена.

Для $i = 1$ имеем

$$\rho_1 = \frac{C_{\mathrm{Py}}}{C_{\mathrm{d}}} e^{-C_{\mathrm{Py}}/C_{\mathrm{d}}}, \quad C_{\mathrm{d}(1)} = C_{\mathrm{Py}}\, e^{-C_{\mathrm{Py}}/C_{\mathrm{d}}},$$

$$\ln\left(\frac{C_{\mathrm{d}(1)}}{C_{\mathrm{Py}}}\right) = -\frac{C_{\mathrm{Py}}}{C_{\mathrm{d}}},$$

где $C_{\mathrm{d}(1)}$ — концентрация доменов, содержащих одну молекулу пирена, она равна концентрации мономеров пирена $C_{\mathrm{Py}(1)}$.

Общую концентрацию пирена C_{Py} определяют спектрофотометрически по поглощению на длине волны 338 нм. Концентрацию доменов, содержащих одну молекулу пирена $C_{\mathrm{d}(1)}$, определяют из спектра флуоресценции пирена. При этом обычно считают, что она пропорциональна интенсивности люминесценции мономера пирена, причем коэффициент пропорциональности не зависит от концентрации пирена.

Однако наши исследования проводились не с растворами полимера, для которых была разработана методика, а со слабо набухшими полимерными гелями, в которых концентрация полимера (и соответственно концентрация доменов) была очень высокой. В эксперименте необходимо варьировать концентрацию пирена C_{Py} при постоянной интенсивности падающего на кювету света. При этом при больших оптических толщинах кюветы ($D \approx 1$) интенсивность люминесценции мономеров пирена уже не будет расти пропорционально концентрации мономеров пирена $C_{\mathrm{Py}(1)}$. Например, при значительной оптической плотности (когда поглощается почти весь падающий свет) интенсивность люминесценции мономеров пирена $I_{lum(1)}$ уже практически не будет изменяться при дальнейшем росте общей концентрации пирена C_{Py}, в то время как концентрация мономеров пирена $C_{\mathrm{Py}(1)}$ при этом будет возрастать (при $C_{\mathrm{Py}} < C_{\mathrm{d}}$). Поэтому при измерениях мы решили отойти от традиционного подхода, предполагающего, что количество поглощенной образцом энергии пропорционально концентрации пирена, и предложили новый метод, в котором более точно учитывается количество энергии, поглощенной образцом. Суть его состоит в следующем.

Пусть оптическая плотность образцов D не является малой, например $D \approx 1$. Свяжем интенсивность люминесценции мономеров пирена в таком образце с концентрацией в нем доменов, содержащих одну молекулу пирена. Общая поглощенная энергия в образце

$$I_{\mathrm{abs}} = I_0\,(1 - e^{-D}).$$

Из этой общей энергии на долю мономеров пирена, очевидно, приходится

$$I_{\mathrm{abs}(1)} = I_0\,(1 - e^{-D})\,\frac{C_{\mathrm{Py}(1)}}{C_{\mathrm{Py}}}.$$

Измеряемая экспериментально интенсивность люминесценции мономеров равна

$$I_{\mathrm{lum}(1)} = k\,(1 - e^{-D})\,\frac{C_{\mathrm{Py}(1)}}{C_{\mathrm{Py}}},$$

где k — некоторый коэффициент.

Таким образом, $C_{\mathrm{Py}(1)} \approx I_{\mathrm{lum}(1)} C_{\mathrm{Py}}/(1 - e^{-D})$. Разделив это выражение на C_{Py}, получим

$$\frac{I_{\mathrm{lum}(1)}\, C_{\mathrm{Py}}}{(1 - e^{-D})\, C_{\mathrm{Py}}} = k e^{C_{\mathrm{Py}}/C_{\mathrm{d}}},$$

или

$$\ln\left(\frac{I_{\mathrm{lum}(1)}}{1 - e^{-D}}\right) = \ln k - \frac{C_{\mathrm{Py}}}{C_{\mathrm{d}}}.$$

Используя предложенную нами методику, можно проводить измерения, пользуясь достаточно толстыми кюветами и получая при этом хорошую интенсивность люминесценции. Ясно, что в этих измерениях D должно быть таким, чтобы e^{-D} было ненамного меньше единицы, так как в противном случае точность метода резко падает. Реально величина D должна быть сравнима с единицей.

На основании экспериментальных данных строится график $I_{\mathrm{lum}(1)}/(1 - e^{-D})$ как функция от общей концентрации пирена C_{Py} (оптическая плотность D зависит от C_{Py}). Котангенс угла наклона полученной прямой и будет равен концентрации доменов C_{d}. Зная концентрацию доменов C_{d} и концентрацию гидрофобных групп C_{alk} в геле, а также то, что все гидрофобные группы геля в данных условиях включены в агрегаты [7], можно определить агрегационное число гидрофобных доменов N_{d} по формуле: $N_{\mathrm{d}} = C_{\mathrm{alk}}/C_{\mathrm{d}}$.

С использованием разработанной методики нами было определено агрегационное число гидрофобных доменов в микрофазно расслоенном геле ГМ ПАК. На рис. 3 представлена экспериментально полученная зависимость величины $I_{lum(1)}/(1-e^{-D})$ от общей концентрации пирена в геле C_{Py}. Из этой зависимости была определена концентрация доменов C_{d} (котангенс угла наклона прямой), которая оказалась

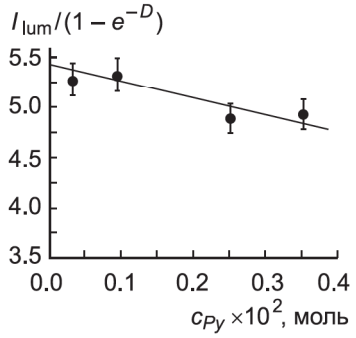

Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции пирена от его концентрации в микрофазно расслоенном геле ГМ ПАК, содержащем 2 мол.% заряженных звеньев

равной $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Сравним полученную величину с общей концентрацией гидрофобных групп C_{alk} в геле. Из степени набухания геля получаем концентрацию полимера в геле

$$c_0 = \frac{10^3}{\alpha M_0} = 1.184 \text{ моль/л},$$

где M_0 — средняя молярная масса геля, равная 105.6 г/моль, α — степень набухания геля, равная 8.

Из химического строения геля следует, что концентрация гидрофобных групп в геле составляет 20 мол.% от концентрации полимера, т. е. $C_{\text{alk}} = 0.2\, c_0 = 0.237$ моль/л.

Агрегационное число *н*-алкильных групп, входящих в состав одного гидрофобного домена, $N_{\text{d}} = C_{\text{alk}}/C_{\text{d}} = 0.237/(6 \cdot 10^{-3}) = 39.5$.

Таким образом, расчеты показали, что в одном домене сосредоточено около 40 гидрофобных заместителей. Аналогичные значения агрегационного числа гидрофобных доменов получены для водных растворов слабозаряженных линейных ГМ полимеров — ГМ ПАК [14] и ГМ-сополимера акриламида и акрилата натрия [15, 16].

Таким образом, показано, что в процессе микрофазного расслоения, вызванного введением заряженных групп в гель, уменьшается агрегационное число гидрофобных доменов. По-видимому, это связано с увеличением электростатического отталкивания на их поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук и их руководителей (МК-5173.2006.3) и РФФИ (грант 05-03-32865).

Литература

1. *Philippova O.E., Andreeva A.S., Khokhlov A.R.* et al. // Langmuir. 2003. **19**, No. 18. P. 7240.
2. *Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т.* Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства. М., 1966.
3. *Evans D.F., Wennerstrom H.* The colloidal domain where physics, chemistry, biology, and technology meet. N. Y.: VCH Publ., 1994.
4. *Leibler L.* // Macromolecules. 1980. **13**, No. 6. P. 1602.
5. *Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. Сер. А. 1982. **24**, № 9. С. 1942.
6. *Ерухимович И.Я., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. Сер. А. 1993. **35**, № 11. С. 1808.
7. *Андреева А.С., Фоменков А.И., Исламов А.Х.* и др. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2005. **47**, № 2. С. 338.
8. *Куклин А.И., Бобарыкина Г.Н., Богдзель А.А.* и др. // Препринт ОИЯИ. Раздел 13. № 249. Дубна, 2002. С. 12.
9. *Кириллов А.С., Литвиненко Е.И., Астахова Н.В.* и др. // Препринт ОИЯИ. Дубна. Раздел 13. № 66. 2003. С. 1.
10. *Соловьев А.Г., Соловьева Т.М., Стадник А.В.* и др. // Препринт ОИЯИ. Дубна. Раздел 10. № 86. 2003. С. 3.
11. *Giyoong T., Kornfield J.A., Hubbe J.A., Jyotsana L.* // Macromolecules. 2002. **35**, No. 11. P. 4448.
12. *Hourdet D., L'Alloret F., Durand A.* et al. // Macromolecules. 1998. **31**, No. 16. P. 5323.
13. *Flynn C.E., Goodwin J.W.* Polymers as rheology modifiers. N. Y., 1991. Ch. 11.
14. *Petit-Agnely F., Iliopoulos I., Zana R.* // Langmuir. 2000. **16**, No. 25, P. 9921.
15. *Shashkina Yu.A., Zaroslov Yu.D., Smirnov V.A.* at al. // Polymer. 2003. **44**, No. 8. P. 2289.
16. *Шашкина Ю.А., Смирнов В.А., Филиппова О.Е.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2005. № 6. С. 42 (Moscow University Phys. Bull. 2005. No. 6. P. 53).
17. *Almgren M., Grieser F., Thomas J.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1979. **101**, No. 2. P. 279.

Поступила в редакцию
12.01.07