

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Погодина Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2141.
2. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 380 с.
3. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченков А. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
4. Коломиец И. П., Лезов А. В., Марченко Г. П., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2415.
5. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Филиппов А. П., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 5. С. 1167.
6. Штеникова И. Н., Гармонова Т. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1643.

Физический институт при Ленинградском
государственном университете

Поступила в редакцию
10.03.89

A. V. Lezov, V. N. Tsvetkov

USAGE OF SINUSOIDAL IMPULSES IN THE KERR EFFECT FOR THE STUDY OF DYNAMICS OF POLYMER MOLECULES IN CONDUCTING SOLUTIONS

Summary

The plant for measuring of electrical birefringence in conducting polymer solutions using the impulse sinusoidal fields of various frequencies has been worked out and described. As an example of its application the results of the study of solutions of aromatic polyamidobenzimidazole in DMAA are presented. The obtained data contain the information both about dynamic and equilibrium electrooptical characteristics of molecules of this polymer.

© 1990 С. А. Дубровский, М. В. Афанасьева, М. А. Лагутина,
К. С. Казанский

ИЗМЕРЕНИЕ НАБУХАНИЯ СЛАБОСШИТЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Описаны методы измерения набухания слабосшитых полиэлектролитных гидрогелей с равновесной степенью набухания $\sim 10^3$ мл/г. Для измерения свободного набухания разработана методика автоматической регистрации объема избыточной жидкости, не поглощенной образцом. Масса вещества, необходимая для измерений от 0,5 до 15 мг, предельная степень набухания ~ 5 л/г, точность измерений 5%. Зависимость набухания от давления, прилагаемого непосредственно к образцу гидрогеля, измеряли в устройстве, аналогичном поршню, где объем образца между двумя проницаемыми пластинками определяется по положению поршня. Неопределенность в давлении составляет ~ 100 Па, степень набухания 4%. Метод корректен при вариации тех же параметров в интервалах 1–30 кПа и 40–600 мл/г соответственно. Оба метода надежно апробированы на химически или радиационно сшитых, частично ионизованных полиякриламидных гелях и пригодны для непрерывного наблюдения за набуханием образцов при изменении внешней среды – pH, ионной силы, концентрации многовалентных ионов, а также для регистрации динамики набухания.

Новое поколение влагопоглощающих полимеров – сильнонабухающие полимерные гидрогели (СПГ) представляют собой, как правило, полиэлектролитные сетки с низкой плотностью узлов сшивания. Большой интерес, проявляемый в последнее время к такого рода полимерам, обусловлен, с одной стороны, значительным прогрессом в теории заряженных сеток, с другой – рядом важных практических аспектов, среди которых агромелиорация засушливых почв, новые технологии растениеводства, влагопоглощающие материалы и изделия санитарного назначения, некоторые биомедицинские применения.

Усовершенствование способов синтеза и регулирования структуры СПГ, их подбор для решения той или иной практической задачи в значительной степени определяются возможностью количественной оценки набухания гидрогелей в широком интервале внешних условий, поскольку именно набухание является наиболее важ-

ной характеристикой СПГ и прямо связано с их структурой. Измерение степени набухания w в интервале $10^3 - 10^4$ мл/г является, однако, экспериментальной проблемой. Традиционные подходы в строгом смысле здесь абсолютно неприменимы, и единственный из разработанных способов – измерение размеров объектов правильной геометрической формы (сферы, цилиндра, шайбы) более или менее приемлем в этом масштабе степеней набухания [1, 2], но и он наталкивается на трудности, обусловленные необходимостью визуализации границы образца.

Развитие теоретических и прикладных исследований в области СПГ требует, таким образом, модификации и усовершенствования соответствующих измерительных процедур. В настоящей работе рассмотрены новые экспериментальные методы, разработанные специально для характеристики СПГ, а также результаты их апробации на типичных объектах.

Свободное набухание. Набухание гидрогеля при отсутствии каких-либо воздействующих на образец нагрузок называют свободным. В случае СПГ оно реализуется при набухании в избытке жидкости, поскольку различия в плотности набухшего образца и окружающего раствора в этом случае пренебрежимо малы ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$ г/мл при набухании 1 л/г).

При разработке методики измерений свободного набухания было необходимо прежде всего исключить операции перепоса образца, обладающего крайне низкой механической прочностью, из жидкости и обратно для измерений его объема или массы. Обычно эти операции сопряжены с потерей части образца. Необходимым требованием было также максимальное снижение размера исходного образца СПГ, что позволило бы сократить время достижения равновесного набухания, в большинстве случаев весьма продолжительное.

Этим и ряду других методологических требований удовлетворяет установка для измерений набухания, схематически представленная на рис. 1. Образец геля 1 в виде нескольких крупинок помещают на сетку 2. В калиброванный цилиндр 3 при крайнем верхнем положении поршня 4 наливают определенное количество (~ 8 мл) воды или раствора, в которых необходимо измерить набухание, причем исследуемый образец оказывается полностью погруженным в жидкость. Каждые 20 миц блок автоматики 5 включает двигатель 6, опускающий поршень до тех пор, пока уровень жидкости не пересечет луч оптической пары 7. Соединенное с поршнем перо самописца 8 регистрирует в этот момент объем жидкости, поглощенной образцом. Поршень автоматически возвращается затем в исходное верхнее положение, причем весь цикл его движений занимает около 3 мин. Совокупность точек образует на ленте самописца кинетическую кривую набухания 9, содержащую информацию о величине равновесной степени набухания и о темпе ее достижения, т. е. характерном времени набухания. Типичные кинетические кривые, полученные этим методом, опубликованы ранее [3].

Принципиальные погрешности метода на величине степени набухания определяются прежде всего удержанием некоторого количества жидкости за счет капиллярных сил на сетке и в контактах между частицами образца, а также потерями жидкости на испарение и истечение через поршень. Специальными опытами показано, что суммарная погрешность за счет всех указанных факторов составляет $\sim 0,1$ мл, т. е. не более 3% при работе в основной части шкалы самописца. Общая погрешность метода с учетом взятия навески $\leq 5\%$. Дополнительным указанием на корректность измерений степени набухания является совпадение результатов данного и оптического [3] методов соответственно 1600 ± 120 и 1540 ± 80 мл/г для одного из образцов.

На рис. 2 приведены результаты измерения данным методом степени набухания одного из типичных полиакриламидных гидрогелей. Как видно, зависимость объема поглощенной жидкости от массы образца линейна, что отражает постоянство величины степени набухания, равной в этом случае 1800 ± 30 мл/г. Эти результаты наглядно демонстрируют измерительные возможности установки.

Несомненным удобством данной методики, в которой образец постоянно находится на сетке и не перемещается при измерениях, является возможность наблюдать и количественно регистрировать изменение набухания СПГ при любой вариации внешней среды. Рисунок 3 показывает в качестве примера диаграмму опыта по измерению набухания СПГ в ходе ступенчатого разбавления раствора NaCl, первоначальная концентрация которого составляла 3 моль/л. Эксперимент демонстрирует характерное для полизелектролитных гидрогелей ионное подавление, обусловленное эффектом Доннана и детально описанное в литературе [3–5]. Аналогичным образом в рамках данного метода может быть исследован коллапс СПГ под действием многовалентных ионов, добавок растворителей и т. п.

Анализ кинетических кривых набухания [3] показывает, что при прочих равных условиях характерное время набухания t зависит от размера частиц образца. В частности, при свободном набухании в воде для образцов с равновесной степенью набухания 1 л/г и исходным радиусом частиц от 0,25 до 0,5 мм величины t составляют от 11 до 42 мин. Отсюда возникает требование снижения размера образца и оптимальным оказываются частицы радиусом $\sim 0,5$ мм, что обеспечивает измерение равновесного набухания за период $\sim 5t$, т. е. за 200 мин.

Опыт работы с лабораторной установкой, основанной на описанных принципах, показал, что в сравнении с традиционными методами взвешивания образцов или измерения их объема с предварительным отделением свободной жидкости она значительно повышает надежность и производительность эксперимента. Обладая большой вариабельностью в исследовательских задачах, предлагаемый метод весьма удобен для экспрессного тестирования и сопоставления СПГ, отличающихся природой

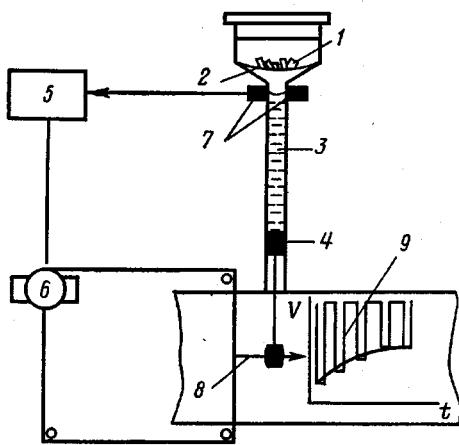


Рис. 1

Рис. 1. Прибор для автоматической регистрации набухания гидрогелей. Пояснения в тексте

Рис. 2. Зависимость объема V жидкости (10^{-4} н. раствор NaCl), поглощенной при набухании (1) и степени набухания w (2) от массы образца А

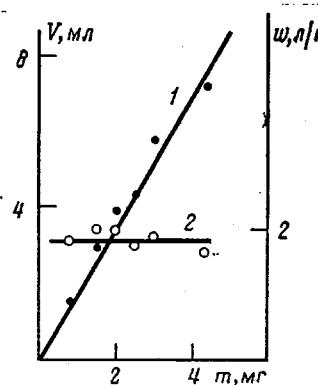


Рис. 2

или способом получения, а также для корректной оценки результатов синтеза. В сочетании с теоретическими соотношениями для набухания полиэлектролитных гелей [3, 6] полученные экспериментальные данные могут быть надежным источником сведений о структуре сетки в СПГ.

Давление набухания. Давление набухания π является важным источником информации о структуре сетчатых полимеров, в том числе гидрогелей [7, 8]. Интерпретация функции π (w) для нейтральных сеток позволяет независимо оценивать, например, параметр взаимодействия χ и плотность узлов сетки n_c .

Для прямого измерения давления набухания обычно применяют устройства, в которых сшитый полимер, например каучук [9], набухает в цилиндрическом сосуде с поршнем, контактируя с растворителем через пористую перегородку. Конкретная конструкция прибора определяется интервалом давлений и свойствами, точнее, упругостью набухшего образца. В случае полимеров с высокой плотностью сшивания применение этой методики не вызывает особых затруднений [7, 9].

Тот же экспериментальный подход в приложении к СПГ наталкивается на ряд проблем, среди которых измерение малых давлений и низкие модули упругости образца создают наиболее серьезные осложнения. Здесь явно требуется компромисс между необходимостью снижения трения в поршне, с одной стороны, и сохранением герметичности системы по отношению к весьма «мягким» частицам геля – с другой.

Для измерений давления набухания СПГ предложен [3] несколько модифицированный прибор, работающий по тому же принципу. Первоначально измерения на этом приборе проводили, задавая с помощью системы противовесов определенное давление поршня на гель и регистрируя динамику приближения объема образца к равновесному. В этом варианте метода на конечной стадии, т. е. вблизи равновесия возникали погрешности, обусловленные трением поршня, которые лишь частично удавалось устранять подключением системы к малоамплитудному вибратору и улучшением механической обработки поверхностей поршня и цилиндра.

В усовершенствованном варианте того же метода наблюдали за изменением давления в ходе приближения к равновесию при заданном объеме геля. При этом величину давления в выбранный момент времени определяли из зависимости скорости перемещения поршня от малых положительных и отрицательных вариаций нагрузки (рис. 4, а), а именно из точки пересечения прямой с осью абсцисс. Неопределенность, связанная с наличием трения покоя, в этом масштабе не проявляется, но из рис. 4, б, где показана та же зависимость, полученная в отсутствие геля, видно, что эта погрешность может быть сведена к 20–40 Па (2–4 мм H_2O).

Измеряемое таким образом давление возрастает во времени, стремясь к равновесному значению π . Зависимость π от объема системы при известном весе исходного образца превращается в кривую π (w), показанную для одного из СПГ на рис. 5. Ее интерпретация, как уже отмечалось, с помощью соответствующих уравнений (например, уравнения Флори – Реннера для неионизированных гелей) может дать параметры внутренней структуры. Сплошная кривая на рис. 5 получена расчетом по уравнениям теории набухания полиэлектролитных гелей [3] при следующих значениях параметров сетки: $\chi=0,48$, $n_c=3,6 \cdot 10^{-5}$ моль/мл, доля ионных групп $\beta=0,25$, их константа диссоциации $K_h=7 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Как видно, расчетная кривая хорошо описывает всю совокупность экспериментальных точек.

Если оценивать диапазон работоспособности предлагаемой методики применительно к СПГ, то он определяется в первую очередь невозможностью удержать гель

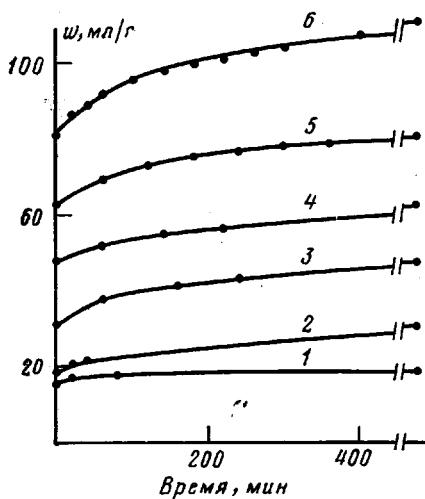


Рис. 3

Рис. 3. Динамика набухания гидрогеля (образец Б) в водном растворе NaCl при ступенчатом изменении концентрации: 3,0 (1); 0,90 (2); 0,27 (3); 0,08 (4); 0,034 (5) и 0,015 н. (6)

Рис. 4. Зависимость скорости перемещения поршня от давления на поршень. а: образец Б, $w=102$ (1), 37 мл/г (2), продолжительность набухания 51 (1) и 7 сут (2). б: 3 – свободное движение поршня, 4 – движение поршня с подключением к вибратору

Рис. 5. Зависимость давления набухания образца Б в 0,01 н. растворе NaCl от степени набухания в условиях равновесия

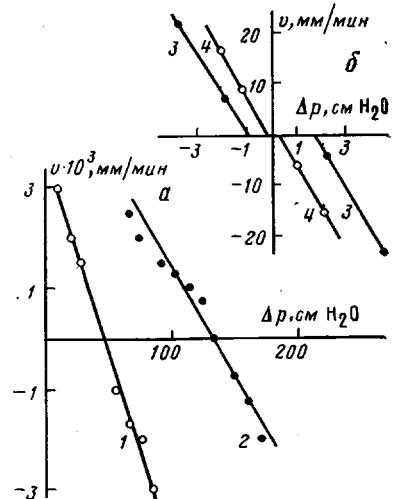


Рис. 4

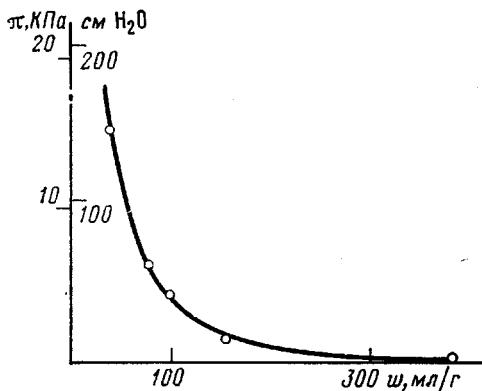


Рис. 5

с очень высоким набуханием или при высоком давлении в замкнутом для него пространстве между поршнем и дном цилиндра. Проведенные эксперименты показывают, что величины 30 кПа и 600–700 мл/г являются предельными для данного варианта. Отметим, что в литературе, где измерениям давления набухания гидрогелей уделяно серьезное внимание, данные для гелей с такими показателями отсутствуют. Изучение функции $\pi(w)$ в области еще больших значений набухания требует каких-то новых подходов.

Необходимо отметить, что наряду с «диагностической» ценностью зависимости набухания СПГ от давления она имеет самое непосредственное отношение к их практическим использованию. Например, в случае применения СПГ в качестве почвенного влагоабсорбера или в растениеводческих задачах необходимо, чтобы давление набухания и прямо связанный с ним термодинамический потенциал влаги в СПГ согласовались с аналогичными возможностями почвы и растений [10]. Такой подход позволяет анализировать свойства и поведение СПГ в реальных условиях применения с единых, термодинамических позиций, причем функция $\pi(w)$ играет здесь ключевую роль.

Анализ зависимостей $\pi(t)$ показывает, что время релаксации давления набухания τ_π , как и t возрастает с увеличением размера образца. Типично для используемой конструкции прибора значение эффективного размера R_e , который определяется радиусом и толщиной цилиндрического слоя геля, составляет ~ 1 см, а значение $\tau_\pi = 70$ ч, т. е. весьма велико, причем возможности его снижения за счет уменьшения массы образца в данном случае ограничены.

Наблюдаемые кинетические характеристики набухания могут быть интерпретированы в рамках имеющихся теоретических подходов. Согласно работе [11], t и равновесный размер образца при свободном набухании R_∞ связаны соотношением

$$\tau = R_\infty^2 / (9,87 D), \quad (1)$$

где D – коэффициент кооперативной диффузии. Используя тот же подход, можно по-

казать, что для давления набухания справедливо аналогичное уравнение

$$\tau_n \approx R_e^2 / (20,2D) \quad (2)$$

Обработка экспериментальных зависимостей $\tau_n(R_e)$, согласно уравнению (2), приводит к величине $D = (2,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, которая близка к опубликованным значениям коэффициентов кооперативной диффузии [11–13]. Напротив, зависимости $\tau(R_\infty)$ для того же образца в рамках уравнения (1) дают существенно более высокое значение $D = (1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, которое в свою очередь хорошо согласуется с величиной полученной из динамики длины волны рельефа, возникающего на поверхности СПГ в результате потери механической устойчивости при набухании [14].

Отмеченное расхождение в величинах D отчасти может быть связано с тем, что в качестве размера цилиндрических образцов СПГ использовали радиус шара с тем же объемом, хотя вряд ли это может объяснить расхождение на порядки величин. Более существенным может быть то, что имеющиеся теоретические соотношения [11] описывают процесс набухания при малых отклонениях исходного размера частиц от равновесного. В наших же экспериментах они различаются в 2–4 раза, причем в состояниях, далеких от равновесия, гель теряет механическую устойчивость [14, 15], и набухание нельзя свести только к кооперативной диффузии фрагментов сетки в растворителе.

Проведенный беглый анализ динамики набухания СПГ показывает, что для ее более глубокого понимания необходимы дополнительные исследования, поскольку здесь имеются нетривиальные эффекты. В качестве экспериментальной базы этих исследований вполне могут быть использованы развитые в данной работе методы.

В работе использовали СПГ на основе полиакриламида, содержащего небольшое количество (<30 мол.%) звеньев акриловой кислоты, образующих при диссоциации связанные с сеткой заряды, что в значительной мере определяет масштаб набухания. Образцы получали двумя типичными для таких полимеров методами.

Образец А. Трехмерную сополимеризацию смеси акриламида, акриловой кислоты и N,N'-метилен-бис-акриламида как разветвителя, очищенных как в работе [16], проводили в 10%-ном водном растворе мономеров под действием инициирующей системы, состоящей из персульфата аммония и тетраметилэтilenдиамина (2 : 1 в молях). Содержание разветвителя в сумме мономеров составляло 0,13 мол.%, концентрация инициатора 8,8 · 10⁻⁴ моль/л, температура 45°. Конверсия мономеров по данным спектрофотометрии превышала 99%.

Образец Б. Радиационное сшивание линейного полиакриламида, содержащего 25–30% тех же ионогенных групп, проводили в 5–10%-ных водных растворах под действием γ-лучей ⁶⁰Со в стандартных установках при дозах до 10 Мрад. Содержание зольной фракции в радиационно сшитых образцах, определенное весовым методом, было <10–15%.

Полученный тем или иным методом гидрогель механически измельчали и использовали для измерений непосредственно либо после высушивания на воздухе до постоянного веса.

Все описанные измерения проводили при комнатной температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huglin M. B., Zakaria M. B. // J. Appl. Polymer Sci. 1983. V. 28. № 7. P. 2451.
2. Mateescu M. A., Schell H. D., Dimonie M., Todireanu S., Maior O. // Polymer Bull. 1984. V. 11. № 5. P. 421.
3. Дубровский С. А., Афанасьев М. В., Рыжкин М. А., Казанский К. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 321.
4. Rička J., Tanaka T. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2916.
5. Marinsky J. A. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 24. P. 5294.
6. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; N. Y., 1953. 672 p.
7. Hydrogels for Medical and Related Applications/Ed. by Andrade J. D. Washington, 1976. № 31.
8. Borchard W., Emberger A., Schwarz J. // Angew. Makromolek. Chemie. 1978. B. 66. S. 43.
9. Сурдугович Л. И., Тагер А. А., Овчинникова Г. П., Хомякова Н. И., Сафонов Я. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 2. С. 324.
10. Казанский К. С., Ракова Г. В., Ениколовов Н. С., Агафонов О. А., Романов И. А., Усков И. Б. Вестн. с.-х. науки. 1988. № 4(380). С. 125.
11. Tanaka T., Fillmore G. J. // J. Chem. Soc. 1979. V. 70. № 3. P. 1214.
12. Peters A., Candaau S. J. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1952.
13. Munch J. P., Candaau S., Duplessix R., Picot C., Herz J., Benoit H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 6. P. 1097.
14. Дубровский С. А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 5. С. 1163.
15. Tanaka T., Sun S.-T., Hirokawa Y., Katayama F., Kufera J., Hiroce Y., Amija T. // Nature. 1987. V. 325. № 6107. P. 796.
16. Watkin J. E., Miller R. A. // Anal. Biochem. 1970. V. 34. № 2. P. 424.

S. A. Dubrovskii, M. V. Afanas'eva, M. A. Lagutina, K. S. Kazanskii

MEASUREMENTS OF SWELLING OF SLIGHTLY CROSSLINKED HYDROGELS

S u m m a r y

Methods of swelling measuring for slightly crosslinked polyelectrolyte hydrogels having the $\sim 10^3$ ml/g equilibrium degree of swelling are described. The technique of the automatic registration of the excessive liquid volume not absorbed with a sample is proposed. The substance amount being necessary for measurements is equal to 0.5-15 mg, the limit value of the degree of swelling is equal to ~ 5 l/g, the accuracy of measurements is equal to 5%. The dependence of swelling on pressure applied immediately to the hydrogel sample has been measured in a plant analogous to a plunger with the sample volume between two permeable plates determined from the plunger position. Uncertainty in pressure is equal to ~ 100 Pa, in the degree of swelling to 4%. The method is correct when variating these parameters in the 1-30 kPa and 40-600 ml/g ranges correspondently. Both methods are reliably approved on chemically and radiationally crosslinked, partially ionized polyacrylamide gels and are applicable for continuous observation the samples swelling under the change of external medium (pH, ionic strength, concentration of multivalent ions) and for the registration of swelling dynamics.