

УДК 541.64 : 532.72

© 1991 г. Ю. Б. Мельничеко, В. В. Клепко, В. В. Шилов,
В. Б. Иваницкий, Л. А. Булавин

ДИФФУЗИЯ ОСАДИТЕЛЯ В ПОЛИМЕРНОМ ГЕЛЕ

Методами пропускания и квазиупругого рассеяния нейтронов изучена диффузия осадителя (изопропанола) в водорасторимых желатиновых гелях. Определена фазовая диаграмма тройной системы желатина – вода – изопропанол. Контакт изопропанола с гелем приводит к образованию на поверхности последнего уплотненной мембраноподобной структуры, существенно ограничивающей массоперенос осадителя. В отличие от самодиффузии растворителя вклады в полный коэффициент самодиффузии осадителя, соответствующие одночастичным и коллективным перемещениям его молекул, изменяются симбатно. Наблюдаемый эффект связан с преимущественным расположением молекул осадителя во внутреннем объеме пор геля (отсутствуют коллективные эффекты, характерные для связанный воды, находящейся в гидратной оболочке полиэлектролитных макромолекул желатины).

Процессы диффузии и протекания жидкостей сквозь полимерные гели – один из аспектов более общей задачи о транспорте проникающих веществ (пенетрантов) в пористых средах. Коэффициенты диффузии, трение полимерной сетки о растворитель и седиментации могут быть использованы для охарактеризации структуры и динамики макромолекул в полимерных гелях и растворах. Экспериментальные данные о зависимости этих параметров от концентрации полимера, размера и от свойств диффундирующих частиц позволяют разрабатывать способы регулирования пористости аэрогелей, проницаемости полимерных мембран, скорости пропитки и истечения лекарственных веществ из гелеобразных капсул и т. п. [1].

В предыдущих работах [2, 3] детально исследовали самодиффузию растворителя (воды) в желатиновых гелях. Было показано, что массоперенос растворителя осуществляется заполнением внутреннего объема пор геля свободной водой по механизму одночастичной самодиффузии. Увеличение концентрации полимера приводит к постепенной перекачке одночастичных диффузионных мод в коллективные, характерные для находящейся в гидратной оболочке полиэлектролитных макромолекул желатины связанный воды. Данная работа посвящена исследованию диффузии в желатиновых гелях молекул осадителя (изопропанола), не растворяющего желатину, однако смешивающегося в любых пропорциях с водой. Ввиду большего сродства желатины к воде ожидается, что молекулы изопропанола должны, подобно свободной воде, преимущественно располагаться во внутреннем объеме пор геля. Кроме того, при достаточно больших концентрациях осадителя в системе желатина – вода – изопропанол наблюдается фазовое разделение [4], что может существенно повлиять на мобильность насыщающих гель молекул. Цель работы – изучение особенностей самодиффузии осадителя в порах полимерного геля при термодинамическом состоянии системы, соответствующем совместимости компонентов, а также области фазового разделения полимер – смешанный растворитель. Измерения выполнены методами пропускания и квазиупругого рассеяния нейтронов (КУРН), позволяющими получать информацию о мобильности молекул соответственно при больших (10^2 – 10^4 с) и предельно малых ($\sim 10^{-10}$ – 10^{-13} с) временах наблюдения.

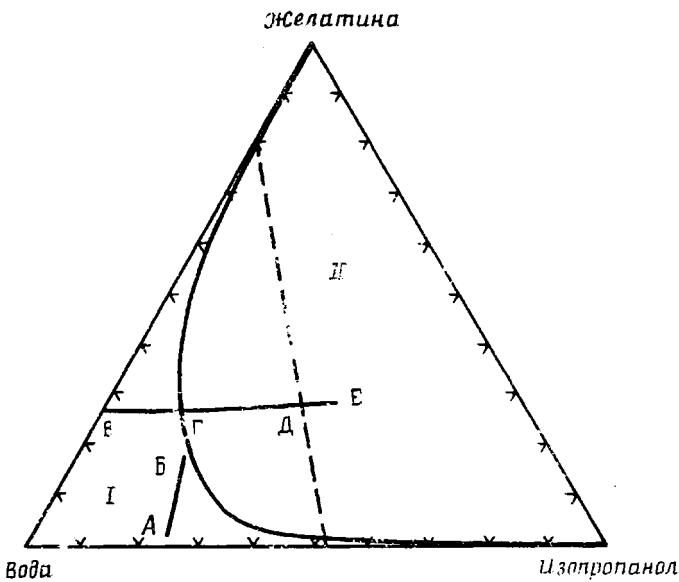


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы желатина – вода – изопропанол. I – однородный гель, II – область фазового разделения полимер – смешанный растворитель. Штрихами показана линия стеклования желатины. Линии A – B и B – E отражают наборы термодинамических состояний системы соответственно в эксперименте по КУРН и по пропусканию нейтронов

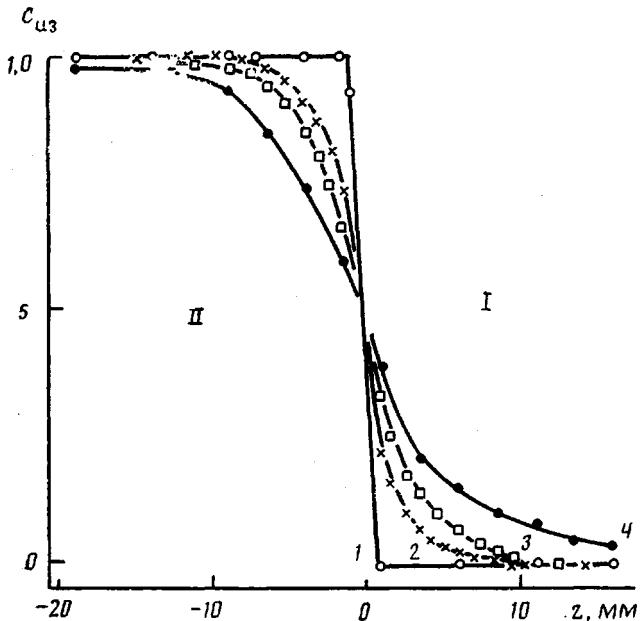


Рис. 2. Профили распределения концентрации изопропанола по высоте кюветы, отсчитанной от границы раздела гель (I) – резервуар (II) через 0 (1), 3 (2), 10 (3) и 25 ч (4)

Для приготовления гелей использована низковязкая желатина (Казанск. завод «Полимерфото») со следующими характеристиками. Вязкость 10%-ного водного раствора при 40° 0,02 Н/м²·с; pH=6,2; изоэлектрическая точка 4,7. Исследуемые гели приготавливали по следующей методике. Сухую желатину смешивали с D₂O (образцы для методики пропускания нейтронов) либо с 25%-ным (по весу) раствором изопропанола в D₂O (образцы для КУРН). После этого смесь нагревали до 45°, тщательно перемешивали до полной гомогенизации и заливали в кювету экспериментальной установки, температуру которой поддерживали равной 16°. Полученные гели созревали в течение 12 ч. Температура закалки и время созревания выбраны исходя из имеющихся данных о кинетике гелеобразования желатины [5]. Эти параметры обес-

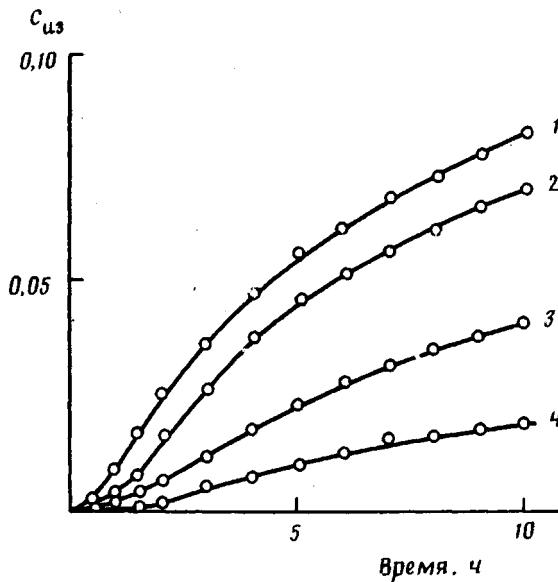


Рис. 3. Кинетическая зависимость концентрации изопропанола в сечении геля $z=7,2$ мм при различных c_{iz} 0,025 (1); 0,10 (2); 0,20 (3) и 0,40 (4)

печили завершенность начального быстрого этапа гелеобразования, что позволяет рассматривать полученные гели в качестве квазиравновесных систем. Весовую долю желатины s_j рассчитывали исходя из того, что ее плотность $1,465 \text{ г}/\text{см}^3$ и содержание остаточной влаги 11%. Все измерения выполнены при 16° .

Область абсолютной неустойчивости однофазного состояния системы желатина – вода – изопропанол, ограниченную спинодалью, определяли методом светорассеяния с помощью прибора ФПС-2 по методике, подробно изложенной в работе [4]. Положение спинодали на фазовой диаграмме исследуемой системы при 16° представлено на рис. 1. На этом же рисунке приведена линия стеклования полимерного компонента, построенная на основании как литературных [6, 7], так и наших данных, полученных методом ДСК с помощью прибора ДСМ-2М.

Макроскопические исследования диффузии изопропанола проводили методом пропускания медленных нейтронов [8]. В основу метода положен тот факт, что полное сечение взаимодействия медленных нейтронов с водородом существенно превышает таковое длядейтерия. Вследствие этого пропускание (т. е. отношение интенсивностей прошедшего и падающего нейтронного пучка) геля существенно зависит от концентрации насыщающих его водородсодержащих молекул. В момент времени $t=0$ в кювету с гелем, насыщенным D_2O , заливали изопропанол. В ходе эксперимента фиксировали высотные распределения концентрации изопропанола c_{iz} (2), возникающие в кювете из-за диффузии осадителя из резервуара в гель (рис. 2). Кроме того, определяли временную зависимость $c_{iz}(t)$ в некотором фиксированном сечении геля по высоте (рис. 3). Для этого с помощью коллимирующей системы формировали плоский пучок нейтронов с длиной волны $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ и малой высотой $\Delta z=0,5 \text{ мм}$ и измеряли пропускание в различных сечениях системы, сканируя кювету по высоте. Значения c_{iz} находили из данных по пропусканию по методике [8]. Отсутствие набухания контролировали, определяя положение границы раздела гель – резервуар до и после эксперимента.

Микроскопические измерения самодиффузии изопропанола выполнены с помощью КУРН, проявляющимся в определенном энергетическом уширении ΔE падающего нейтронного пучка и обусловленном обменом энергией между нейтронами и совершающими относительно низкоэнергетические диффузионные движения протонированными молекулами жидкости [9]. Измерения проведены с помощью многодетекторного спектрометра по времени пролета, описание которого приведено в работе [10]. В эксперименте использован пучок нейтронов с энергией $12,97 \text{ мэВ}$, абсолютное энергетическое разрешение спектрометра $0,66 \text{ мэВ}$, диапазон углов рассеяния $2\theta=9,5-101,3^\circ$. Спектры рассеяния регистрировали многоканальным временным анализатором и определяли величину ΔE по методике [11]. Полученные функции ΔE от квадрата волнового вектора $|x|=4\pi\lambda^{-1}\sin\theta$ представлены на рис. 4. Здесь же для сравнения приведены соответствующие данные для чистого изопропанола и его 25%-ного раствора в тяжелой воде.

Для нахождения макроскопического коэффициента диффузии изопропанола D_m экспериментальные функции $c_{iz}(t)$ (рис. 3) обрабатывали по уравнению

$$c_{iz}(t)=\overline{c_{iz}}[1-\exp(-t/\tau)], \quad (1)$$

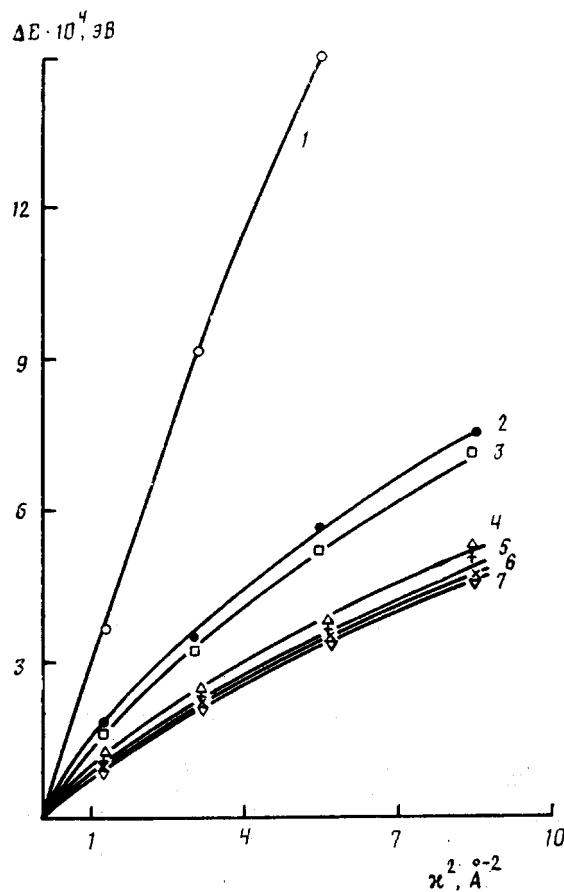


Рис. 4. Энергетическое уширение квазиупругого пика как функция квадрата волнового вектора для чистого изопропанола (1); 25%-ного раствора изопропанола в D₂O (2); желатиновых гелей, насыщенных указанным раствором (3–7) при $c_{ж}=0,025$ (3), 0,05 (4), 0,10 (5), 0,15 (6) и 0,20 (7)

полученному нами при решении уравнения Фика для одномерной диффузии в предположении ступенчатого входного действия (концентрационный удар в момент времени $t=0$) и соответствующих граничных условий. В формуле (1) $c_{из}$ — средняя концентрация изопропанола в кювете, $\tau=-4z_0^2/\pi^2 D_m$ ($z_0=7,2$ мм — удаление от границы раздела гель — резервуар сечения, в котором измеряли $c_{из}(t)$). Подгонка по уравнению (1) с подгоночным параметром D_m функций $c_{из}(t)$, полученных при различных $c_{ж}$, позволила определить зависимость D_m от концентрации желатины (рис. 5).

Данные КУРН обрабатывали с учетом иерархии временных масштабов молекулярных движений в жидкости (быстрых одночастичных и более медленных коллективных движений). В модели Оскотского — Иванова [12, 13] полное энергетическое уширение квазиупругого пика имеет вид

$$\Delta E = 2\hbar D_k \kappa^2 + \frac{2\hbar}{\tau} \left[1 - \frac{\exp(-2W)}{1+D_0 \kappa^2 \tau} \right], \quad (2)$$

где $\exp(-2W) \approx 1$ — фактор Дебая — Валлера, τ — время оседлой жизни молекул в положении равновесия. Первое слагаемое в формуле (2) описывает коллективную диффузию молекул изопропанола в составе лагранжевых кластеров, характеризующуюся коэффициентом самодиффузии D_k , а второе — френкелевскую одночастичную диффузию с соответствующим коэффициентом D_0 . Для количественного определения указанных параметров воспользовались следующими из формулы (2) асимптотиками:

$$\Delta E \approx 2\hbar(D_k + D_0)\kappa^2, \kappa^2 \rightarrow 0 \quad (3)$$

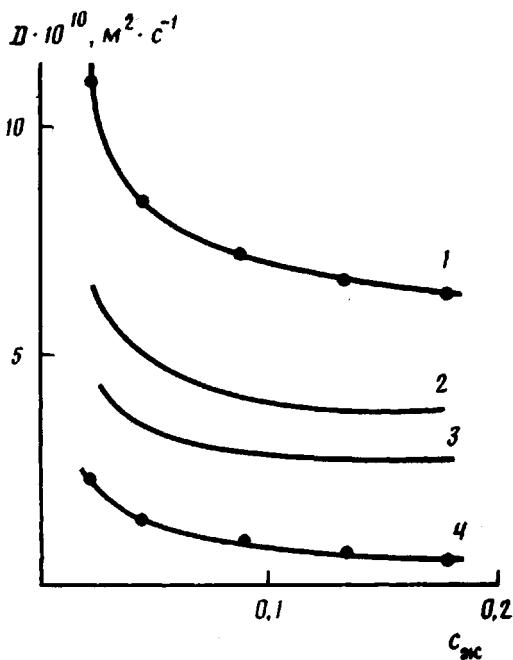


Рис. 5. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии изопропанола в желатиновых гелях: $D_{\text{п}}$ (1), D_0 (2), D_{k} (3), $D_{\text{м}}$ (4)

$$\Delta E \approx 2\hbar D_k \chi^2 + \frac{2\hbar}{\tau}, \quad \chi^2 \rightarrow \infty \quad (4)$$

По тангенсу угла наклона зависимостей $\Delta E(\chi^2)$ (рис. 4) при малых χ^2 с помощью формулы (3) определяли величину полного коэффициента самодиффузии изопропанола

$$D_{\text{п}} = D_k + D_0 \quad (5)$$

Значения D_k находили с помощью формулы (4) по тангенсу угла наклона $\Delta E(\chi^2)$ при больших χ^2 . При известных $D_{\text{п}}$ и D_k параметр D_0 вычисляли по формуле (5). Полученные описанным способом зависимости $D_{\text{п}}$, D_k и D_0 от $c_{\text{жс}}$ также приведены на рис. 5.

Прежде чем перейти к анализу полученных результатов, рассмотрим более подробно данные, приведенные на рис. 1. Набор термодинамических состояний системы желатина — (изопропанол (25%) — вода), исследованной методом КУРН, представлен на рис. 1 линией А—Б. Как видно, указанная система при всех концентрациях желатины в геле находится в области однофазного состояния. Изменение состава желатинового геля после заполнения резервуара изопропанолом (эксперимент по пропусканию нейтронов) схематично показано линией В—Е. В точке Г состав системы достигает значения, соответствующего области фазового разделения полимер — смешанный растворитель, и начинается формирование двух фаз, одна из которых обогащена, а другая обеднена полимером. По достижении достаточно больших значений содержания осадителя концентрация желатины в обогащенной ею фазе достигает значений, при которых полимер может рассматриваться в качестве твердого вещества (точка Д). Последующий процесс насыщения осадителем приводит к образованию застеклованной пористой структуры, величина пористости которой определяется точкой Е.

Из сказанного следует, что вследствие протекания в системе микрофазового разделения, сопровождающегося увеличением эффективного размера пор геля [14], макроскопический коэффициент диффузии изопропанола, измеренный методом пропускания нейтронов, должен быть сравним или существенно превышать полный коэффициент его самодиффузии, из-

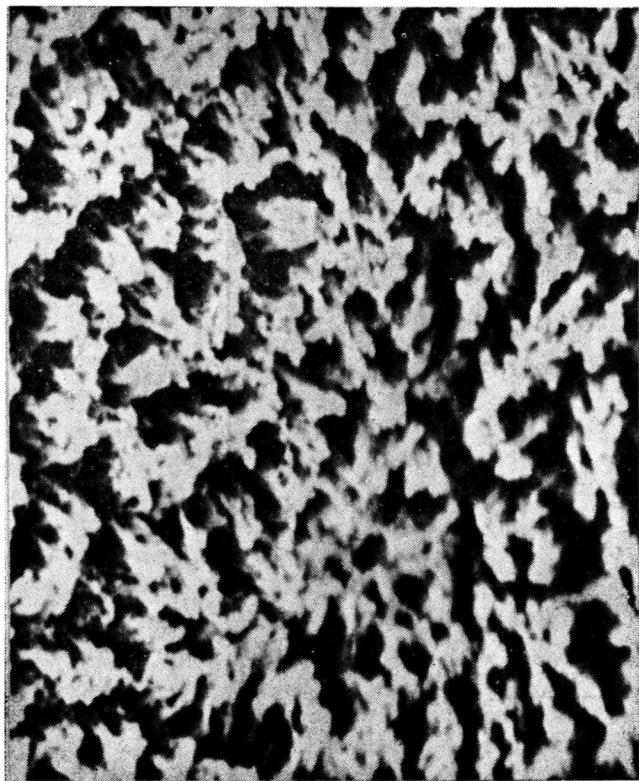


Рис. 6. Поверхность желатинового геля после приведения в контакт с изопропанолом (электронный сканирующий микроскоп «JEOL», $\times 1,1 \cdot 10^4$)

меренный методом КУРН. Однако, как видно из рис. 5, значения D_m в ~ 6 —7 раз меньше D_n при одинаковых c_{jk} .

Для объяснения кажущегося противоречия необходимо иметь в виду, что описание проходимого системой термодинамического пути, иллюстрируемое линией $B-E$ на рис. 1, основано на предположении термодинамического равновесия. Равновесная термодинамика, однако, не в состоянии учесть структурные изменения вдоль вертикального сечения гелевого образца, возникающие вследствие наличия кинетических эффектов. Последние зависят от таких характеристик системы, как соотношение между коэффициентами диффузии растворителя и осадителя, и величин градиентов химпотенциалов, являющихся движущими силами диффузии компонентов. Вследствие изменения указанных характеристик в ходе фазового разделения, возникающего в результате диффузии изопропанола из резервуара в гель, вдоль z на самом деле реализуется набор далеких от равновесия замороженных состояний.

В начальные моменты времени после того как гель приводится в контакт с изопропанолом, концентрация последнего в поверхностном слое быстро достигает значений, достаточных для фазового разделения. Доля осадителя в слоях, более удаленных от границы раздела гель — резервуар, при этом остается значительно меньше указанной величины. Вследствие наличия резкого макроскопического градиента химпотенциала и микрофазового разделения в поверхностном слое геля полимер перемещается перпендикулярно к поверхности, вследствие чего в поверхностном слое растет его концентрация. Этот процесс приводит к образованию на поверхности геля уплотненной полимерной корки подобно тому, как при формировании мембран [15]. Наличие мембранныподобной корки (иллюстрируемое рис. 6) проявляется, с одной стороны, в существенном замедлении массопереноса изопропанола внутрь и воды из геля, а с другой стороны — в уплотнении концентрационных профилей изопропанола внутри гелевого образца.

(рис. 2). Первый эффект приводит к тому, что D_m становится существенно меньшим D_n , а второй — к относительно равномерному росту концентрации изопропанола в гелях. Это в свою очередь вызывает формирование пористой структуры губчатого типа, аналогичной таковой для мембран, получаемых при обработке полимерного раствора парами осадителя.

Наблюдаемый на рис. 5 симбатный ход кривых концентрационных зависимостей D_n , D_k и D_0 свидетельствует о существенном различии мобильности молекул осадителя и растворителя в желатиновых гелях. Во всем исследованном интервале концентраций желатины ($2,5\% \leq c_{ж} \leq 20\%$) подвижность молекул изопропанола характеризуется суммой двух примерно равных по величине вкладов, соответствующих одночастичным и коллективным перемещениям молекул (отсутствует характерная для воды перекачка одночастичных диффузационных мод в коллективные). Наблюданная особенность может быть объяснена преимущественным расположением молекул изопропанола во внутреннем объеме пор геля. Увеличение концентрации желатины, сопровождаемое уменьшением межузельных расстояний, соответствующих размеру пор, приводит к уменьшению подвижности молекул осадителя лишь вследствие стерических ограничений, проявляющихся в постепенном симбатном уменьшении как одночастичного, так и коллективного вкладов в полный коэффициент самодиффузии молекул изопропанола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mehr A. H., Blanshard J. M. V.* // *Polymer*. 1982. V. 23. № 7. P. 1012.
2. *Мельниченко Ю. Б., Клепко В. В., Шилов В. В.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 769.
3. *Мельниченко Ю. Б., Булавин Л. А., Клепко В. В., Шилов В. В.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 732.
4. *Кузилин Ю. Е., Гомза Ю. П., Мельниченко Ю. Б., Шилов В. В.* // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 68. № 1. С. 145.
5. *Djabourov M., Leblond J., Papon P.* // *J. phys.* 1988. V. 49. № 2. P. 319.
6. *Borchard W., Bremer W., Keese A.* // *Colloid and Polymer Sci.* 1980. V. 258. № 5. P. 516.
7. *Reuther R., Luft B., Borchard W.* // *Colloid and Polymer Sci.* 1985. V. 263. № 7. P. 519.
8. *Mel'nicchenko Yu. B., Klepko V. V., Shilov V. V.* // *Polymer*. 1988. V. 29. № 6. P. 1010.
9. *Изелстрафф П.* // Рассеяние тепловых нейтронов. М., 1970. 453 с.
10. *Булавин Л. А., Василькевич А. А., Иванецкий П. Г., Мельниченко Ю. Б.* // Физика жидкого состояния. 1984. № 12. С. 103.
11. *Булавин Л. А., Василькевич А. А., Дорош А. К., Иванецкий П. Г.* // Укр. физ. журн. 1986. Т. 31. № 11. С. 1703.
12. *Оскотский В. С.* // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 4. С. 1082.
13. *Иванов Т. К.* // Журн. эксперим. и техн. физики. 1966. Т. 46. № 10. С. 1120.
14. *Tanaka T., Ishiwata S., Ishimoto C.* // *Phys. Rev. Letters*. 1977. V. 38. № 14. P. 771.
15. *Тимашев С. Ф.* Физикохимия мембранных процессов. М., 1988. 237 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
17.09.90

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

**Yu. B. Mel'nichenko, V. V. Klepko, V. V. Shilov,
V. B. Ivanitskii, L. A. Bulavin**

PRECIPITANT DIFFUSION IN THE POLYMER GEL

Summary

Diffusion of a precipitant (isopropanol) in water-soluble gelatin gels has been studied by transmission and quasielastic scattering of neutrons methods. The phase diagram of the gelatin — water — isopropanol triple system has been determined. The contact of isopropanol with a gel is shown to result in the formation on the gel surface of the dense membrane-like structure limiting essentially the precipitant mass-transfer. Unlike the solvent self-diffusion the contributions into the total coefficient of the precipitant self-diffusion corresponding to one-particle and collective displacements of its molecules change simbatly. The observed effect is related with the predominant disposition of precipitant molecules in the internal volume of gel pores (cooperative effects being characteristic for bound water disposed in the hydrate cell of polyelectrolyte gelatin macromolecules are absent).