

УДК 541(64+183.12)

ПРИМЕНЕНИЕ ДИФФУЗИОННОГО ПОДХОДА ДЛЯ ОПИСАНИЯ НАБУХАНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

© 1995 г. Т. В. Будтова*, И. Э. Сулейменов**, С. Я. Френкель*

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

**Государственное научно-исследовательское предприятие гиперзвуковых систем
196066 Санкт-Петербург, Московский пр., 212

Поступила в редакцию 26.01.94 г.

В работе дается интерпретация механизма набухания сильно заряженного полиэлектролитного гидрогеля с позиций диффузионного подхода. Проанализирована электростатическая составляющая давления набухания для гидрогеля с однородной и неоднородной плотностью сеточного заряда. В рамках предлагаемого подхода неоднородность плотности сеточного заряда в приграничном слое геля приводит к изменению его давления набухания.

ВВЕДЕНИЕ

Полиэлектролитные гидрогели вызывают в настоящее время растущий интерес исследователей как с точки зрения моделирования биоинформационных систем, так и в плане различных практических приложений [1, 2]. Многие важные характеристики гелей могут определяться мембранными свойствами их поверхности. В частности, образование интерполимерных комплексов на границе гидрогель-раствор линейного полимера существенно изменяет свойства образца гидрогеля. А именно может наблюдаться как уменьшение [3], так и увеличение [4] равновесной степени набухания образца.

Возможность модификации свойств гидрогеля особенно актуальна в прикладном отношении. Например, наличие мембранный оболочки на поверхности геля может привести к созданию контактных линз с заданными оптико-механическими свойствами, к изменению мембранных разделительных свойств при использовании гидрогелей в очистных технологиях, к увеличению набухания в физиологическом растворе при использовании гелей в медицинских и гигиенических целях и т.д.

Результаты работ [3, 4] показывают, что для интерпретации упомянутых явлений необходимо принимать во внимание неоднородное распределение плотности сеточного заряда образца. Это подтверждается данными электронно-микроскопического анализа [3], который показывает, что плотность сеточного заряда в приповерхностных слоях существенно отлична от плотности в толще. Следовательно, традиционный термодинамический подход, неявно использующий предположение о равномерной плотности сетки [5, 6], становится здесь трудноприменимым.

Кроме того, в работах [5 - 7] для вычисления давления набухания используются приближения, справедливые для слабо заряженных сеток (например, приближение Дебая-Хюкеля [6]). Для сильно заряженных сеток представляется более адекватным использование приближения среднего поля в рамках диффузионной модели.

В настоящей работе предлагается описание набухания сильно заряженной полимерной сетки с точки зрения диффузионного подхода, который дает возможность адекватного учета неоднородности плотности сеточного заряда. Цель работы – анализ модельной задачи о набухании гидрогеля, в частности с неоднородной плотностью сеточного заряда вблизи границы.

ТЕОРИЯ

Качественная интерпретация явления набухания с точки зрения диффузионного подхода

Рассмотрим образец полиэлектролитного гидрогеля, помещенного в раствор низкомолекулярной соли одновалентного металла (конкретизируя, будем считать, что рассматривается сетка на основе поликарилата натрия, помещенная в раствор соли Na^+A^-). Проанализируем распределение подвижных ионов Na^+ и A^- в системе гидрогель-солевой раствор. Как будет показано ниже, характер распределения ионов оказывает непосредственное влияние на степень набухания образца.

Подобно тому как при многих контактных явлениях на границе двух сред образуется двойной электрический слой, такой слой формируется на границе гидрогель-раствор. Описание этого слоя для достаточно сильно заряженных сеток в

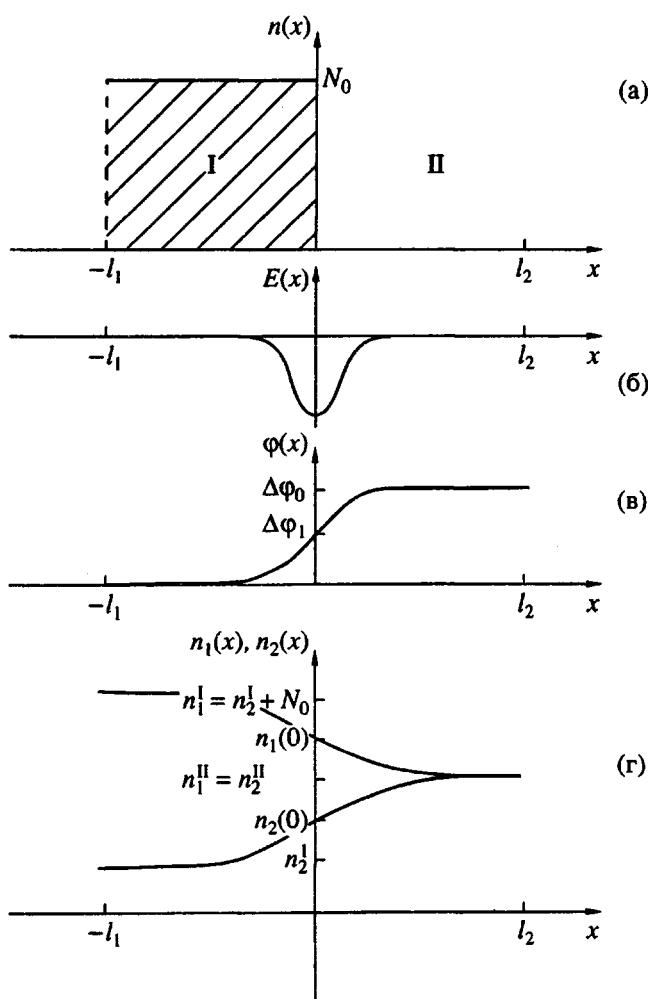


Рис. 1. Качественное распределение профилей концентраций ионогенных групп гидрогеля $n(x)$ (а), электрического поля $E(x)$ (б), потенциала $\phi(x)$ (в), концентраций подвижных положительных и отрицательных ионов $n_1(x)$ и $n_2(x)$ соответственно (г) в системе гидрогель–водно–солевой раствор при $n(x) = N_0 = \text{const}$.

приближении среднего электрического поля можно провести с помощью уравнений диффузионного баланса [8], которые для бесконечной плоской границы гидрогеля имеют вид

$$D_{1,2} = \frac{d^2 n_{1,2}}{dx^2} \pm b_{1,2} \frac{d}{dx} (E n_{1,2}) = 0, \quad (1)$$

где $D_{1,2}$ и $b_{1,2}$ – коэффициенты диффузии и подвижности, E – электрическое поле в системе (усредненное поле взаимодействия электрических зарядов), $n_{1,2}$ – концентрация подвижных ионов (рис. 1). Индексы 1 и 2 относятся к положительным и отрицательным ионам соответственно. В состоянии равновесия уравнения (1) легко интегрируются, давая распределение Больцмана для концентраций подвижных ионов. Учет фиксированного распределения сеточного заряда $n(x)$ и

больцмановского распределения подвижных ионов приводит к уравнению Пуассона–Больцмана

$$-\frac{1}{4\pi} \frac{d^2 \phi}{dx^2} = q(n_1 - n_2 - n(x)) \quad (2)$$

(ϕ – электрический потенциал, q – единичный заряд). Подчеркнем, что в рассматриваемой задаче функция $n(x)$ может задаваться произвольным образом.

Система уравнений (1)–(2) количественно описывает появление двойного электрического слоя. Качественная интерпретация состоит в следующем. В результате теплового движения противоионы покидают поверхностный слой гидрогеля. В стационарном случае диффузионный поток уравновешивается силами электростатического притяжения свободных противоионов к заряженному остову решетки. Это и означает, что в пограничной области образуется двойной электрический слой. Поле двойного слоя действует, с одной стороны, на подвижные ионы, не позволяя им покидать объем, занимаемый заряженной сеткой, с другой – на нескомпенсированный сеточный заряд в приповерхностном слое. Возникающая при этом сила вносит свой вклад в давление набухания гидрогеля.

Вычисление силы может быть произведено на основании анализа уравнения Пуассона–Больцмана для произвольного распределения сеточно-го заряда.

Расчет давления набухания, обусловленного полем двойного слоя

Равновесная степень набухания гидрогеля определяется балансом внешних сил, механических сил, обусловленных строением сетки, и электростатических сил, связанных с ее заряженностью. На этот баланс, вообще говоря, могут влиять и другие факторы (взаимодействие полимер–рас-творитель и т.д.). В цели настоящей работы входит рассмотрение только одной составляющей, обусловленной заряженностью сетки. Расчет этой составляющей может основываться на различных исходных предположениях. С одной стороны, можно говорить о разности давлений свободных заряженных ионов внутри и вне гидрогеля [5]

$$P = RT \sum_i (C_i - C'_i), \quad (3)$$

где C_i , C'_i – суммарная концентрация подвижных ионов вне и внутри образца. Соответствующие расчеты с учетом вклада в свободную энергию кулоновского взаимодействия были проведены, например, в работе [6] на основе термодинамического подхода с использованием приближения

Дебая–Хюкеля. Это приближение справедливо для слабо заряженных сеток.

Другая интерпретация, более применимая для сильно заряженных сеток, может быть основана на рассмотрении конкретных уравнений диффузационного и электростатического баланса (1) и (2). В таком случае рассматриваемая составляющая обусловлена действием поля двойного электрического слоя на нескомпенсированный сеточный заряд в приповерхностной области. Переходим к вычислению этой составляющей.

Уравнение Пуассона–Больцмана вида (2) можно проинтегрировать один раз в общем случае, домножая его на значение поля $E(x)$ и интегрируя по координате (рис. 1). Результат имеет вид

$$\frac{1}{8\pi} E^2 \Big|_{-l_1}^x = kT(N_1 e^{-q\Phi/kT} + N_2 e^{q\Phi/kT}) - \int_{-l_1}^x qE(x)n(x)dx + A, \quad (4)$$

где N_1 и N_2 – значения концентраций n_1 и n_2 в точке $\phi = 0$. Правая часть уравнения Пуассона–Больцмана (2) совпадает по величине с нескомпенсированным зарядом. Следовательно, получение результата (4) можно интерпретировать как вычисление давления, действующего на заряды, сосредоточенные в области от $-l_1$ до x , со стороны поля двойного электрического слоя

$$P|_{-l_1}^x = \frac{1}{8\pi} E^2 \Big|_{-l_1}^x = \int_{-l_1}^x \rho(x)E(x)dx \quad (5)$$

(ρ – плотность нескомпенсированного заряда). Пользуясь условием квазинейтральности в объеме гидрогеля $E(-l_1) = 0$ ($l_1 \gg d$, где d – дебаевский радиус), можно определить значение константы интегрирования A и привести выражение для электростатической составляющей давления набухания к виду

$$P(x) = \frac{1}{8\pi} E^2(x) = kT(N_1 e^{-q\Phi(x)/kT} + N_2 e^{q\Phi(x)/kT}) - \int_{-l_1}^x qE(x')n(x')dx' - kT(n_1^I + n_2^I), \quad (6)$$

где $n_{1,2}^I$ – асимптотические значения концентраций положительных и отрицательных ионов в объеме гидрогеля (рис. 1).

Существенно, что при $x > 0$ (т.е. за пределами образца гидрогеля) интеграл, фигурирующий в выражении (6), перестает изменяться. Поскольку при $x > 0$ $n(x) = 0$, можно записать

$$\int_{-l_1}^0 qE(x)n(x)dx = \int_{-l_1}^{l_2} qE(x)n(x)dx. \quad (7)$$

Здесь l_2 – координата точки в глубине окружающего гель раствора, где электрическое поле обращается в нуль (рис. 1). Используя соотношение (7) и условие квазинейтральности раствора вдали от геля, можно вычислить интеграл, стоящий в левой части уравнения (7). Условие квазинейтральности можно получить, полагая в выражении (6) $x = l_2$. Тогда имеем

$$-\int_{-l_1}^{l_2} qE(x)n(x)dx = kT(n_1^I + n_2^I - n_1^{II} - n_2^{II}), \quad (8)$$

где $n_{1,2}^{II}$ – асимптотическое значение концентрации подвижных ионов в толще раствора. Величины, стоящие в правой и левой частях равенства (8), строго положительны: суммарная концентрация подвижных ионов внутри образца всегда превышает их концентрацию вне его [5]. Величина поля существенно отрицательна (направлена от раствора к гелю), так как сетка несет нескомпенсированный отрицательный заряд.

Подставляя $x = 0$ в соотношение (6) и используя соотношения (7) и (8), получаем выражение для давления, которое действует на нескомпенсированный заряд сетки со стороны поля двойного слоя

$$P = \frac{1}{8\pi} E^2(0) = kT[(n_1(0) - n_2(0)) - (n_1^{II} + n_2^{II})]. \quad (9)$$

Результат (9) показывает, что электростатическая составляющая давления набухания определяется разностью суммарных концентраций подвижных ионов на границе геля и в объеме раствора. Следует подчеркнуть, что в выражение (9) не входит конкретный профиль распределения плотности ионогенных групп. Это, однако, не означает, что информация о его характере потеряна, поскольку сами граничные значения концентраций подвижных ионов $n_{1,2}(0)$ определяются поведением функции $n(x)$ и соответственно поведением интеграла $\Phi(x)$ вблизи границы. Например, формулу (9) можно переписать в эквивалентном виде

$$P = kT[n_1^I e^{-\Delta\Phi_1 q/kT} + n_2^I e^{\Delta\Phi_1 q/kT} - (n_1^{II} + n_2^{II})], \quad (9a)$$

где $\Delta\Phi_1$ есть разность потенциалов между границей геля и его объемом, представляющая собой положительную величину (рис. 1). Формула (9a) выражает электростатическую составляющую давления набухания через асимптотические значения концентраций подвижных ионов в объеме гидрогеля и в объеме раствора. При этом сами значения концентраций определяются донниковским механизмом (что будет показано ниже

при рассмотрении примера геля с деформированной приповерхностной плотностью сеточного заряда).

Для сравнения результата (9) - (9а) с выражением, полученным в рамках термодинамического подхода (3) [5], запишем выражение (3) в используемых обозначениях:

$$P = kT [(n_1^I + n_2^I) - (n_1^{II} + n_2^{II})]. \quad (96)$$

Отличие уравнений (9) - (9а) от (96) состоит в том, что в выражениях (9) - (9а) вместо суммарной концентрации подвижных ионов в объеме геля ($n_1^I + n_2^I$) входит ее значение на границе образца $n_1(0) + n_2(0)$. Это означает, во-первых, что приближение, используемое для слабо заряженных сеток дает для случая сильно заряженных сеток завышенное значение давления набухания. Во-вторых, формулы (9) и (9а) показывают принципиальную возможность изменения давления набухания путем варьирования плотности сетки в поверхностном слое.

Выражение (9) является общим результатом, справедливым независимо от конкретного профиля функции $n(x)$. Применим теперь его для вычисления электростатической составляющей давления набухания в конкретных случаях.

Гидрогель с однородным распределением сеточного заряда

Для отыскания значения граничных концентраций свободных ионов (т.е. для отыскания давления набухания) необходимо связать потенциал на границе гидрогеля с внешними параметрами задачи. К ним относятся средняя концентрация низкомолекулярной соли в системе и профиль концентрации ионогенных групп.

Решим поставленную задачу для случая однородной сетки, когда в пределах образца $n(x) = \text{const} = N_0$. Комбинируя выражения (7) и (8) и вынося константу N_0 за знак интеграла, имеем

$$-N_0 \int_{-l_1}^0 qE(x)n(x)dx = kT(n_1^I + n_2^I - n_1^{II} - n_2^{II}). \quad (10)$$

Из формулы (10) следует выражение для разности потенциалов между границей гидрогеля и его объемом (рис. 1):

$$\varphi(x)|_{-l_1}^0 = \frac{kT}{qN_0} (n_1^I + n_2^I - n_1^{II} - n_2^{II}) = \Delta\varphi_1. \quad (11)$$

Подставив соотношение (11) для разности потенциалов $\Delta\varphi_1$ в формулу (9а), получим

выражение для электростатической составляющей давления набухания

$$P = kT \left[n_1^I \exp \left(-\frac{n_1^I + n_2^I - n_1^{II} - n_2^{II}}{N_0} \right) + n_2^I \exp \left(\frac{n_1^I + n_2^I - n_1^{II} - n_2^{II}}{N_0} \right) - n_1^{II} - n_2^{II} \right]. \quad (12)$$

Асимптотические значения концентраций подвижных ионов $n_{1,2}^{I,II}$ можно связать с внешними параметрами задачи с помощью доннановских представлений. А именно запишем условия квазинейтральности и равенство Доннана в виде [8, 9]

$$n_1^{II} = n_2^{II}; \quad n_1^I = n_2^I + N_0; \quad (13)$$

$$n_1^{II} = n_1^I e^{-\Delta\Phi_0 q/kT}; \quad n_2^{II} = n_2^I e^{\Delta\Phi_0 q/kT}, \quad (14)$$

где $\Delta\Phi_0$ – разность потенциалов между объемом гидрогеля и объемом раствора (рис. 1). Эту систему уравнений следует дополнить выражением для баланса полного числа отрицательных ионов во всей системе

$$n_2^I l_1 + n_2^{II} l_2 = C_0 (l_1 + l_2). \quad (15)$$

Здесь C_0 – средняя концентрация низкомолекулярной соли в рассматриваемой системе, задаваемая исходно в эксперименте. Аналогичное выражение баланса для положительных ионов можно не принимать во внимание, поскольку оно является линейно зависимым с выражениями (13) и (15).

Система уравнений (13) - (15) позволяет выразить асимптотические значения концентраций через внешние параметры

$$n_1^{II} = n_2^{II} = C', \\ n_2^I = \frac{C_0 - C'(1-w)}{w}, \\ n_1^I = N_0 + \frac{C_0 - C'(1-w)}{w},$$

где w – объемная доля гидрогеля во всей системе:

$w = \frac{l_1}{l_1 + l_2}$; C' – концентрация низкомолекулярной соли в окружающем гель растворе [8],

$$C' = C_n [(1-w)(2C_0/C_n + 1) - \sqrt{(1-w)^2 + 4w^2(C_0/C_n + 1)C_0/C_n}] / 2(1-2w)] \\ (C_n – средняя концентрация ионогенных групп во всей системе $C_n = wN_0$). Соотношение (16) было получено в работе [8] при решении линеаризованного уравнения Пуассона–Больцмана. Однако оно справедливо и в общем случае, что можно показать прямым решением системы уравнений (13) - (15).$$

Формулы (12), (16) и (17) решают поставленную задачу, выражая электростатическую составляющую давления набухания однородного геля через внешние параметры. Для сравнения запишем выражение для давления набухания в приближении (9б) через те же внешние параметры

$$P = \frac{kT}{w} (C_n - 2C' + 2C_0). \quad (18)$$

Сравнение расчетов электростатической составляющей давления набухания (при $w = 0.02$ и 0.56), проведенных по формулам (12) и (18), представлено на рис. 2. Видно, что расчеты, проведенные по формуле (18), дают завышенные по сравнению с приближением среднего поля значения электростатической компоненты давления набухания.

Гидрогель с неоднородным распределением сеточного заряда вблизи границы

Покажем, что неоднородность плотности сеточного заряда вблизи границы приводит к изменению величины электростатической составляющей давления набухания. При этом для наглядности сравнения будем считать, что объем гидрогеля в растворе при деформациях плотности заряда остается неизменным.

Как уже отмечалось выше, для определения давления набухания гидрогеля с произвольным распределением сеточного заряда требуется знать разность потенциалов между границей гидрогеля и его объемом. Вычисление данной разности потенциалов для неоднородного геля без непосредственного решения уравнения Пуассона–Больцмана можно провести при следующих допущениях. Предположим, что вблизи поверхности гидрогеля имеется отклонение плотности сеточного заряда δN от постоянного значения N_0 ($n(x) = N_0 + \delta(x)$), причем $\delta N/N_0 \ll 1$ для любых x и характерный масштаб возмущения гораздо меньше размеров системы (рис. 3). Сделанное предположение означает, что изменения всех электрических величин можно отыскивать по теории возмущений, положив: $E(x) = E_0(x) + \delta E(x)$, $\phi(x) = \phi_0(x) + \delta\phi(x)$ и т.д. (профили с нулевыми индексами относятся к решению невозмущенной задачи $N_0 = \text{const}$).

Эти отклонения можно найти, например решая линеаризованное уравнение Пуассона–Больцмана. Удобнее, однако, воспользоваться соотношением (8), в котором вариация профиля $n(x)$ не вызывает вариаций асимптотических значений концентраций $n_{1,2}^{I,II}$. Действительно, эти значения, а также полная разность потенциалов между объемом гидрогеля и объемом раствора определяются исключительно доннановским механизмом и не зависят от свойств "мембранны" [9] (т.е. остаются постоянными при неизменном объ-

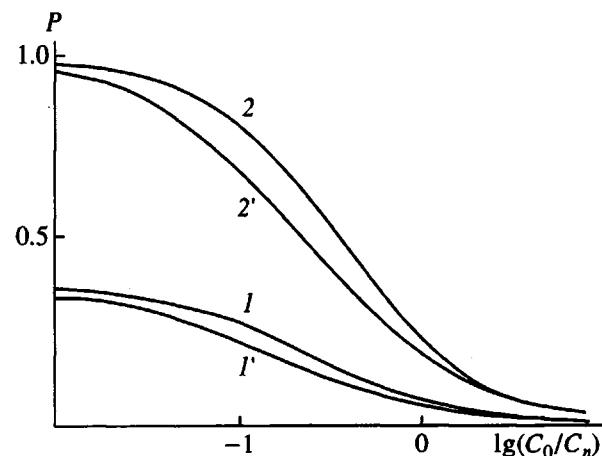


Рис. 2. Зависимость электростатической составляющей давления набухания гидрогеля, рассчитанного по формулам (12) (1, 1') и (18) (2, 2') [5] при $w = 0.02$ (1, 2) и 0.56 (1', 2'), от исходной концентрации одновалентной соли в системе гидрогель–раствор.

еме гидрогеля). Расписывая вариацию интеграла в левой части (8) с точностью до квадратичных множителей, имеем

$$\int_{-l_1}^0 N_0 \delta E(x) dx + \int_{-l_1}^0 E_0(x) \delta N(x) = 0$$

или

$$\delta\Delta\phi_1 = \int_{-l_1}^0 \frac{\delta N(x)}{N_0} E_0(x) dx. \quad (19)$$

Из формулы (19) видно, что в первом порядке теории возмущений имеет место изменение разности потенциалов между границей гидрогеля и его объемом только в том случае, если деформация плотности ионогенных групп приходится на граничную область геля, где поле двойного слоя отлично от нуля (рис. 3). Поскольку, как отмечалось выше, величина поля $E_0(x)$ отрицательна, вариация $\delta\Delta\phi$ отрицательна, если вариация δN положительна, и наоборот. Далее, поскольку полная доннановская разность потенциалов между объемом геля и объемом раствора остается и в рассматриваемом случае неизменной – $\delta(\Delta\phi_1 + \Delta\phi_2) = 0$, то $\delta\Delta\phi_1 = -\delta\Delta\phi_2$ (рис. 3), где $\delta\Delta\phi_2$ – вариация разности потенциалов между границей геля и объемом раствора. Рассмотрим теперь, как влияет изменение потенциала на границе геля на электростатическую составляющую давления набухания. Используя величину разности потенциалов $\Delta\phi_2$, выражение для электростатической составляющей давления набухания можно привести к виду

$$P = C' kT (e^{q\Delta\phi_2/kT} + e^{-q\Delta\phi_2/kT} - 2). \quad (20)$$

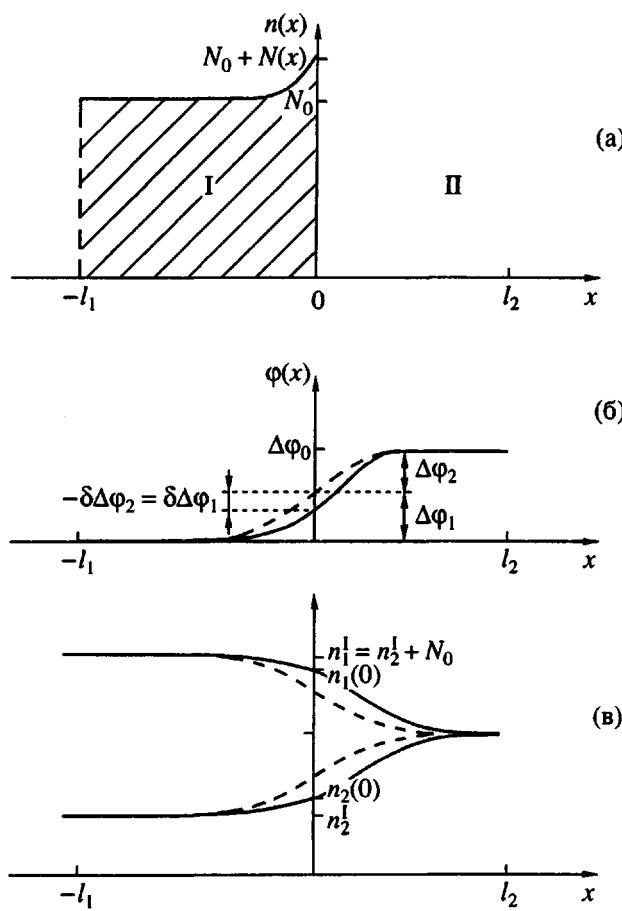


Рис. 3. Качественное распределение профилей концентрации ионогенных групп гидрогеля при $n(x) = N_0 + \delta N(x)$ (а), потенциала $\phi(x)$ (б) и концентраций подвижных ионов $n_1(x)$ и $n_2(x)$ (в). На графиках зависимостей $\phi(x)$ и $n_1(x)$, $n_2(x)$ штриховыми линиями обозначены кривые, относящиеся к невозмущенной задаче $n(x) = N_0$.

(Здесь граничные значения концентрации свободных ионов $n_{1,2}(0)$ выражены через C' с помощью распределения Больцмана.) Значение C' (см. выражение (15)) опять-таки определяется чисто доннановским механизмом, и поэтому при неизменном объеме геля величина электростатической составляющей давления набухания представляет собой монотонно возрастающую функцию разности потенциалов между границей геля и объемом раствора. Это означает, что выражение для вариации давления набухания можно, используя условие $-\Delta\phi_1 = \Delta\phi_2$, записать в виде

$$\delta P = -C' \left[e^{q\Delta\phi_2/kT} - e^{-q\Delta\phi_2/kT} \right] \int_{-l_1}^0 qE_0 \frac{\delta N(x)}{N_0} dx. \quad (21)$$

Поскольку для невозмущенной задачи $\Delta\phi_2 > 0$, интегральным множителем является строго отрицательная величина. Следовательно ($E_0 \leq 0$), электростатическая составляющая давления набухания возрастает при положительных δN

(“уплотнение” сеточного заряда) и уменьшается при отрицательных δN .

Выражение (21) для вычисления δP удобнее записать в виде, аналогичном формуле (11), а именно:

$$\delta P = - \left[n_1^I \exp \left(- \frac{n_1^I + n_2^I - n_1^{II} - n_2^{II}}{N_0} \right) - n_2^I \exp \left(\frac{n_1^I + n_2^I - n_1^{II} - n_2^{II}}{N_0} \right) \right] \int_{-l_1}^0 qE_0 \frac{\delta N(x)}{N_0} dx. \quad (22)$$

Наиболее простой вид выражение (22) приобретет, если входящий в него интеграл оценить с помощью теоремы о среднем (предполагается, что характерный масштаб неоднородности совпадает по величине с дебаевским радиусом). Тогда

$$\int_{-l_1}^0 qE_0 \frac{\delta N(x)}{N_0} dx = -q\Delta\phi_1 \left\langle \frac{\delta N(x)}{N_0} \right\rangle. \quad (23)$$

Используя уравнения (23) и (10), выражение (22) можно записать в виде, удобном для численных оценок

$$\delta P = \left\langle \frac{\delta N(x)}{N_0} \right\rangle \frac{kT}{N_0} (n_1^I + n_2^I - n_1^{II} - n_2^{II}) \times \times \left[n_1^I \exp \left(- \frac{n_1^I + n_2^I - n_1^{II} - n_2^{II}}{N_0} \right) - n_2^I \exp \left(\frac{n_1^I + n_2^I - n_1^{II} - n_2^{II}}{N_0} \right) \right]. \quad (24)$$

Результаты расчетов для $P + \delta P$ при $\left\langle \frac{\delta N(x)}{N_0} \right\rangle = -0.01$ и $\frac{\delta N(x)}{N_0} = 0.01$ приведены на рис. 4 (кривые 1 и 2 соответственно). Выбор области концентрации (C_0/C_n) и выбор значений $\left\langle \frac{\delta N(x)}{N_0} \right\rangle$ при проведении расчетов осуществляли, исходя из справедливости процедуры линеаризации (критерий $\delta P \ll P$).

Из рис. 4 видно, что увеличение плотности сеточного заряда на границе гидрогель–раствор приводит к возрастанию электростатической компоненты давления набухания. Обратная ситуация имеет место при уменьшении граничной плотности сеточного заряда.

Уменьшение плотности сеточного заряда может наблюдаться при взаимодействии сшитого полиакрилата натрия с раствором линейного полиэтиленамина [3]. В этом случае на границе гидрогель–раствор протекает интерполимерная реакция с уменьшением числа ионогенных групп сетки, что и приводит к сжатию образца.

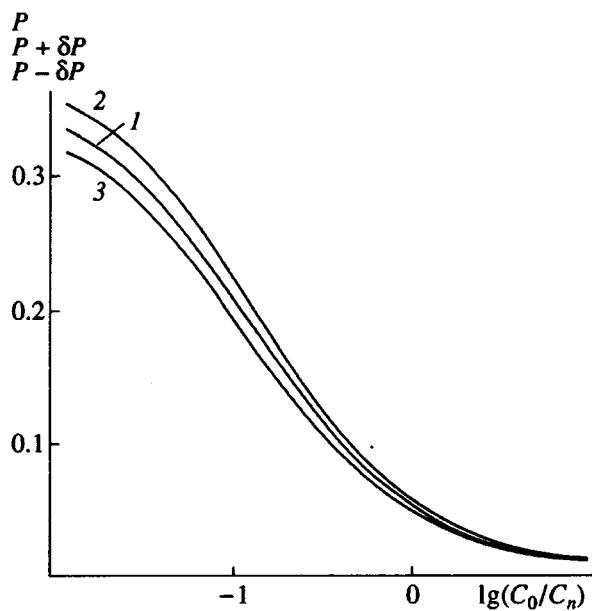


Рис. 4. Зависимость электростатической составляющей давления набухания для невозмущенной задачи $n(x) = N_0$ (1) и для гидрогеля с неоднородным распределением сеточного заряда $n(x) = N_0 + \delta N(x)$ (2), $n(x) = N_0 - \delta N(x)$ (3) от исходной концентрации одновалентной соли в системе гидрогель–раствор.

Обратная ситуация реализуется при взаимодействии щитой полиакриловой кислоты с линейным ПВС [4]. В этом случае образование интерполимерного комплекса на поверхности геля обусловлено водородными связями, что может приводить к эффективному увеличению плотности сеточного заряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализировано явление набухания полиэлектролитных гидрогелей на основе диффузационного подхода. Этот подход описывает набухание гидрогеля через возникновение двойного эле-

ктрического слоя на границе гидрогель–раствор в рамках модели среднего поля.

Проведено сопоставление зависимостей электростатической компоненты давления набухания от концентрации низкомолекулярной соли в системе, полученных на основании приближения, используемого в работах Танаки, и модели среднего поля. Описание набухания полиэлектролитного гидрогеля через силы, развивающиеся в приповерхностном слое, дает результат того же порядка, что и традиционный термодинамический подход.

Рассмотрено поведение гидрогеля с деформированной плотностью сеточного заряда в приграничном слое. Увеличение (или уменьшение) плотности заряда на границе приводит к дополнительному увеличению (или уменьшению) электростатической компоненты давления набухания. Также показано, что разрабатываемый подход позволяет автоматически учитывать неоднородность распределения сеточного заряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Osada J.* // Advances in Polymer Science Polymer Physics. 1987. V. 82. P. 1.
2. *Masuda F.* // Chem. Econ. Eng. Rev. 1983. V. 15. № 11. P. 19.
3. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Литманович Е.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 6. С. 1408.
4. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 93.
5. Ricka J., Tanaka T. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2916.
6. Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.
7. Дубровский С.А., Афанасьева М.В., Рыжкин М.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 321.
8. Будтова Т.В., Бельникович Н.Г., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 100.
9. Хванг С.-Т., Каммермайер К. Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981.

The Diffusion Approach to Description of Swelling of Polyelectrolyte Hydrogels

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

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

**State Research Enterprise for Hypersonic Systems,
Moskovskii pr. 212, St. Petersburg, 196066 Russia

Abstract – The mechanism of swelling of strongly charged polyelectrolyte hydrogel is interpreted in terms of diffusion approach. The electrostatic component of swelling pressure is considered for hydrogels with uniform and non-uniform charge density of the network. In the framework of the approach proposed, the inhomogeneity of the density of network charge in near-boundary layer of the gel results in a change of its swelling pressure.