

УДК 541.64:539.2

ЭЛЕКТРОУПРАВЛЯЕМАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ НА ОСНОВЕ КООПЕРАТИВНОЙ АГРЕГАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ (обзор)

© 1994 г. Ё. Осада, Г. Окудзаки, Дж. П. Гонг, Т. Нитта

Отдел биологических наук, Университет Хоккайдо

Саппоро 060, Япония

Поступила в редакцию 28.09.93 г.

Статья представляет собой обзор результатов исследований, касающихся контракции в постоянном электрическом поле гидрогелей сетчатых полиэлектролитов и использования этого явления для создания подвижных хемомеханических систем, работающих на основе электростимулированной кооперативной ассоциации ПАВ с макромолекулами сетки геля. Контракция геля в постоянном электрическом поле рассматривается как результат электроосмоса воды. Приведены уравнения, связывающие скорость потока воды с молекулярными параметрами геля, электролита и с напряженностью электрического поля. Рассмотрены возможности применения хемомеханической контракции гелей для создания мембран с электроактивируемым "химическим клапаном"; регулирование диаметра пор в таких гелях электрическим полем позволяет создавать высокоселективные мембранны и устройства для дозирования физиологически активных средств. Особое внимание уделено закономерностям взаимодействия катионных ПАВ (алкилпиридинийхлоридов) с гелями на основе полианионного полимера (поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфокислоты) и использованию таких взаимодействий для создания электростимулируемых подвижных хемомеханических систем, в частности червеобразного мускула ("тусеницы"). Рассмотрены влияние длины алкильного радикала ПАВ и ионной силы на кинетику связывания ПАВ гелем и контракцию геля, а также относительная роль электростатических и гидрофобных взаимодействий в этих процессах. Связывание ПАВ-гель описано в рамках теории кооперативных взаимодействий. Для ряда систем ПАВ-гель приведены значения термодинамических констант устойчивости комплексов, инициирования комплексообразования и параметра кооперативности. Сделана попытка выразить скорость контракции геля через константу устойчивости комплекса ПАВ-гель и коэффициент диффузии ПАВ в геле. Обсуждены некоторые аспекты будущих исследований в области создания "мягких и гибких" силовых приводов на основе полимерных гелей.

ВВЕДЕНИЕ

Все живые организмы обладают "молекулярными машинами", которые превращают химическую энергию в разного рода механическую энергию, обусловливая тем самым способность организмов двигаться. Эффективность этих систем необычайно высока, они выполняют работу бесшумно и не устают. Поэтому возникает необходимость в становлении нового направления фундаментальной науки и технологии, связанное с созданием "молекулярных машин" или "молекулярных мускульных систем"; исследования в этом направлении должны помочь в разработке нового типа силовых приводов, которые переводят химическую энергию в механическую более желаемым образом, чем современные электромагнитные, гидравлические и механические силовые приводы.

Для этой цели полезно рассмотреть, как это делают живые организмы и что совершенно отличается от механических систем, созданных человеком. Ниже приведены некоторые примеры из биологии.

Бактериальная клетка плавает в воде, вращая жгутиками, которые состоят из ансамбля белковых единиц (флагеллум). По современным представлениям, подвижность обусловлена тем, что имеющий форму стержня жгутик управляет потоком протонов в соответствии с электрохимическим потенциалом клеточной мембраны. Бактериальные клетки имеют с внутренней стороны отрицательный электрохимический потенциал -200 мВ или $8 kT$ (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура), и использующий этот потенциал мотор вращается, поглощая протоны. Наблюдали, что приложение такого слабого потенциала как 25 мВ , что почти сопоставимо с величиной флуктуации энергии, может индуцировать подвижность. Иными словами, бактерия для движения может использовать энергию не выше уровня шумов.

Теплолюбивые животные являются насыщенными водой мягкотельными гидростатическими созданиями и способны выполнять жизненные функции без использования жестких структур. Эхинодерма имеет стягивающую соединитель-

ную, коллагеновую ткань, механические свойства которой могут быстро изменяться под контролем нервов. Например, морские огурцы, если до них дотронуться, напрягают тело, становясь жесткими и недеформируемыми. Если продолжать их трогать, то это приводит к "плавлению", которое объясняет как аутоматический ответ: оболочка тела становится совершенно мягкой, превращаясь в вязкую аморфную массу, что затрудняет плотный захват другими животными. Изменение механических свойств тела этих огурцов можно наблюдать как ответ на механическое, электрическое, оптическое либо химическое стимулирование.

Описанные изменения механических свойств тканей рассматривают как результат изменения вязкости внеклеточных веществ ткани. Вязкость ткани чрезвычайно чувствительна к концентрации катионов в окружающем растворе, особенно ионов кальция, натрия и водорода. Поэтому изменение механических свойств ассоциируется с обратимым хелатированием (т.е. образованием мостиковых связей).

Приведенный пример подтверждает, как важно понимание принципа и механизма биологической подвижности на молекулярном уровне для построения "биомиметических" механических систем.

Биологические материалы обычно состоят из мягких и влажных материалов. Напротив, большинство технических материалов, таких как металлы, керамика и пластики, тверды и не содержат влаги, и мы избегаем пользоваться мягкими материалами, за исключением эластомеров (однако они также не содержат влаги). Приведенные примеры показывают, что "мягкие и влажные" материалы важны не только как биологические материалы для конструирования тела живого организма, но и для моделирования функций таких биологических материалов. Однако использование мягких и влажных материалов затруднительно, поскольку они обычно непрочны и подвержены большим и нелинейным деформациям. Количество оценить такие деформации обычно нелегко. Вдобавок материалы нестабильны и портятся при высушивании. В связи с этим возникает проблема, каким образом создать подвижный механизм, используя мягкие и влажные материалы, или как сделать возможным, чтобы мягкий материал мог изменять форму либо генерировать растягивающие напряжения с тем, чтобы он мог двигаться без использования жестких структур.

Надо сказать, что подходящие материалы, удовлетворяющие указанным требованиям, существуют. Они мягки и влажны, в то же время они выглядят как твердые материалы, но подвержены большим деформациям. Это полимерные гели.

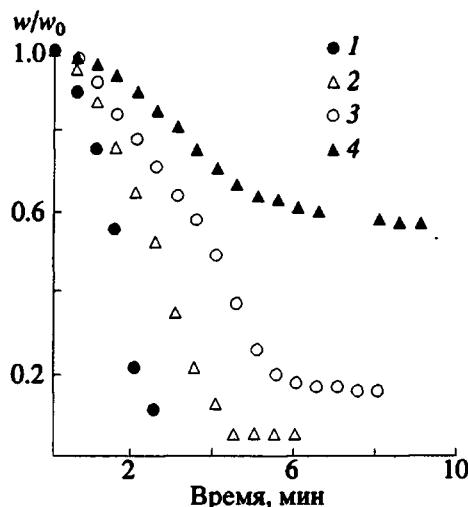


Рис. 1. Изменение массы геля во времени. Электрическое поле 10 В/см, гель на основе ПАМПСК, степень сшивания 1 (1), 2 (2), 4 (3) и 8% (4).

В настоящее время много внимания уделяют полимерным гелям, обнаруживающим способность изменять свой объем под воздействием изменений в окружающей среде [1]. Например, объем ионизированного геля способен скачкообразно изменяться при варировании состава растворителя (фазовый переход) [2], что послужило предметом широких теоретических и экспериментальных исследований.

Фазовый переход в геле может быть индуцирован не только изменением состава растворителя, но и изменением pH среды, концентрации соли [3], температуры, а также при наложении электрического поля [4]. Теория, объясняющая кинетику набухания полимерного гидрогеля, была предложена в работе [5].

Благодаря этим уникальным свойствам гель можно использовать в качестве устройства, преображающего химическую энергию в механическую работу. Уже в 1948 г. Кун [6], Брейтенбах [7] и Качальский [8] отмечали, что набухшие в воде трехмерные макромолекулы могут превращать химическую энергию непосредственно в механическую работу в изотермических условиях.

Осада рассмотрел химические и физические принципы контроля набухания гидрогелей. В дополнение к модуляции электростатических сил набухания были приведены и объяснены другие механизмы набухания, в том числе механизмы, связанные с реакциями окисления–восстановления с участием компонентов геля, химической активацией фазовых переходов, хелатированием и молекулярной ассоциацией растворенных веществ с матрицей геля, влиянием температуры и электрического стимулирования [9].

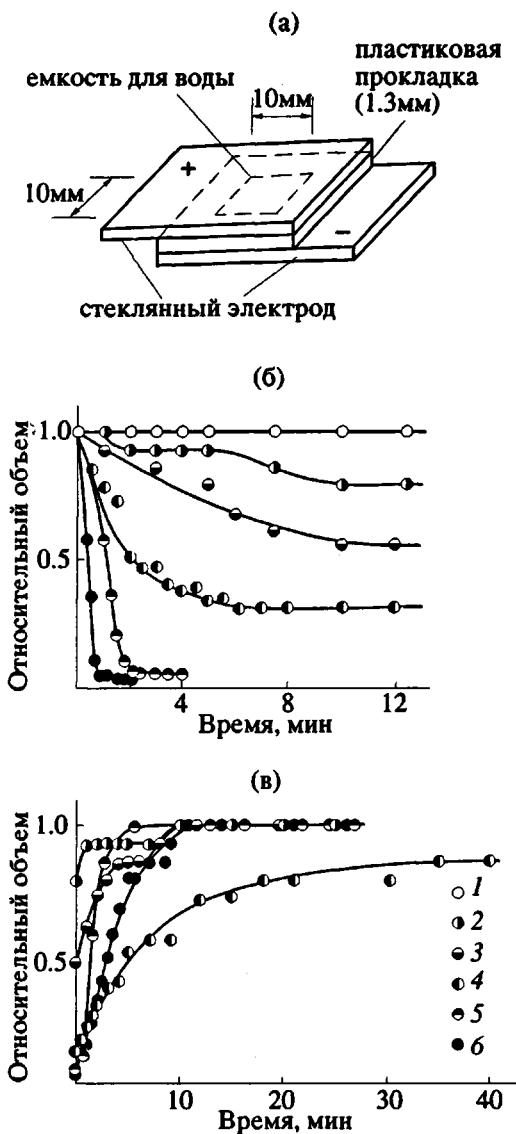


Рис. 2. Конфигурация ячейки, использованной для исследования контракции и набухания микрочастиц (а) и соответственно зависимости контракции и набухания микрочастиц диаметром 180 мкм (б, в). Электрическое поле 18.5 (1), 23.1 (2), 27.7 (3), 32.3 (4), 36.9 (5) и 46.2 В/см (6).

Модуляция сил набухания в гелях с помощью химического и физического стимулирования сделала возможным динамический контроль за гидратацией геля, следовательно, и определение эффективной диффузионной способности и проницаемости растворенных веществ.

Система депонирования лекарственных средств, селективно-проницаемые мембранны и селективная экстракция – вот примеры применения стимулочувствительных полимерных гелей. Это послужило причиной более активных исследований (в частности, в Японии) полимерных гелей, способных к подвижности и изменению объ-

ема и разработки различных устройств, использующих эти свойства.

Настоящая работа содержит сведения о новейших данных, полученных при изучении стимулочувствительных полимерных гелей. Особенное внимание уделено хемомеханическим полимерным гелям, способным продуцировать механическую энергию в ответ на химическое и физическое стимулирование.

Поскольку одним из авторов работы уже опубликован обзор [10] на эту тему, здесь нет нужды повторно в деталях описывать хемомеханические системы. Вместо этого авторы более подробно останавливаются на прогрессе в области ответа полимерных гелей на электрохимическое и электрокинетическое воздействие; именно это служило предметом пристального внимания авторов в последние годы.

ЭЛЕКТРОУПРАВЛЯЕМАЯ ХЕМОМЕХАНИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

В работе [11] была продемонстрирована электроиндуцированная контракция полиэлектролитных гелей с выделением из них воды и способ реализации индуцированного химическими реакциями электрокинетического механизма. Например, набухший в воде гель сшитой полиметакриловой кислоты, помещенный между двумя электродами, способен к контракции на воздухе с одновременным выделением жидкости – воды (рис. 1). Показано, что электрическое поле индуцирует миграцию гидратированных микроионов в гель, тем самым транспортируя воду к электроду. В результате гидратированный полиэлектролитный гель способен сокращаться и изгибаться в электрическом поле; этот эффект был использован для демонстрации различных хемомеханических устройств функционирующих как модель гелеобразного привода [1, 10, 11].

Недавно было обнаружено обратимое сокращение частиц диаметром 150 - 300 мкм из сшитой натриевой соли поликарболовой кислоты приложении постоянного электрического поля [12]. Это сокращение оказалось настолько быстрым, что 96%-ное сокращение объема достигалось за 50 с после приложения электрического поля 46 В/см (сила тока 0.3 мА) (рис. 2). При этом скорость изменения объема пропорциональна силе тока и квадрату размера частицы. С помощью наблюдений за поведением частиц при контракции и измерений pH эта контракция была объяснена в терминах транспорта противо(микро)ионов в электрическом поле (электрокинетический эффект).

В работах [12 - 14] приведены ряд экспериментальных фактов в подтверждение интерпретации, опирающейся на утверждение, что такое электромеханическое поведение связано с электрохимическим эффектом, сопровождающимся транс-

портом воды. К этим фактам можно отнести следующие: 1) абсолютное отсутствие контракции для нейтральных (незаряженных) гелей; 2) набухание вблизи катода и контракция вблизи анода, если гель заряжен отрицательно, и наоборот, если он заряжен положительно; 3) прямая связь скорости контракции с количеством проходящего электрического тока.

Были проведены также прямые наблюдения миграции воды (электроосмос) и заряженных ионов (электрофорез) к электроду, заряженному противоположно заряду сетки геля.

Качественная интерпретация явления состоит в том, что приложение электрического поля служит причиной нагнетания подвижных ионов вместе с водой к электроду, где происходит разрядка. Ниже приводится полуколичественный анализ этого явления.

Распределение электрического потенциала вокруг полимерной сетки геля аналогично распределению в растворе линейного полиэлектролита и может быть рассчитано с использованием стержнеобразной модели Качальского [15]. При наложении внешнего электрического поля вдоль геля как на макро-, так и на микроионы действуют электрические силы в противоположных направлениях. Поскольку ионы фиксированы полимерной сеткой, вода в геле мигрирует в направлении, противоположном приложенной к полимерной цепи силе. Например, в случае полианионного геля, ионы H^+ мигрируют к катоду вместе с водой. Это явление аналогично тому, как в электрическом поле раствор мигрирует в капиллярах или через пористый фильтр. Такой электроосмос приводит к непрерывному транспорту воды и аккумулированию воды вблизи катода, тогда как у анода возникает ее недостаток.

Было высказано предположение, что электроосмос воды в полимерном геле во внешнем электрическом поле напряженностью E происходит вдоль макроионов. При очень больших плотностях заряда макроионы геля могут принимать конформацию вытянутого клубка. Если предположить, что миграцию воды можно рассматривать как перемещение в цилиндрическом пространстве с радиусом R , а макроионы с радиусом R_0 располагаются в центре цилиндра, где $(\pi R / \pi R_0)^2 = q$, то q будет степенью набухания полимерного геля. Сила, обусловленная действием E , должна уравновешиваться силами трения в растворе, чем и определяется скорость транспорта v

$$\rho(r)Edr = \eta(dv/dr)_{r+dr} - \eta(dv/dr)_r = \eta d^2v / dr^2 dr. \quad (1)$$

Здесь $\rho(r)$ — плотность заряда на расстоянии r от оси цилиндра, связанная с электрическим потенциалом $\psi(r)$ уравнением Пуассона

$$\Delta\psi(r) = -\rho(r)/\epsilon, \quad (2)$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная. Электрический потенциал для макроиона с использованием цилиндрической модели был рассчитан Качальским [15]

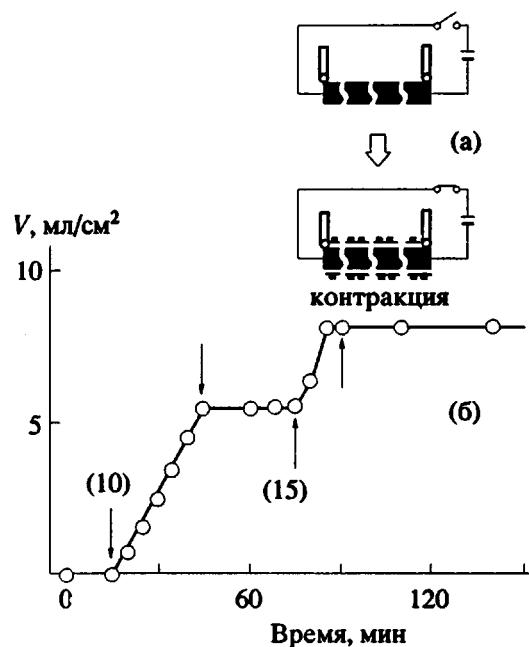


Рис. 3. Прибор для исследования электроуправляемой мембранны с химическим клапаном (а); зависимость проницаемости (протекшего объема V жидкости) композитной мембранны на основе ПАК и ПВС от времени (б). Стрелками показаны моменты включения (напряжение в вольтах указано в скобках) и выключения напряжения.

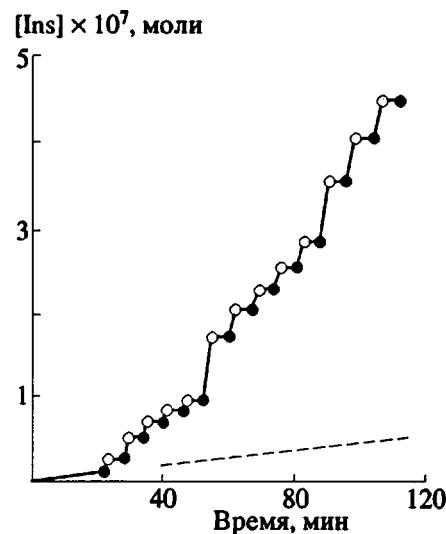


Рис. 4. Профиль дозированного выхода инсулина из геля ПДАПА путем последовательного включения и выключения электрического поля (3.3 В/см, плотность тока 1.3 мА/см²). Размеры геля 3 × 3 × 3 мм, воды 3 мл, количество запасенного инсулина 2.4×10^{-6} моля, продолжительность периодов включения: 1 мин (первые пять), 2 мин (последующие пять) и 3 мин (последние три). Темные точки соответствуют моментам включения, светлые — выключения тока.

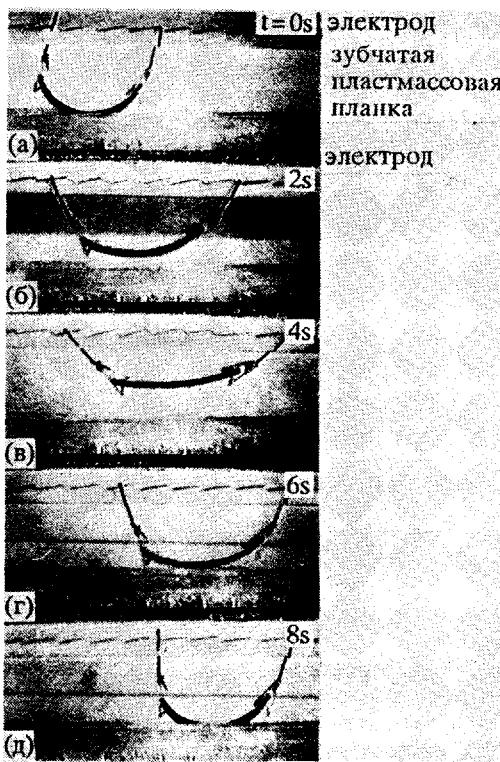


Рис. 5. Полимерный гель в работе. а - в – разгибание, г, д – сгибание. Показано устройство зубчатой пластмассовой планки, форма зубцов которой дает возможность при разгибании пластины стопориться левому (заднему) и передвигаться вправо правому (переднему) зацеплению, а при сгибании ее зацепляться переднему и двигаться вправо заднему зацеплению. При последовательном изменении полярности электродов устройство ползет вдоль планки вправо. Гель – ПАМПСК, степень сшивания 5 мол. %, степень набухания 45, электрическое поле 20 В, ток 15 мА/см², расстояние между электродами 20 мм. Раствор: 1 × 10⁻² моль/л C₁₂PuCl; 3 × 10⁻² моль/л Na₂SO₄, общая ионная сила 0.1. Положение электродов указано только на рис. (а).

$$\psi(r) = \frac{kT}{e} \{ \ln(Ar^2) + \ln[\sin^2(B \ln Cr)] \} \quad (3)$$

(A , B и C – параметры, независимые от r , e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана и T – температура). Комбинируя уравнения (1), (2) и (3), можно рассчитать скорость транспорта воды в геле. Поток воды в трубке макроиона может быть получен интегрированием уравнения

$$f = \int v ds = \int_{R_0}^R 2\pi r v dr. \quad (4)$$

Полный поток F через поперечное сечение площадью S можно получить учитывая число по-

лимерных цепей, умещающихся в поперечнике площадью S :

$$F = \frac{S}{\pi R^2} f. \quad (5)$$

Скорость сокращения геля должна соответствовать общему потоку воды F через поперечное сечение S . Здесь следует отметить, что если описанный механизм правилен, то полимерный гель около катода (в случае полианионного геля) должен набухать из-за накопления воды. Это в какой-то мере справедливо, и некоторый эффект набухания действительно можно наблюдать. Однако закон набухания, задаваемый уравнением Флори, не может выполняться в электрическом поле. В результате из-за сопутствующего выжимания воды из геля он сокращается.

Как отмечалось ранее, индуцированное через электродиффузию набухание делает возможным электрический контроль селективности мембран. В дополнение к этому, поскольку трансмембранные электрические поля также приводят к увеличению транспорта за счет электроосмотического и электрофоретического эффектов, этими электрокинетическими явлениями воспользовались для достижения максимально селективной проницаемости ряда растворенных веществ через мембрану.

На рис. 3 схематически показана электрически активированная мембрана с химическим клапаном, которая обратимо увеличивает и сокращает размеры своих пор в ответ на электрический стимул. Если описанная хемомеханическая контракция проводится в изометрических условиях, иными словами, с сохранением постоянных размеров мембраны, то сократительные усилия, развивающиеся мембраной, расширяют поры, через которые проникают растворенные вещества и растворитель. На этом же рисунке показан эффект хемомеханической контракции мембраны, созданной из ПВС и ПАК, на проницаемость воды под действием постоянного электрического тока в условиях, когда напряжение 6.5 В прикладывается и снимается циклическим образом (по данным работы [16]). Можно видеть, что мембрана с химическим клапаном может усиливать и уменьшать проницаемость воды в соответствии с циклически повторяемым электрическим стимулом. Увеличение проницаемости воды пропорционально силе постоянного электрического тока. Это позволяет использовать такую мембрану как селективно проницаемую для разделения смеси растворенных веществ, различающихся размерами частиц (молекул). Подобные электрически активированные мембранны с химическим клапаном способны устойчиво работать длительное время.

Основываясь на тех же принципах, можно создавать электрически контролируемые системы дозирования лекарственных систем. Например, в гель полидиметиламинопропилакриламида

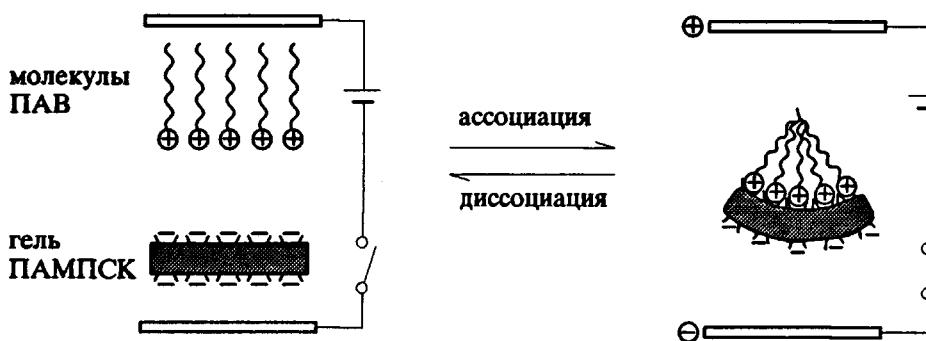


Рис. 6. Иллюстрация механизма изгибаия при ассоцииации молекул ПАВ в электрическом поле.

(ПДАПА) был введен инсулин и реализован электростимулированный контроль его дозирования. Как видно из рис. 4, с помощью последовательно прикладываемого электрического поля достигалось периодическое "включение" и "выключение" выделения молекул белка. Ответ геля очень острый и никакого выделения белка во время "выключенного" состояния не наблюдалось. Аналогичным образом реализована система включения–выключения с помощью электростимулирования поступления гидрохлорида пилокарпина из микрочастиц полиметакриловой кислоты [17].

ПОДВИЖНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛИ

Поведение и характеристики

Положительно заряженные молекулы ПАВ ассоциируют с гелями на основе анионного полимера с помощью электростатических взаимодействий, вызывая обезвоживание геля. Сообщалось [18], что это явление использовано для создания из водонабухающего синтетического полимерного геля электроуправляемого искусственного "червеобразного мускула", способного двигаться в воде. Данная система базируется на упомянутой выше электрокинетической молекулярной ассоциации молекул ПАВ.

Пластину из геля поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты (ПАМПСК) подвешивали к длинной зубчатой планке и погружали в разбавленный раствор *n*-додецилпиридинхлорида ($C_{12}PyCl$), содержащий 3×10^{-2} моль/л сульфата натрия. После приложения напряжения постоянного тока 20 В (1.0 В/см) к паре длинных пластинчатых угольных электродов, помещенных выше и ниже зубчатой планки, и цилиндрического изменения полярности электродов с интервалом в 2 с гель начинал передвигаться в воде вдоль планки наподобие гусеницы, попеременно растягиваясь и сокращаясь. На рис. 5 показаны "позы" "геля–гусеницы", передвигающейся с постоянной скоростью 25 см/мин в воде при напряжении постоянного тока 20 В (15 мА/см²).

Скорость движения "гусеницы" зависит от приложенного напряжения, концентраций ПАВ и сульфата натрия, а также молекулярных размеров алкильных цепей молекул ПАВ. Скорость движения растет с увеличением тока, однако существует оптимум концентраций сульфата натрия и ПАВ: максимальная скорость 25 см/мин достигается при концентрациях сульфата натрия 3×10^{-2} моль/л и $C_{12}PyCl$ 1×10^{-2} моль/л. Увеличение либо уменьшение этих концентраций приводят к снижению подвижности при неизменном электрическом поле.

Принцип движения этого "геля–гусеницы" связан с обратимым и кооперативным комплексообразованием молекул ПАВ с макромолекулами полимерного геля под действием электрического поля, в результате чего образец геля сокращается. Электрическое поле управляет этим равновесием, контролируя образование анизотропного комплекса. Когда включается напряжение на электродах, положительно заряженные молекулы ПАВ двигаются к катоду (электрофорез) и образуют комплекс с отрицательно заряженным гелем преимущественно на стороне пластины, обращенной к аноду. Это приводит к анизотропной контракции и выгибанию пластины геля по направлению к аноду (рис. 6). Когда полярность электродов изменяется, адсорбированные на геле молекулы ПАВ десорбируются и направляются к отрицательно заряженному электроду, а новые молекулы ПАВ образуют комплекс с полимером преимущественно с противоположной стороны пластины и выпрямляют гель. Полимерный гель можно заставить выгибаться и распрямляться многократно, изменяя полярность электродов. В результате этого гель, снабженный устройством зацепления за зубцы планки, будет передвигаться вдоль нее.

Если пластину геля ПАМПСК (длина 20, ширина 5, толщина 1 мм, сухая масса 0.08 г), закрепленную одним концом, поместить в 10 мл раствора ПАВ, содержащего некоторое количество сульфата натрия, и к угольным электродам приложить напряжение постоянного тока, то эта

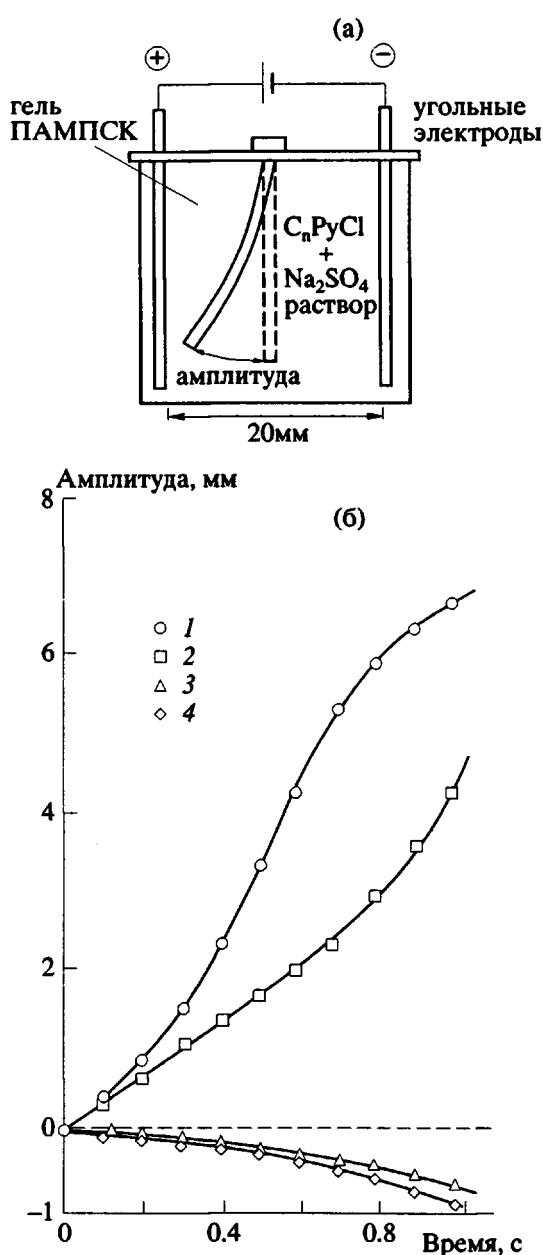


Рис. 7. Прибор для измерения изгиба пластины геля в электрическом поле (а) и электроуправляемый хемомеханический ответ геля ПАМПСК в присутствии (1 - 3) и отсутствие (4) $C_n\text{PyCl}$ (б). Напряжение 10 В; $n = 12$ (1), 16 (2), 4 (3). Концентрация $C_n\text{PyCl} = 10^{-2}$ моль/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 3 \times 10^{-2}$ (1 - 3) и 3.3×10^{-2} моль/л (4).

пластина быстро и достаточно сильно изгибается (рис. 7). Если же направление электрического поля регулярно менять на противоположное с интервалами времени в 2 с, то гель начинает колебаться наподобие маятника [19]. На рис. 8 дано графическое изображение этих колебаний во времени; хорошо видно, что в растворах $C_{10}\text{PyCl}$, $C_{12}\text{PyCl}$ и $C_{16}\text{PyCl}$ колебания достаточно сильны. Напротив, в растворах сульфата натрия в $C_4\text{PyCl}$,

$C_8\text{PyCl}$ колебания значительно (раз в 10) слабее, чем в растворе $C_{12}\text{PyCl}$, а направление изгибов меняется на противоположное (положительным на рис. 8 условно принят изгиб в сторону анода). Это свидетельствует о том, что механизм хемомеханического изгиба в присутствии перечисленных ПАВ отличается от механизма обычного; очевидно, что гидрофобные взаимодействия молекул ПАВ играют в проявлении хемомеханического изгиба важную роль.

Механизм подвижности геля

Кооперативный характер взаимодействия ПАВ с полимерной сеткой. Чтобы исследовать влияние концентраций ПАВ и длины алкильных цепей в его молекулах на контракцию полимерного геля, образцы сшитого полиэлектролитного геля помещали каждый в 10 мл воды с рассчитанным количеством $C_4\text{PyCl}$, $C_{12}\text{PyCl}$ и $C_{16}\text{PyCl}$ и оставляли стоять несколько дней до тех пор, пока размеры образцов геля переставали изменяться. На рис. 9 показано, как после установления равновесия (после ~10 дней) соотносятся исходные и конечные размеры гелей. Видно, что в присутствии $C_4\text{PyCl}$ происходит лишь незначительное и монотонное сжатие геля, тогда как в присутствии $C_{12}\text{PyCl}$ и $C_{16}\text{PyCl}$ – резкое и сильное сжатие при концентрациях ПАВ около 1×10^{-3} моль/л. При дальнейшем повышении концентрации контракция уже не изменяется, оставаясь постоянной. Наличие такой “критической” концентрации указывает на кооперативную природу комплексования геля и ПАВ с формированием мицеллоподобных агрегатов в сетке геля.

Была предпринята попытка установить изотерму взаимодействия путем построения зависимости степени связывания ПАВ β , определенной как отношение связанного ПАВ к его общему количеству, от концентрации свободного ПАВ [20]. Значения β были получены путем определения изменения адсорбции ПАВ во времени. Так как связывание ПАВ с полимерным гелем представляет собой реакцию ионного обмена, величину связывания можно количественно определить по выделению соляной кислоты. Наблюдения за изменением pH параллельно со спектральными наблюдениями показали хорошее соответствие результатов в интервале концентраций ПАВ 10^{-4} – 10^{-2} моль/л. Изотермы связывания ПАВ с различными алкильными цепочками (C_4 , C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{16} и C_{18}) с гелем ПАМПСК приведены на рис. 10. Как видно, все изотермы за исключением относящейся к $C_4\text{PyCl}$, имеют выраженную S-образную форму, при этом β достигает значения 0.8 и выше. Это свидетельствует о том, что молекулы ПАВ могут проникать сквозь набухшую в воде сетку геля и связываться с ней в любом месте геля. Следует отметить, что увеличение длины алкильного радикала в моле-

куле ПАВ не только смещает минимальную концентрацию ПАВ, при которой начинается связывание, но и приводит к более острой S-образной зависимости связывания от концентрации.

Установлено, что общая константа устойчивости K для таких реакций комплексования может быть рассчитана по формуле

$$K = (c_{s0} - c_s) / [c_p - (c_{s0} - c_s)c_s], \quad (6)$$

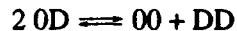
где c_p – молярная концентрация сульфогрупп в геле; c_{s0} – начальная концентрация ПАВ; c_s – концентрация свободного ПАВ после установления равновесия.

Основываясь на теории перехода спираль-клубок Зимма-Брегга [21], Сатаке и Яис [22], вывели следующее уравнение кооперативного связывания ПАВ:

$$K = K_0 u = 1/(c_s)_{0.5}. \quad (7)$$

Здесь K_0 – константа связывания молекулы ПАВ с изолированным центром связывания на полимере; u – параметр взаимодействия между соседними молекулами ПАВ, адсорбированными на полимерной цепи, т.е. u – параметр кооперативности. Таким способом можно рассчитать K как величину, обратную равновесной концентрации ПАВ при $\beta = 0.5$.

В теории Сатакэ-Яиса параметр кооперативности u представляет собой константу равновесия процесса агрегации комплексно связанных с полимером молекул ПАВ, т.е. для процесса



$$u = [\text{OO}][\text{DD}] / [\text{OD}]^2, \quad (8)$$

где OO – представляет соседние свободные центры адсорбции молекул ПАВ, D – занятые центры. Величина u определяется из наклона изотермы связывания в точке $\beta = 0.5$ [22]

$$(d\beta/d\ln c_s)_{0.5} = \sqrt{u}/4. \quad (9)$$

Таким образом, зависимость константы связывания K от длины цепи алкильной группы также должна обуславливаться зависимостью u от этого параметра.

Значительное влияние длины алкильной группы на взаимодействие ПАВ-гель демонстрируется табл. 1. Видно, что константа устойчивости K заметно растет с увеличением длины алкильного радикала. Например, для C_{18}PyCl величина K более чем в 4 раза выше, чем для C_4PyCl . Это с очевидностью указывает на кооперативность процесса связывания; увеличение $\ln K$ (или ΔG°) в расчете на каждую CH_2 -группу ПАВ по грубой оценке составляет $0.88 kT$. Эта величина несколько меньше, чем для случая образования мицелл в отсутствие полиэлектролита, а также переноса алкильной цепи из водной в углеводородную среду (эти величины, согласно расчету, составляют $1.29 kT$ [23]).

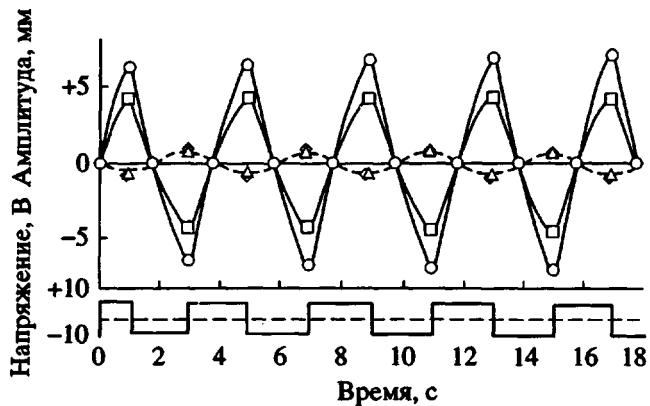


Рис. 8. Профиль амплитуды колебаний во времени геля ПАМПСК в растворах ПАВ. Остальные условия и обозначения указаны на рис. 7.

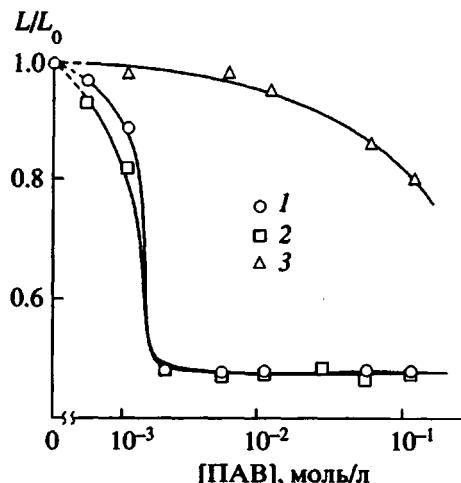


Рис. 9. Изменение размера геля ПАМПСК с увеличением концентрации ПАВ C_nPyCl ; $n = 12$ (1), 16 (2) и 4 (3).

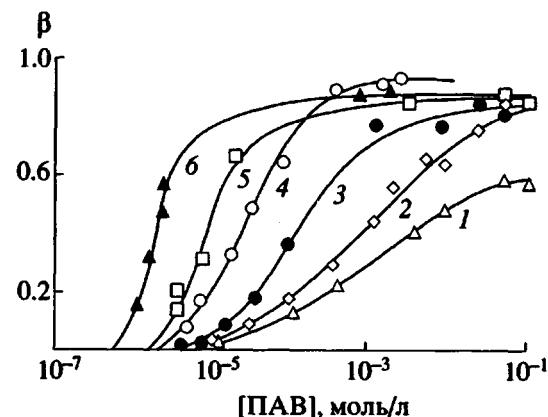


Рис. 10. Изотермы связывания молекул ПАВ C_nPyCl гелем ПАМПСК при 25°C . $n = 4$ (1), 8 (2), 10 (3), 12 (4), 16 (5) и 18 (6).

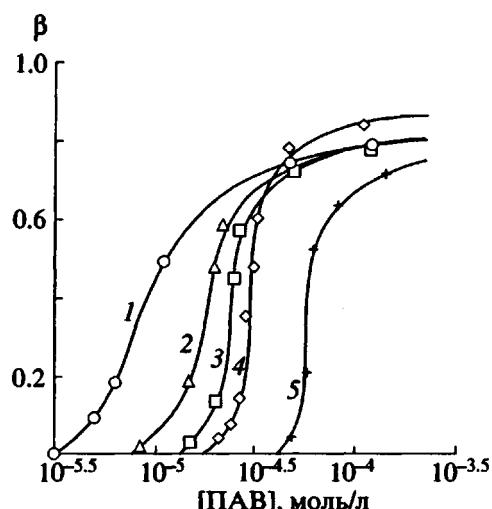


Рис. 11. Изотермы связывания $C_{12}PyCl$ гелем ПАМПСК при концентрациях сульфата натрия 0 (1), 1×10^{-3} (2), 3×10^{-3} (3), 5×10^{-3} (4) и 1×10^{-2} моль/л (5).

Используя данные табл. 1 и уравнение (9), можно определить параметр кооперативности α и параметр инициирования связывания K_0 , равно как и их зависимость от длины алкильного радикала (табл. 2). Значительный рост параметра кооперативности с увеличением длины алкильного радикала, очевидно, обусловлен гидрофобным взаимодействием комплексно связанных с гелем молекул ПАВ. Иными словами, положительно

заряженные молекулы ПАВ образуют комплекс с сульфогруппами полимера за счет электростатического взаимодействия, т.е. образования соли; затем за счет дополнительного гидрофобного взаимодействия соседних длинных алкильных групп в геле происходит формирование мицелло-подобных структур. Гидрофобное взаимодействие, вызывая ассоциацию соседних алкильных групп, сопровождается увеличением энтропии и дополнительно стабилизирует комплекс. Параметры взаимодействия суммированы в табл. 1.

Для выяснения относительной роли электростатического и гидрофобного взаимодействий было изучено влияние ионной силы на изотермы связывания ПАВ; такое влияние концентрации сульфата натрия на изотерму связывания $C_{12}PyCl$ показано на рис. 11. Повышение концентрации соли приводит к заметному увеличению "минимальной" концентрации ПАВ, при которой начинается связывание; одновременно с этим возрастает крутизна изотермы связывания, т.е. кооперативность процесса усиливается. "Отрицательный" эффект ионной силы, выражавшийся в увеличении "минимальной" концентрации ПАВ связан с экранированием заряженных ионов геля и ПАВ, "положительный" же эффект следует отнести за счет снижения сил отталкивания между соседними молекулами ПАВ в сетке геля. Влияние соли на образование мицелл объяснялось как рост константы устойчивости мицеллообразования и предотвращение формирования мицелл большего размера в сравнении с бессолевым раствором. Следовательно, увеличение ионной силы в нашем случае приводит к быстрому росту величины α и уменьшению K_0 (табл. 2). Приведенные результаты показывают, что электростатические взаимодействия играют определяющую роль в начальной стадии связывания. Иными словами, связывание инициируется электростатическими и далее усиливается гидрофобными взаимодействиями. Таким образом, добавление соли приведет к усилению взаимозависимого характера присоединения молекул ПАВ к полинионному гелю без образования дефектов и разветвлений; в этом заключается еще один смысл кооперативности при связывании.

Таблица 1. Параметры взаимодействия ПАВ с полимерным гелем ПАМПСК (степень набухания 50)

| ПАВ | $K \times 10^{-3}$, л/моль | $K_0 \times 10^{-3}$, л/моль | α |
|--------------|-----------------------------|-------------------------------|----------|
| C_4PyCl | 0.016 | 0.32 | 0.051 |
| C_8PyCl | 0.66 | 2.6 | 0.26 |
| $C_{10}PyCl$ | 4.5 | 10 | 0.43 |
| $C_{12}PyCl$ | 28 | 38 | 0.74 |
| $C_{16}PyCl$ | 79 | 56 | 1.4 |
| $C_{18}PyCl$ | 420 | 110 | 3.8 |

Таблица 2. Параметры взаимодействия $C_{12}PyCl$ с полимерным гелем ПАМПСК (степень набухания 98) при различных концентрациях соли

| $Na_2SO_4 \times 10^3$, моль/л | $K \times 10^{-3}$, л/моль | K_0 , л/моль | α |
|---------------------------------|-----------------------------|----------------|----------|
| 0 | 2.9 | 530 | 5.5 |
| 1 | 1.6 | 68 | 24 |
| 3 | 1.5 | 11 | 130 |
| 5 | 1.3 | 2.8 | 470 |
| 10 | 0.53 | 0.74 | 710 |

Кинетика связывания ПАВ и контракция геля. Выше указывалось, что контракция геля вызывается кооперативным связыванием молекул ПАВ. Однако способность геля к контракции следует также соотносить с кинетикой, поскольку молекулярное связывание в рассматриваемом случае является процессом гетерогенным, так как происходит между ПАВ и набухшим гелем путем диффузии ПАВ через полимерную сетку.

На рис. 12 и 13 показаны зависимости степени связывания β и контракции геля от времени. Как видно из рис. 12, молекулы ПАВ с короткими алкильными группами, например C_4PyCl и C_8PyCl ,

способны быстро связываться с гелем; степени связывания порядка 0.6 - 0.8 достигаются за 3 ч, однако значительной контракции геля не происходит. С другой стороны, $C_{16}PyCl$ и $C_{18}PyCl$ взаимодействуют с гелем чрезвычайно медленно, а контракция также пренебрежимо мала. Например, в случае $C_{18}PyCl$ требуется 2 недели для достижения равновесного связывания с $\beta = 0.2$, и месяц для равновесной контракции, составляющей всего 90% от исходных размеров. Из использованных ПАВ наибольшая скорость связывания, сопровождающаяся наиболее эффективной контракцией, характерна для $C_{10}PyCl$.

Процесс диффузии ПАВ описывается псевдо-законом Фика в предположении, что обмен протоном с катионным ПАВ в геле происходит мгновенно; для каждого из ПАВ кажущийся коэффициент диффузии D в гель на толщину 2 мм можно эмпирически рассчитать, используя следующее уравнение [24]:

$$\beta = 4D^{0.5}t^{0.5}/\pi^{0.5}h, \quad (10)$$

где h – толщина геля. Грубый расчет показывает, что β растет пропорционально квадратному корню из времени только в самом начале эксперимента, и, пользуясь этим, можно рассчитать коэффициент диффузии из наклона начального участка кривой. Результаты такого расчета для разных C_nPyCl приведены на рис. 14, из которого следует, что наибольшую скорость диффузии имеет $C_{10}PyCl$. Если из рис. 13 определить скорости контракции геля и проследить их зависимость от длины алкильного радикала, то окажется, что соответствующие зависимости скоростей диффузии и контракции прекрасно коррелируют (рис. 14). Такой характер диффузии молекул ПАВ в сетке геля указывает на единую природу диффузационных процессов в гелях, заключающуюся в том, что диффузия сопровождается одновременной деформацией сетки.

Таким образом, профили контракции геля следует интерпретировать с точки зрения термодинамики и кинетики процесса связывания. Была сделана попытка выразить кажущуюся скорость контракции геля R (см/с) как функцию константы устойчивости K (л/моль) и коэффициента диффузии D (см²/с), полагая, что R просто является их комбинацией:

$$R = AK^aD^b. \quad (11)$$

Здесь A – константа, зависящая от условий эксперимента и используемой аппаратуры; a и b – параметры, характеризующие относительный вклад каждой величины в эффективную контракцию. Используя данные рис. 14, можно рассчитать величины A , a и b : $a = 0.44$; $b = 1.42$; $A = 283$ см/с, т.е. $R = 283 K^{0.44}D^{1.42}$ (см/с).

Полученный результат позволяет нам сделать заключение, что хотя определенная длина алкильного радикала необходима для связывания

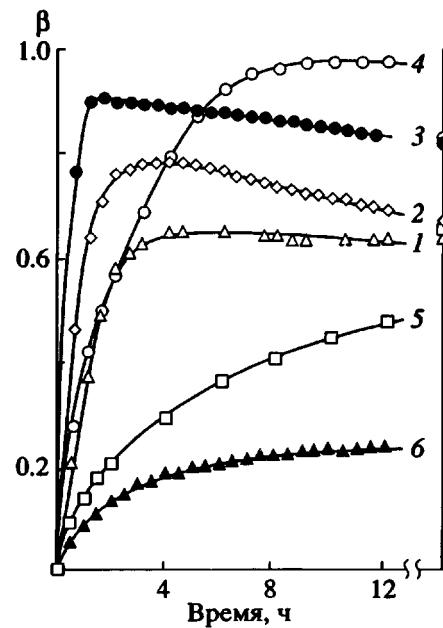


Рис. 12. Зависимость степени связывания ПАВ от времени для C_nPyCl , ($c = 1 \times 10^{-2}$ моль/л, $T = 25^\circ\text{C}$); $n = 4$ (1), 8 (2), 10 (3), 12 (4), 16 (5) и 18 (6).

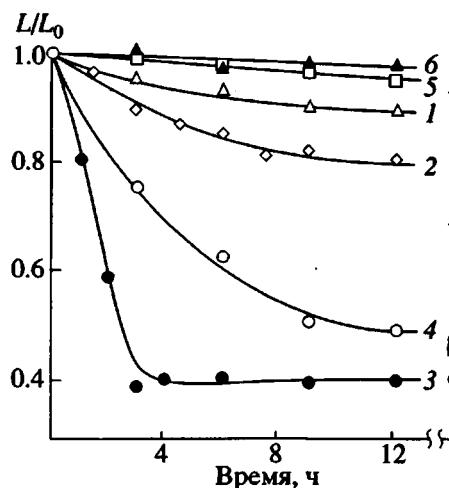


Рис. 13. Зависимость контракции геля от времени при добавлении ПАВ C_nPyCl ($c = 1 \times 10^{-2}$ моль/л, $T = 25^\circ\text{C}$). Обозначения те же, что и на рис. 12.

ПАВ, на контракцию геля преимущественное влияние оказывает процесс диффузии.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ БУДУЩИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В отличие от моторов и гидродинамических насосов, устройство из полимерного геля обязано способностью двигаться свободной энергией поли-

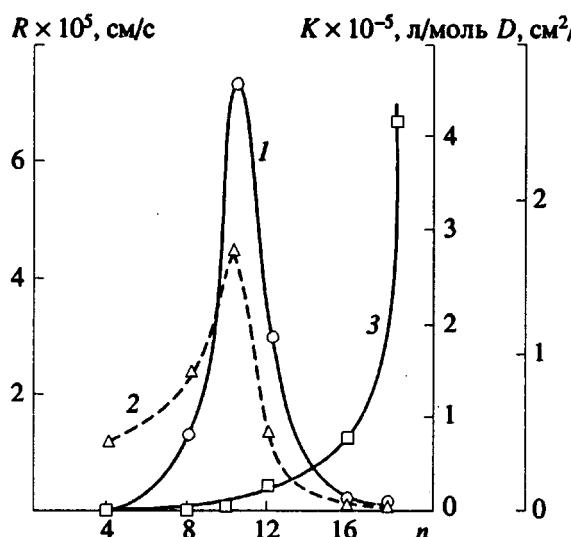


Рис. 14. Зависимость от длины алкильного радикала молекулы ПАВ скорости контракции R (1), коэффициента диффузии D (2) и константы устойчивости K (3).

мерной сетки; при этом для задания направления движения и контроля за состоянием равновесия может быть использована электрическая и(или) тепловая энергия. Например, управляемым внешним стимулом хемомеханический гель может действовать "мягко" и "гибко", его движение напоминает работу мускула в большей степени, чем работу металлической механической системы, поэтому такой гель может служить как новый тип "мягкого силового привода" или "молекулярной машины". Мы надеемся, что в будущем можно будет использовать эти его качества для создания машин, чувствительных к своему состоянию и способных к саморегулированию, а также мягко реагирующих на изменения в окружающей их среде. И хотя, вероятно, жесткие машины никогда не будут заменены полностью мягкими, термин "влажное изделие" может занять свое место вслед за термином "жесткое изделие".

Авторы благодарят Министерство образования, науки и культуры Японии, а также Агентство науки и технологий Министерства внешней торговли и индустрии Японии за финансовую поддержку исследований. Авторы признательны главному редактору журнала академику

Н.А. Платэ и за приглашение написать данную статью для опубликования в номере, посвященном 60-летию академика В.А. Кабанова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Polymer Gel Fundamentals and Biomedical Applications / Ed. by DeRossi D., Kajiwara K., Osada Y., Yamauchi A. New York: Plenum Press, 1991.
- Tanaka T. // Am. Sci. 1981. V. 244. P. 110.
- Hlavsky M., Hronz J., Stejskal J., Bouchal K. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 2868.
- Tanaka T., Nishio I., Sun S.T., Nishio S.V. // Science. 1973. V. 218. P. 467.
- Peters A., Candau S.J. // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 1952.
- Kuhn W. // Experimentia. 1949. V. 5. P. 318.
- Breitenbach J.W., Karlinger H. // Monatsh. Chem., 1949. V. 80. P. 211.
- Kuhn W., Hargitay B., Katchalsky A., Eisenberg H. // Nature. 1950. V. 165. P. 514.
- Osada Y. // Advances in Polymer Science. Heidelberg: Springer Verlag Berlin, 1987. V. 82. P. 1.
- Osada Y., Gong J.P. // Progr. Polym. Sci. 1993. V. 18. P. 187.
- Osada Y., Hasebe M. // Chem. Lett. 1985. P. 1285.
- Osada Y., Kishi R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1989. V. 85. P. 655.
- Osada Y., Kishi R., Hasebe M. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1987. V. 25. P. 481.
- Hasebe M., Hara M., Osada Y. // Polym. Adv. Technol. 1990. V. 1. P. 19.
- Lifson S., Katchalsky A. // J. Polym. Sci. 1954. V. 13. P. 43.
- Osada Y. // Adv. Mater. 1991. V. 3. P. 107.
- Sawahata K., Yasunaga H., Osada Y. // J. Control. Rel. 1990. V. 14. P. 253.
- Osada Y., Okuzaki H., Hori. // Nature. 1992. V. 355. P. 242.
- Okuzaki H., Osada Y. // J. Biomat. Sci. (in press).
- Okuzaki H., Osada Y. // Macromolecules (in press).
- Zimm B.H., Bragg J.K. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 526.
- Satake I., Yans S.T. // Biopolymers. 1976. V. 15. P. 2263.
- Malovikova A., Hayakawa K., Kwak J.C.T. // J. Phys. Chem. 1988. V. 88. P. 1930.
- Schlenoff J.B., Chien J.C.W. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 6269.

Electro-Driven Gel Motility on the Base of Cooperative Molecular Assembly Reaction

Y. Osada, H. Okuzaki, J. P. Gong, and T. Nitta

*Division of Biological Sciences, Graduate School of Science, Hokkaido University,
Sapporo 060, Japan*

Received September 28, 1993

Abstract — The paper reviews recent studies of the electrically induced contraction of cross-linked polyelectrolyte hydrogels. It also elaborates on the application of this phenomenon to design moving chemomechanical systems, based on electrically stimulated cooperative association of a surfactant with macromolecules of the network. Gel contraction under constant electric field is treated as resulting from electroosmotic transport of water. Equations relating the velocity of water transport in the gel to molecular parameters of the gel and the electrolyte and with the intensity of the applied electric field are reported. Prospects in using chemomechanical gel contraction to prepare electrically activated "chemical valve" membranes are discussed. Controlling pore diameter in these gels by electric stimulus allows preparation of permeation-selective membranes and electrically controlled drug delivery systems.

Specific attention is paid to the regularities controlling the interaction of cationic surfactants (alkylpyridinium chlorides) with gels of a polyanionic polymer poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) and to making use of these interactions to design chemomechanical systems with electrically stimulated motility, for example, the wormlike muscle (caterpillar). The effects of alkyl chain length of surfactant molecules and of the ionic strength of the medium on surfactant binding kinetics in the gel and on gel contraction are examined, as well as the relative contributions of electrostatic and hydrophobic interactions to the overall binding process. Surfactant-gel binding is treated as a cooperative process. For some surfactant-gel systems, thermodynamic overall stability constants for complexation, binding constants of initiation process, and cooperativity parameters are reported. Apparent rate of gel contraction was empirically related to stability constant of the surfactant-gel complex and diffusion coefficient of surfactant in the gel.

Some aspects of the future studies of the "flexible" and "gentle" moving devices made of polymer gels are discussed.