

УДК 541(64 + 182.644); 532.77

О НАБУХАНИИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ В РАСТВОРАХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1993 г. В. Будтова, И. Э. Сулайменов, С. Я. Френкель

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 22.04.92 г.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию взаимодействия полиэлектролитного гидрогеля на основе полиакриловой кислоты, сшитой высокомолекулярным кросс-агентом, с растворами полимеров различной степени заряженности. Интерпретация наблюдающихся явлений дана с точки зрения свойств поверхностного слоя на границе гидрогель–раствор.

Сильнонабухающие полиэлектролитные гидрогели представляют собой систему, легко реагирующую на изменения внешних условий. Достаточно подробно изучено поведение таких гидрогелей в растворах низкомолекулярных солей [1, 2], в частности способность гидрогелей осуществлять перераспределение их концентраций [3]. Не менее широкие возможности открываются и при изучении взаимодействия гидрогелей с растворами линейных полимеров. Как было показано в цикле работ В.А. Кабанова с сотр. (на примере воздействия гидрогелей с противоположно заряженными макромолекулами), характер подобного взаимодействия в основном определяется комплексообразованием между сшитыми и линейными молекулами [4]. Далеко не так полно изучены, однако, случаи взаимодействия полиэлектролитных гидрогелей с растворами незаряженных макромолекул. Известны теоретические результаты [5, 6] по описанию такого рода систем.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию взаимодействия полиэлектролитного гидрогеля с растворами полимеров различной заряженности и интерпретации наблюдающихся явлений с точки зрения свойств поверхностного слоя на границе гидрогель–раствор [3].

Экспериментальные результаты, приведенные в работе [4], со всей убедительностью свидетельствуют о том, что в результате взаимодействия вещества гидрогеля с раствором комплементарного ему линейного полимера может образовываться пространственно неоднородный объект: свойства поверхностных слоев, в которых главным образом сосредоточен образовавшийся интерполимерный комплекс (ИПК), резко

отличаются от свойств основного объема образца. Объекты такого рода существенно отличаются от случая, рассмотренного в работах [5, 6], где распределение линейного полимера внутри гидрогеля изначально предполагается однородным (в работах [5, 6] рассмотрены набухание и коллапс сеток в растворе незаряженного полимера). Несколько перефразируя интерпретацию явления сжатия полиакрилатного гидрогеля в растворе полиэтиленимина (ПЭИ) [4], можно сказать, что на поверхности образца образовался интерполимерный слой, обдененный ионогенными группами. Это привело к сжатию внешней оболочки образца. Равновесная степень набухания устанавливается из условий равенства сил сжатия внешней оболочки и растяжения внутренней области. При этом, вообще говоря, следует принимать во внимание наличие осмотических сил, связанных с разностью концентраций линейного полимера вне и внутри гидрогеля.

Для теоретического описания полимерных сеток с неоднородным распределением заряда подход, развиваемый в работах А. Хохлова и Т. Танаки [1, 2, 5, 6], сталкивается с серьезными математическими трудностями. Для таких случаев целесообразно использовать микроскопическое описание [3], учитывающее реальное распределение сеточного заряда. С этой точки зрения степень набухания гидрогеля во многом определяется электростатическими свойствами поверхностного слоя на границе гидрогель–раствор. Следовательно, свойства поверхности гидрогеля, в частности степень ее заряженности, способны самым существенным образом влиять на свойства образца в целом. Можно предположить, что при образовании на поверхности образца ин-

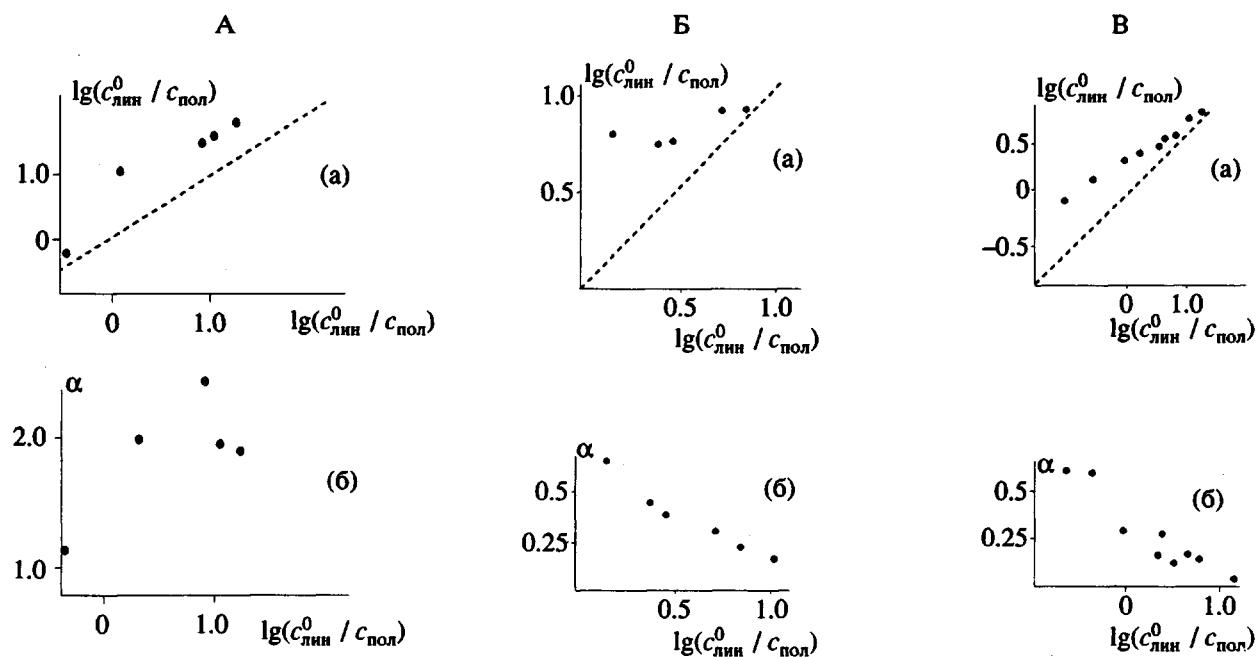


Рис. 1. Зависимость приведенной концентрации растворов ПВС (A) и ПАК (Б, В) после взаимодействия с гидрогелем $\lg(c'_\text{лин} / c_\text{пол})$ (a) и степени сжатия образца гидрогеля α (б) от исходной приведенной концентрации растворов указанных полимеров $\lg(c^0_\text{лин} / c_\text{пол})$. Значения концентраций для приведенных координат рассчитаны в г-экв/л. В эксперименте концентрации варьировали в диапазонах: $0.05 \text{ мас. \%} < c_\text{пол} < 0.1\%$ и $0.01\% < c^0_\text{лин} < 1.0\%$. Пунктиром обозначена кривая отсутствия как сорбции, так и десорбции. Молекулярная масса ПВС – 10^5 (A), ПАК – 10^5 (Б) и 10^6 (В).

терполимерного комплекса разной степени заряженности следует ожидать различного поведения всей системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали взаимодействие сильнонабухающего гидрогеля на основе полиакриловой кислоты (ПАК), сшитой аллилкарбоксиметилцеллюлозой (степень полимеризации 400, степень замещения 0,40) [7] со следующими растворами полимеров: ПЭИ ($M = 6 \times 10^4$), линейной ПАК ($M = 10^5, 10^6$), ПВС ($M = 10^5$). Выбор указанных компонентов определяется следующими соображениями. Реакция между сшитой ПАК и ПЭИ приводит к образованию комплексов за счет солевых связей, в результате чего резко уменьшается число ионогенных групп в поверхностном слое гидрогеля. Случай взаимодействия вещества гидрогеля с ПВС является в этом смысле “максимально противоположным” предыдущему; поскольку реакцию с увеличением числа ионогенных групп в поверхностном слое подобрать затруднительно, остается надеяться на увеличение плотности заряда за счет комплексо-

образования при сохранении общего числа зарядов. Такому требованию как раз и отвечает взаимодействие сшитой ПАК с ПВС. Действительно, как показано в работе [8], комплексообразование в смеси водных растворов ПАК–ПВС протекает за счет водородных связей между непродиссоциировавшими группами COOH и гидроксильными группами ПВС. Случай системы гидрогель–ПАК допустимо рассматривать как промежуточный, так как о факте комплексообразования говорить не приходится. Сопоставление зависимостей для двух значений молекулярной массы ПАК позволяет ориентировочно судить о “проницаемости” гидрогеля для макромолекул ПАК.

В эксперименте определяли величину степени набухания гидрогеля и концентрацию линейного полимера в окружающем гидрогель растворе в зависимости от концентрации исходного раствора полимера, пересчитанной на суммарный объем системы гидрогель–раствор. Это позволяет судить о перераспределении концентраций, протекающем вследствие мембранных свойств поверхности гидрогеля [3] по сравнению с гипотетическим равномерным распределением концентрации по всему объему системы

гидрогель–раствор. Этот гипотетический вариант соответствует нанесенной на части (а) рис. 1 пунктирной линии $c' = c_0$ ($c'_{\text{лин}}$ – концентрация окружающего образец сшитой ПАК раствора линейного полимера после взаимодействия с гидрогелем в состоянии равновесия, $c^0_{\text{лин}}$ – концентрация исходного раствора линейного полимера, $c_{\text{пол}}$ – концентрация ионогенных групп в гидрогеле). Случай $c'_{\text{лин}} > c^0_{\text{лин}}$ имеет место, например, в растворах солей щелочных металлов, когда не происходит связывания ионов металла веществом гидрогеля. При этом увеличение концентрации по сравнению с равномерным распределением протекает в соответствии с Доннановским механизмом. Напротив, выполнение условия $c'_{\text{лин}} < c^0_{\text{лин}}$ свидетельствует о том, что идет активная сорбция молекул растворенного вещества гидрогеля (например, сорбция ионов поливалентных металлов [9]).

Степень набухания гидрогеля α определяли как отношение массы образца после взаимодействия с раствором полимера p к массе равновесно набухшего в воде гидрогеля $p^0: \alpha = p/p^0$. Концентрация растворов полимеров в окружающем гидрогель растворе определяли вискозиметрически по полученной предварительно градуировочной зависимости относительной вязкости от концентрации полимера.

Исследование системы гидрогель–водный раствор ПЭИ не дало принципиально новых результатов по сравнению с содержащимися в работе [4]. Этого и следовало ожидать, поскольку используемый гидрогель отличается от использованного в работе [4] только переходом к высокомолекулярному сивающему агенту, что не влияет на химизм комплексообразования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений при различных исходных значениях концентраций ПВС приведены на рис. 1А. Видно, что наряду с увеличением веса (и объема) образца по отношению к исходному состоянию (т.е. гидрогель дополнительно набухает в растворе ПВС), происходит увеличение концентрации раствора ПВС в окружающем образец растворе по сравнению с его равномерным распределением в системе. Видно, что в этом случае система обладает противоположными свойствами по отношению к предыдущему: в случае с

ПЭИ как объект гидрогеля, так и концентрация окружающего его раствора полимера падает, а в случае с ПВС указанные характеристики растут.

Система гидрогель–водный раствор ПАК обладает промежуточными свойствами (рис. 1Б, 1В). Видно, что наблюдается рост концентрации по сравнению с равномерным распределением, а точнее, обогащение раствора полимера и уменьшение веса образца по отношению к исходной величине. Изменение молекулярной массы ПАК на порядок (рис. 1Б, для $M = 10^5$ и рис. 1В для $M = 10^6$) на результаты существенно не влияет.

Попытаемся провести аналогию с поведением гидрогеля в растворах низкомолекулярных солей. Можно сказать, что поведение гидрогеля в растворе ПЭИ аналогично его поведению в растворах солей поливалентных металлов: в определенный момент происходит резкий коллапс образца с уменьшением концентрации окружающего гидрогель раствора [9]; ионы поливалентных металлов образуют нерастворимые соли с поликарболовой кислотой, а ПЭИ образует с ПАК водонерастворимый комплекс. Поведение гидрогеля в растворе ПАК можно уподобить поведению геля в растворах одновалентных солей: наблюдается перераспределение концентрации в сторону обогащения окружающего образец раствора при сравнительно плавном сжатии образца; при взаимодействии ПАК со щелочными одновалентными металлами не образуется водонерастворимых соединений, равно как и не образуется комплекса ПАК–ПАК. Поведение гидрогеля в растворе ПВС такого аналога не имеет.

Безусловно, строгое теоретическое описание, как и детальное экспериментальное исследование взаимодействий гидрогелей с растворами линейных полимеров, представляется делом будущего. Однако уже сейчас можно привести ряд соображений, показывающих, что наблюдавшаяся при таком взаимодействии эффекты находятся в согласии как с описанной в работе [8] структурой ИПК, так и с предложенным в работе [3] микроскопическим подходом, в котором в явном виде учитывается распределение зарядов в системе гидрогель–раствор.

Как уже отмечено, равновесная степень набухания образца полиэлектролитного гидрогеля определяется главным образом балансом упругих сил сжатия полимерной сетки и электростатических сил растяжения. При этом природа первых сил носит существенно объемный характер, а вторые силы связаны в значительной степени с поверхностными эффектами, которые определяются свойствами и структурой двойного электрического слоя, спонтанно возникающего на границе гидрогель–раствор. Из отмеченного следует, что баланс сил сжатия и растяжения может

быть нарушен за счет изменения одних только свойств поверхностного слоя образца. Соответственно при изменении свойств поверхностного слоя может в принципе наблюдаться как увеличение, так и уменьшение степени набухания. Как следует из анализа свойств гидрогеля с неоднородным распределением сеточного заряда, случай дополнительного набухания может реализовываться при возрастании плотности зарядов в приповерхностном слое, а обратный случай – при ее уменьшении. Сопоставляя эти результаты со структурными исследованиями работы [4], можно отметить следующее: уменьшение плотности заряда в поверхностном слое, обусловленное реакцией комплексообразования ПАК–ПЭИ, частично подавляет силы растяжения, что и выражается в уменьшении объема образца. Эта же реакция может приводить и к уменьшению содержания ПЭИ в окружающем гидрогель растворе по сравнению с исходной.

Напротив, комплексообразование ПАК–ПВС в принципе не связано с уменьшением числа зарядов. Предполагая, по аналогии с результатами структурных исследований работы [4], что комплексообразование протекает только в поверхностном слое, можно отметить следующее. Хотя полное число зарядов сохраняется (вообще говоря, приближенно), увеличение степени “связанности” структуры (т.е. появление новых химических связей при комплексообразовании) приповерхностного слоя должно вызывать рост величины сил растяжения и увеличение объема образца. Действительно, баланс сил сжатия и растяжения для тонкого объекта может реализовываться существенно другим образом, нежели для объемного. Соответственно более энергетически выгодное состояние поверхностного слоя образца, в котором идет комплексообразование, может достигаться при увеличении площади поверхности этого слоя и одновременном уменьшении его объема. Далее, если молекулы ПВС расходуются главным образом на комплексообразование в поверхностном слое, вполне объяснимым является перераспределение концентрации ПВС в сторону обогащения окружающего раствора (по сравнению со случаем равномерного распределения). А именно, объем геля увеличивается и молекулы ПВС сосредоточиваются в меньшем объеме раствора – концентрация ПВС возрастает.

С этой точки зрения поведение геля в растворе ПАК уподобляется его поведению в солях щелочных металлов: описание уменьшения объема гидрогеля, равно как и перераспределение концентрации в сторону ее увеличения по ПАК (по сравнению с равномерным распределением), может быть сведено к осмотическим

эффектам, иначе говоря, к интерпретации явлений на микроскопическом уровне с учетом свойств поверхностного двойного слоя.

Следует подчеркнуть, что осмотические эффекты, связанные с диссоциирующими веществами, автоматически учитываются при рассмотрении потоков заряженных частиц, приводящих к появлению двойного слоя. Напротив, осмотические эффекты, обусловленные неионогенными веществами, следует учитывать дополнительно. Однако существование таких эффектов не влияет на направленность действия сил, связанных с изменением характеристик двойного электрического слоя.

Таким образом, имеет место несомненная корреляция между изменением заряженности поверхностного слоя гидрогеля в результате комплексообразования, с одной стороны, и степенью набухания гидрогеля наряду с мембранными свойствами его поверхности, с другой. При теоретической интерпретации таких явлений целесообразно учитывать изменение свойств двойного электрического слоя на границе гидрогель–рассвратор.

Подобного рода исследования являются актуальными не только в плане регулирования осмопрочных свойств гидрогеля (осмометрия), но и в плане разработки экологических, гидрометаллургических и горнообогатительных технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ohmine I., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 5725.
2. Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.
3. Budtova T.V., Belnikevich N.G., Buyanov A.L., Revelskaya L.G., Petropavlovsky G.A., Frenkel S.Ya. // Int. Conf. "Networks-91". Moscow, 1991. Р. 42.
4. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Литманович Е.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 6. С. 1408.
5. Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 885.
6. Vasilevskaya V.V. // Int. School-Seminar "Modern problems of Physical Chemistry of Macromolecules". Puschino, 1991. Р. 171.
7. Буянов А.Л., Ревельская Л.Г., Петровавловский Г.А. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 8. С. 1854.
8. Бельникович Н.Г., Будтова Т.В., Иванова Н.П., Панарин Е.Ф., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1691.
9. Будтова Т.В., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 11. С. 856.

On the Swelling of Polyelectrolyte Hydrogels in Solutions of Linear Polymers

T. V. Budtova, I. E. Suleimenov, and S. Ya. Frenkel^{*}

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi Prospekt 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – This paper reports the results of experimental investigation of the interaction of a polyelectrolyte hydrogel, based on polyacrylic acid cross-linked with a high-molecular-mass cross-linking agent, with solutions of polymers having different charge density. The effects observed are interpreted in terms of the properties of a surface layer at the hydrogel-solution interface.