

УДК 541(183.12+64)

© 1992 г. Т. В. Будтова, Н. Г. Бельникович, И. Э. Сулейменов,
С. Я. Френкель

**ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ
В ПРИСУТСТВИИ СИЛЬНОНАБУХАЮЩИХ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ**

Исследовано поведение сверхнабухающего гидрогеля на основе поликарилата натрия, подшитого аллиловым эфиром карбоксиметилцеллюлозы, в растворах солей одновалентных металлов. Обнаружен эффект концентрирования солевого раствора вне набухшего образца гидрогеля. Предложенное теоретическое обоснование полученных результатов позволяет интерпретировать явление на микроскопическом уровне.

Сверхнабухающие гели обладают комплексом уникальных физико-химических свойств, что обеспечивает широкий спектр возможностей их практического использования. Свойства гелей могут быть запрограммированы выбором основного полимера, образующего каркасную сетку, или жесткого кросс-агента, как низко-, так и высокомолекулярного [1–5]. Сфера наших интересов ограничена сверхнабухающими гидрогелями на основе поликарилата натрия, сшитых эфирами целлюлозы [6].

В работе изучено поведение таких гелей в растворах низкомолекулярных солей одновалентных металлов. Экспериментально было обнаружено явление концентрирования солевого раствора вокруг набухшего гидрогеля. Принципиальная возможность подобного рода эффектов отмечалась ранее [4], однако систематических исследований этого явления проведено не было. Кроме того, поведение гидрогеля в солевом растворе рассматривалось с формально-термодинамических позиций, что не дает возможности интерпретировать явление на микроскопическом уровне. Нами предложено теоретическое обоснование полученных результатов на микроскопическом уровне без использования априорных представлений о квазинейтральности среды. Именно эти априорные представления лежат в основе вывода общезвестных соотношений Доннана.

Объектом исследования был выбран гель на основе поликарилата натрия. В качестве кросс-агента использовали водорастворимую аллилкарбоксиметилцеллюлозу со степенью замещения по аллильным группам 0,40%. Гель использовали в высушенном измельченном состоянии. Размер частиц гидрогеля не превышал 63 мкм.

Измерение концентрации соли в растворе проводили на спектрофотометре «Спеккорд» в случае окрашенной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ или методом титрования для соли $Na_2S_2O_3$ (в качестве титра использовали 0,01 н. или 0,1 н. растворы моля).

Навеску сухого порошка гидрогеля доводили до степени набухания 300–600 дистиллированной водой¹, затем добавляли раствор низкомолекулярной соли, интенсивно перемешивали и оставляли на 30–40 мин. Исходную концентрацию соли рас-

¹ Выбор указанной степени набухания обусловлен, во-первых, достаточно большой сорбционной способностью при данной степени набухания и, во-вторых, высокой скоростью протекающих процессов и быстрым достижением равновесного состояния [7].

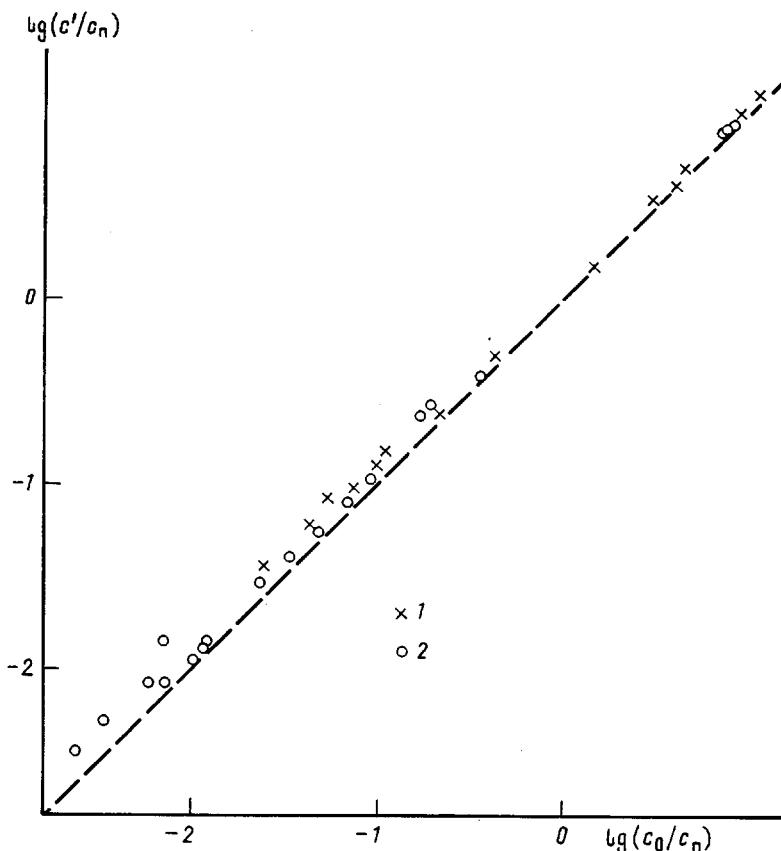


Рис. 1. Зависимость концентрации соли после взаимодействия с гидрогелем c'/c_n от исходной концентрации соли c_0/c_n для $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1) и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (2)

считывали на суммарный объем набухшего гидрогеля и добавленного раствора соли. После достижения равновесия измеряли объем, занимаемый частично сжавшимся гидрогелем. Затем отбирали несколько миллилитров раствора соли над гелем и определяли его концентрацию.

Результаты представлены на графиках зависимости концентрации соли (отнесенной к концентрации полимера c_n) после взаимодействия с гидрогелем c'/c_n от исходной концентрации соли c_0/c_n (рис. 1 для $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и для $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) в логарифмическом масштабе. Концентрации рассчитаны в г-экв/л. Пунктирной линией нанесена биссектриса, означающая отсутствие как сорбции, так и десорбции. Видно, что для исследуемых солей все точки лежат выше биссектрисы, т. е. концентрация соли в растворе после взаимодействия с гидрогелем увеличивается.

На рис. 2 приведены зависимости степени сжатия α гидрогеля ($\alpha = V'/V_0$, где V' — объем, занимаемый гидрогелем после взаимодействия с раствором низкомолекулярной соли, V_0 — объем равновесно набухшего в воде гидрогеля) от исходной концентрации соли. Как для растворов $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, так и для растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (рис. 2) начиная с $c_0 \sim 5 \cdot 10^{-4}$ г-экв/л зависимости $\alpha(c_0/c_n)$ выходят на насыщение, т. е. дальнейшее увеличение концентрации соли не приводит к уменьшению размеров образца гидрогеля. Полученное значение $\alpha_{\text{нас}} \sim 0,1$ коррелирует (при равновесной степени набухания гидрогеля в воде $\sim 10^3$) со значе-

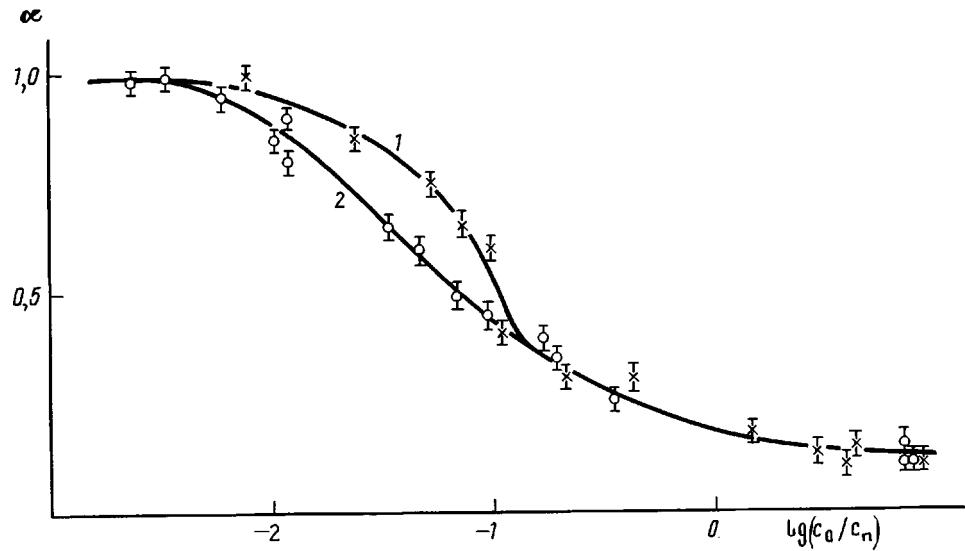


Рис. 2. Зависимость степени сжатия гидрогеля α от исходной концентрации соли c_0/c_n для $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1) и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (2)

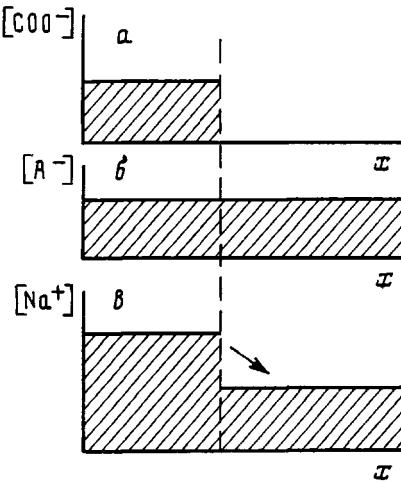


Рис. 3. Гипотетический вид распределения концентрации различных ионов в предположении равномерного распределения концентрации соли по всему объему. Пояснения в тексте

нием степени набухания незаряженной полиакриламидной сетки $\sim 10^2$ [5, 8].

Полученные результаты можно интерпретировать с помощью предлагаемой ниже линейной теории перераспределения концентрации низкомолекулярной соли в присутствии набухшего геля. Основным допущением является предположение о том, что объем геля остается неизменным. Однако результаты эксперимента показали, что такое предположение выполняется для несильного сжатия геля (объем изменяется в несколько раз), т. е. для широкого диапазона концентраций солей одновалентных металлов.

Для описания перераспределения концентрации соли используется

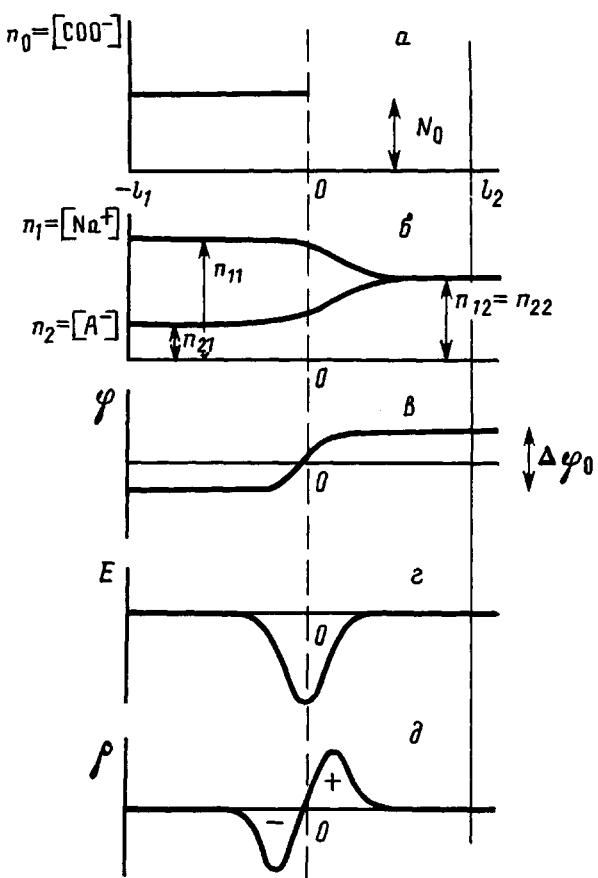


Рис. 4. Качественный вид профилей распределения концентрации ионов COO^- (а), ионов Na^+ и A^- (б), потенциала φ (в), электрического поля E (г) и заряда ρ (д), устанавливающихся в системе гель – раствор низкомолекулярной соли в состоянии равновесия

диффузионное приближение. При этом будем считать, что задача является однородной по координатам y и z , а гель одной своей стороной жестко связан с одной из границ рассматриваемого объема (рис. 3, а). Кратко остановимся сначала на качественной интерпретации описываемого явления. Для удобства пояснения сути явления предположим, что концентрация соли была распределена равномерно по всему объему. Следовательно, концентрация ионов A^- (через A^- обозначим ионы, определяющие концентрацию соли NaA в растворе) также распределена равномерно (рис. 3, б). Напротив, распределение концентрации ионов Na^+ , определяемое вкладами геля и соли, имеет вид «ступеньки» (рис. 3, в). Таким образом, возникает диффузионный поток ионов Na^+ , направленный из геля в раствор. Такой поток приводит к появлению на границе гель – раствор электрического двойного слоя. Появившееся поле вызывает поток ионов A^- из геля в раствор. Этот поток приводит к возрастанию концентрации соли в окружающем гель растворе. Нарастание этого потока прекратится, когда он окажется скомпенсированным встречным потоком ионов Na^+ . Это состояние иллюстрируется на рис. 4, на котором наряду с профилями распределения концентраций различных ионов приведены профили распределения потенциала, поля и электри-

ческого заряда, спонтанно возникающих в системе гель – раствор низкомолекулярной соли.

При сделанных предположениях *стационарная* задача полностью описывается системой трех дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} -D_1 \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} + qb_1 \frac{\partial}{\partial x} (En_1) &= 0 \\ -D_2 \frac{\partial^2 n_2}{\partial x^2} - qb_2 \frac{\partial}{\partial x} (En_2) &= 0 \\ \frac{\partial E}{\partial x} &= 4\pi q (n_1 - n_2 - n_0), \end{aligned} \quad (1)$$

где q – заряд электрона; n_0 , n_1 , n_2 – распределения концентраций ионов COO^- , Na^+ и A^- соответственно; $D_{1,2}$ и $b_{1,2}$ – коэффициенты диффузии и подвижности ионов Na^+ и A^- соответственно; E – электрическое поле. Ввиду значительной степени набухания гидрогеля коэффициенты диффузии и подвижности ионов как Na^+ , так и A^- вне и внутри геля будем считать совпадающими.

Для стационарного состояния и в отсутствие внешних источников диффузионное приближение дает бульмановское распределение концентраций

$$\begin{aligned} n_1 &= N_1 e^{-\psi/T} \\ n_2 &= N_2 e^{\psi/T} \end{aligned} \quad (2)$$

(ψ – потенциал электрического поля E). Поскольку ионы COO^- жестко связаны с решеткой геля, соответствующее распределение концентраций имеет вид $n_0 = N_0 \theta(-x)$, где $\theta(-x)$ – функция Хэвисайда. Начало отсчета вдоль оси x выбрано на границе гель – раствор.

Концентрация N_0 определяется числом групп COO^- в гидрогеле и его объемом в набухшем состоянии, т. е. в используемом приближении является заданной. Величины N_1 и N_2 – концентрации подвижных ионов Na^+ и A^- – следует определить из условий нормировки на полное число ионов каждого сорта в системе, которое, очевидно, определяется исходными концентрациями Na^+ и A^- . Если гель занимает участок от $-l_1$ до 0 (рис. 4, а), раствор соли – от 0 до l_2 , то условия нормировки имеют вид

$$\begin{aligned} n_{11}l_1 + n_{12}l_2 &= n_{00}(l_1 + l_2) + N_0 l_1 \\ n_{21}l_1 + n_{22}l_2 &= n_{00}(l_1 + l_2), \end{aligned} \quad (3)$$

где n_{00} – исходная концентрация соли; n_{11} , n_{12} , n_{21} , n_{22} – предельные значения распределений концентраций n_1 и n_2 на $-\infty$ и $+\infty$ соответственно. Интегральные условия нормировки заменены алгебраическими, поскольку толщина двойного слоя имеет порядок дебаевского радиуса и пренебрежимо мала по сравнению с размерами всей системы. Предельные значения распределений концентраций можно получить, осуществив формальный переход к бесконечности: $n_{11} = \lim_{x \rightarrow -\infty} n_1$, $n_{12} = \lim_{x \rightarrow +\infty} n_1$, $n_{21} = \lim_{x \rightarrow -\infty} n_2$, $n_{22} = \lim_{x \rightarrow +\infty} n_2$. Как видно из рис. 4, величина n_{22}/n_{21} является мерой относительного увеличения концентрации низкомолекулярной соли в растворе, окружающем гель (отношение Доннана).

Подставляя соотношения (2) в уравнение Пуассона, получим единственное нелинейное дифференциальное уравнение для распределения по-

тенциала в системе

$$-\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = 4\pi q (N_1 e^{-q\Phi/T} - N_2 e^{q\Phi/T} - N_0 \theta(-x)) \quad (4)$$

Границным условием является условие спада до нуля поля (т. е. $\partial\Phi/\partial x \rightarrow 0$) при удалении от границы гель – раствор.

Поскольку относительное увеличение концентрации соли в растворе невелико, $e^{q\Delta\Phi/T} \gg 1$ ($\Delta\Phi$ – полный перепад потенциала, рис. 4, б), уравнение (4) можно линеаризовать и, введя соответствующие обозначения, записать результат для областей 1 ($-l_1 < x < 0$) и 2 ($0 < x < l_2$)

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{1}{d^2} \Phi - \frac{B_{1,2}}{d^2}, \quad (5)$$

где $d^2 = T/(4\pi q^2(N_1 + N_2))$; $B_1 = 4\pi q d^2 (N_1 - N_2 - N_0)$; $B_2 = 4\pi q d^2 (N_1 - N_2)$. Решениями уравнений (5) являются функции

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= 4\pi q d^2 (N_1 - N_2 - N_0) + 2\pi q d^2 N_0 e^{x/d} \\ \Phi_2 &= 4\pi q d^2 (N_1 - N_2) - 2\pi q N_0 d^2 e^{-x/d} \end{aligned} \quad (6)$$

В рассматриваемой задаче основной интерес представляют не сами распределения концентраций n_1 и n_2 , а их предельные значения. Поэтому, подставляя формулы (6) в выражение для больцмановского распределения концентраций (2), разлагая $e^{\Phi/T}$ в ряд по степеням Φ и ограничиваясь первыми двумя слагаемыми, можно, перейдя к пределу $x \rightarrow \pm\infty$, получить следующие соотношения для предельных значений концентраций:

$$\begin{aligned} n_{11} &= \frac{2N_1^2}{N_1 + N_2} \\ n_{12} &= \frac{2N_1 N_2}{N_1 + N_2} = n_{22} \\ n_{21} &= \frac{2N_2^2}{N_1 + N_2} \end{aligned} \quad (7)$$

При выводе соотношения (7) использовали условие $\Phi(0)=0$, благодаря выполнению которого константы N_1 и N_2 имеют смысл концентраций соответствующих ионов в начале координат. Выполнение этого условия эквивалентно равенству $N_1 - N_2 = N_0/2$, которое в свою очередь можно получить из условий нормировки.

Как и следовало ожидать, из равенства (7) следует выполнение условий квазинейтральности растворов как вне геля ($n_{12} = n_{22}$), так и внутри образца ($n_{11} - n_{21} = 2(N_1 - N_2) = N_0$).

Выполнив ряд алгебраических преобразований, можно получить соотношение для концентрации низкомолекулярной соли вне геля, выраженное через известные исходные параметры

$$n_{12} = \frac{(2n_{00} + N_0 p)(p-1) + p \sqrt{(2n_{00} + N_0 p)^2 - N_0^2 (2p-1)}}{2(2p-1)}, \quad (8)$$

где $p = \frac{l_1}{l_1 + l_2}$ – относительный объем, занимаемый гелем в резервуаре.

Отметим, что решение имеет особенность при $p=1/2$. Подробное рассмотрение этой особенности и позволило выбрать в формуле (8) знак

перед квадратным корнем. Разлагая выражение (8) в ряд по малому параметру $(2p-1)$, получим

$$n_{12}(p=1/2) \sim n_{00} \left(1 + \frac{N_0}{2(2n_{00} + N_0 p)} \right) \quad (9)$$

Видно, что происходит именно увеличение концентрации соли в окружающем гидрогель растворе.

Далее, с учетом адекватного выполнения предельных переходов к величинам $n_{ij}|_{i,j=1,2}$, полученные соотношения (8) – (9) находятся в соответствии с теорией Доннана, поскольку выполнение условий квазивейтральности действительно следует из рассматриваемой модели. Отличительной особенностью предложенной микроскопической модели является то, что ее возможно распространить на системы, в которых локальное выполнение условий квазивейтральности является спорным. Таковыми системами могут быть, в частности, гидрогели с существенно неоднородным распределением ионогенных групп.

Более детальное исследование выражения (8) показывает, что и для любых p имеет место $n_{12} > n_{00}$, что находится в убедительном качественном согласии с экспериментальными результатами. Однако величина $q\Delta\phi$ в области низких концентраций может существенно превышать T , вследствие этого линейное приближение неприменимо для количественного описания рассматриваемого явления, и необходимо построение адекватной нелинейной теории.

Авторы выражают благодарность Н. Н. Сударевой за помощь в проведении спектрофотометрических экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ohmine I., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 11. P. 5725.
2. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Литманович Е. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 6. С. 1408.
3. Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р., Василевская В. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 288. № 2. С. 392.
4. Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.
5. Дубровский С. А., Афанасьева М. В., Рыжкин М. А., Казанский К. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 321.
6. Буянов А. Л., Ревельская Л. Г., Петрапавловский Г. А. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 8. С. 1854.
7. Будгова Т. В., Бельникович И. Г., Буянов А. Л., Ревельская Л. Г., Петрапавловский Г. А., Френкель С. Ф. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах», Л., 1990. С. 102.
8. Ricka J., Tanaka T. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2916.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
10.06.91

T. V. Budtova, N. G. Bel'nikovich, I. E. Suleimenov,
S. Ya. Frenkel¹

REDISTRIBUTION OF THE LOW-MOLECULAR METALS SALTS CONCENTRATION IN THE PRESENCE OF STRONGLY SWELLED POLYELECTROLYTE HYDROGELS

Summary

Behaviour of the superswelled hydrogel on the base of sodium polyacrylate cross-linked with carboxymethylcellulose allyl ester in solutions of salts of univalent metals has been studied. The effect of concentration of a salt solution outside the swelled hydrogel sample is observed. The proposed theoretical grounding of obtained results permits to interpret the phenomenon on the microscopic level.