

УДК 541(64+183.12):532.73

НАБУХАНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ В УСЛОВИЯХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ОГРАНИЧЕНИЙ¹

© 1995 г. М. А. Лагутина, С. А. Дубровский, К. С. Казанский

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 02.03.94 г.

Проанализировано набухание слабосжимаемых полиэлектролитных гидрогелей на основе акриламида и акриловой кислоты при равномерном всестороннем сжатии и в ситуациях, когда размеры образца по некоторым осям строго ограничены. Равновесный объем гелей в указанных условиях значительно ниже, чем при свободном набухании. Экспериментально наблюдаемое подавление набухания согласуется с результатами расчетов по теории, учитывающей сеточный (по Флори-Реннеру) и ионный (по Доннану) вклады. Компьютерное моделирование набухания в зависимости от внешнего давления позволяет оценить сжимаемость геля и термодинамический потенциал воды в геле в широкой области плотностей сшивания и степеней ионности полимерной сетки.

Пространственные ограничения – один из важнейших факторов, определяющих поведение полимерного геля при набухании. При наличии препятствий расширение полимерной сетки при набухании как правило не может быть изотропным. Характер и степень деформации сетки, величина и направление действующих на нее сил, степень набухания геля в данных условиях должны зависеть от геометрии и жесткости налагаемых ограничений. Некоторые аспекты этой зависимости исследованы теоретически [1] и экспериментально [2 - 4], однако ряд проблем все еще требует детального анализа.

В настоящей работе рассмотрены следующие ситуации: набухание геля при равномерном всестороннем сжатии, например в замкнутой камере, двусосное набухание геля в пространстве между двумя параллельными стенками (в плоской щели) и одноосное набухание геля в трубке. В качестве объектов исследования выбраны сильнонабухающие полиэлектролитные гидрогели (СПГ), которые представляют интерес с двух точек зрения. Во-первых, такие гели обладают чрезвычайно высокими сжимаемостью и свободным набуханием, в результате чего изменение степени набухания при изменении числа степеней свободы сетки оказывается особенно заметным. Во-вторых, СПГ представляют значительный интерес в связи с их практическим применением (в агротехнике [5, 6], медицине [7] и других областях), которое в той или иной мере связано с набуханием в условиях пространственных ограничений.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09752).

В работе представлены экспериментальные данные по набуханию СПГ на основе акриламида и акриловой кислоты. Эти данные сопоставлены с результатами расчетов по теории, учитывающей сеточный (по Флори-Реннеру) и ионный (по Доннану) вклады в давление набухания. Кроме того, в статье приведены результаты моделирования набухания, выполненного в рамках указанной теории для более широкой, чем в эксперименте, области внешних условий и параметров структуры сетки.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА

Гели получали γ -радиационным сшиванием высокомолекулярного линейного сополимера акриламида и акриловой кислоты (15 мол. %) в водном растворе с концентрацией 6 мас. %. Для приготовления образцов правильной цилиндрической формы в ампулу с раствором полимера помещали несколько стеклянных трубочек с внутренним диаметром около 4 мм. Запаянную ампулу облучали на установке ГУРХ-10000 с ^{60}Co -источником при мощности дозы 0.8 рад/с. Доза облучения составляла 1.97 Мрад. Извлеченный из трубки гидрогель разрезали на цилиндры длиной 5 - 7 мм. Начальную степень набухания полученного геля (около 16 - 17 г/г) контролировали взвешиванием нескольких таких образцов в исходном состоянии и после полного высушивания.

Набухание гелей в водном растворе NaCl с концентрацией 10^{-4} моль/л проводили как в избытке жидкости (свободное набухание), так и помещая цилиндрический образец в достаточно длинную стеклянную трубку, через концы которой был обеспечен свободный доступ раствора к гелю. Диаметр образца при свободном набухании

составлял 11 мм, т.е. был больше внутреннего диаметра трубы (5 - 10 мм). В результате этого образец свободно (изотропно) набухал до тех пор, пока его диаметр не становился равным диаметру трубы, а затем набухание становилось одноосным. После достижения равновесия (через две недели после начала набухания) гели извлекали из трубок и взвешивали или измеряли их линейный размер (длину цилиндра) непосредственно в трубке. На основании этих данных, а также исходных значений объема и степени набухания образца геля определяли конечную степень набухания.

Степень набухания полиэлектролитного геля рассчитывали как функцию внешних условий и параметров полимерной сетки, учитывая механическое равновесие полимерной сетки (как равенство давления набухания и внешнего давления), распределение подвижных ионов между гелем и раствором в соответствии с равновесием Доннана, равновесие диссоциации связанных с сеткой ионогенных групп и макроскопическую электронейтральность геля [3, 4].

Упругую составляющую давления набухания в j -м координатном направлении ($j = x, y, z$) записывали в гауссовом приближении

$$\pi_{el,j} = -(RT/V)(\Phi/x_c)(\varepsilon_j^2 - 2/f), \quad (1)$$

где Φ – объемная доля полимера в геле, x_c – средняя степень полимеризации цепей сетки, V – молярный объем мономерных звеньев, f – функциональность узлов сетки, ε_j – коэффициент деформации сетки. В случае изотропного набухания (равномерного всестороннего сжатия)

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z \equiv \varepsilon = (\Phi_0/\Phi)^{1/3}. \quad (2)$$

Здесь $\Phi_0 \equiv x_c^{-1/2}$ – концентрация полимера в геле в состоянии начала отсчета деформации (in a reference state). При одноосном набухании (вдоль оси x) из изотропного состояния с относительной деформацией ε_1 и концентрацией полимера Φ_1 коэффициенты деформации имеют вид

$$\varepsilon_y = \varepsilon_z \equiv \varepsilon_1 = (\Phi_0/\Phi_1)^{1/3}, \quad \varepsilon_x = \Phi_0 / (\Phi \varepsilon_1^2). \quad (3)$$

При двухосном набухании (вдоль осей x и y)

$$\varepsilon_z \equiv \varepsilon_1 = (\Phi_0/\Phi_1)^{1/3}, \quad \varepsilon_x^2 = \varepsilon_y^2 = \Phi_0 / (\Phi \varepsilon_1), \quad (4)$$

Изотропные вклады в давление набухания – осмотический, определяемый параметром взаимодействия полимер–растворитель, и ионный, пропорциональный разности концентраций подвижных ионов внутри и вне геля, – записывали как в теории Флори [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты опытов по набуханию ионного гидрогеля в трубке. Видно, что равновесная степень набухания в этих усло-

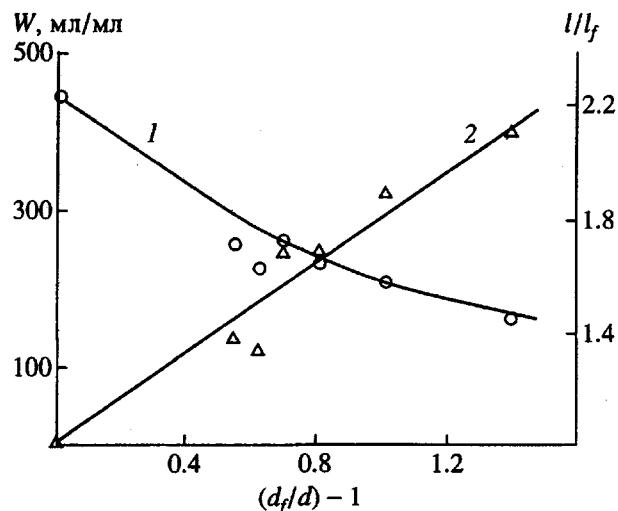


Рис. 1. Степень набухания W (1) и относительная длина l/l_f (2) цилиндрического образца полиэлектролитного гидрогеля в трубке в зависимости от степени ограничения – отношения диаметров образца при свободном набухании и трубы.

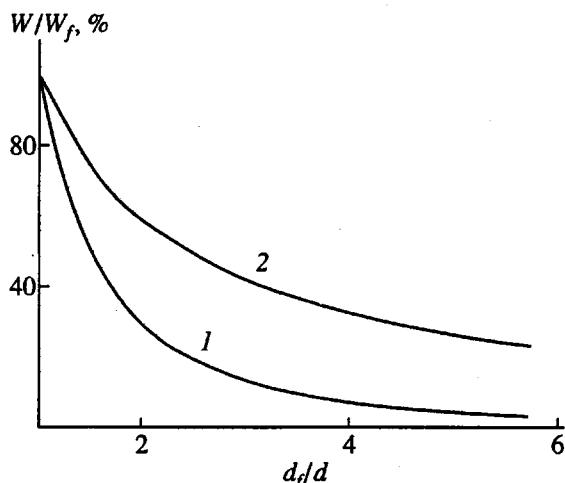


Рис. 2. Относительная степень набухания ионного геля в трубке (1) и плоской щели (2), рассчитанная как функция степени ограничения геля. Параметры сетки: $x_c = 1000$, $\beta = 0.1$; внешние условия: $[NaCl] = 10^{-2}$ моль/л, рН 6.4.

виях ниже, чем при свободном набухании. Степень набухания уменьшается при увеличении степени ограничения геля, определяемой в данном случае отношением d_f/d – диаметра образца геля при свободном набухании к диаметру трубы. Эффект может быть очень большим; в частности, при $d_f/d = 2.4$ равновесный объем гидрогеля в трубке составляет лишь 37% от его объема при свободном набухании.

В отличие от степени набухания длина образца геля в трубке l значительно увеличивается (по сравнению с его длиной при свободном набухании

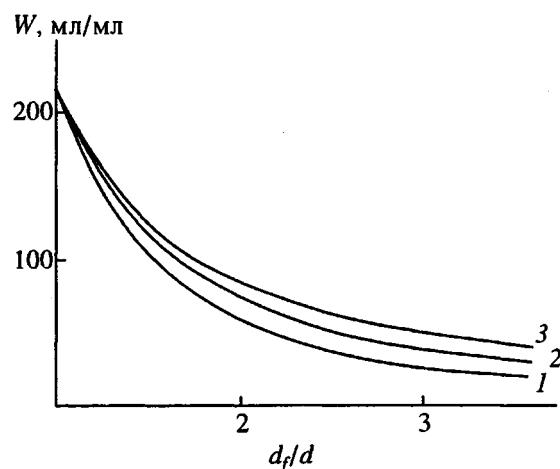


Рис. 3. Зависимости степени набухания геля в трубке от степени ограничения, рассчитанные для гелей с разными параметрами структуры сетки при концентрации NaCl в окружающем растворе 10^{-2} моль/л и pH 6.4; $x_c = 280$ (1), 1160 (2) и 5000 (3); $\beta = 0.20$ (1); 0.05 (2) и 0 (3).

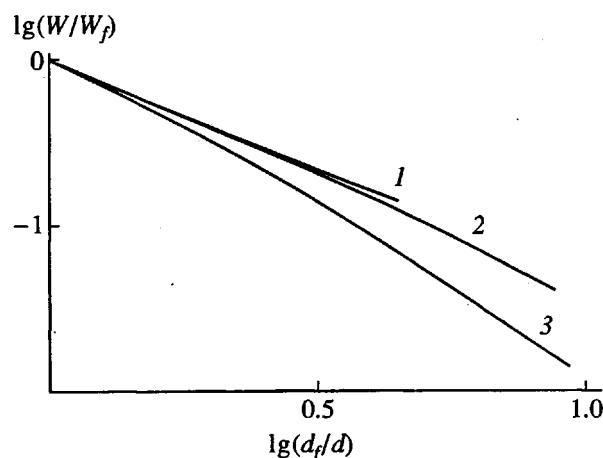


Рис. 4. Относительная степень набухания ионного гидрогеля ($x_c = 1000$, $\beta = 0.1$) в трубке как функция степени ограничения, рассчитанная для растворов с pH 6.4 и $[NaCl] = 1$ (1); 10^{-2} (2) и 10^{-4} моль/л (3).

l_f) при увеличении степени ограничения геля. При максимальном в нашем эксперименте значении d_f/d величина l примерно вдвое больше l_f .

На рис. 2 приведены результаты моделирования набухания ионного геля в условиях, когда размеры образца фиксированы по одной или двум осям. Как видно, наблюдаемые в эксперименте закономерности качественно описываются рассмотренным выше алгоритмом [3, 4], т.е. теорией набухания заряженных гауссовых сеток. Степень набухания довольно резко уменьшается при увеличении степени ограничения геля. При фикси-

рованной величине d_f/d и прочих равных условиях степень набухания увеличивается при увеличении числа степеней свободы (направлений, по которым может расширяться полимерная сетка), т.е. при переходе от трубы к плоской щели.

Характер зависимости степени набухания от степени ограничения геля можно выявить теоретически. При большой степени набухания (точнее, при $\Phi \ll 1$ и $\varepsilon_j^2 \gg 2/f$) условие механического равновесия сетки в растворителе имеет вид

$$x_c B^* \Phi^m \approx \varepsilon_j^2. \quad (5)$$

Здесь m принимает значения 1 или 0, а B^* выражается как $(1/2 - \chi)V/V_1$ или $\alpha\beta$ соответственно в случае нейтральной или заряженной сетки в растворе с низкой ионной силой; χ – параметр взаимодействия полимер–растворитель, V_1 – молярный объем растворителя, β – доля ионогенных звеньев, α – их степень диссоциации [6]. Используя условие (5) и соотношения (2) – (4), можно показать, что относительная степень набухания (swelling ratio) W/W_f (W_f – степень свободного набухания) является в первом приближении однозначной функцией степени ограничения геля

$$W/W_f \approx (d_f/d)^{-\delta}, \quad (6)$$

где d – диаметр трубы или толщина щели. Показатель δ здесь изменяется от $1/2$ до 1 в случае двухосного набухания (от $4/3$ до 2 в случае одноосного набухания) при переходе от нейтральной сетки к заряженной сетке в растворе с низкой ионной силой.

Данные, представленные на рис. 1, хорошо описываются степенным законом (6) с показателем, равным 1.1 ± 0.1 , который несколько ниже теоретических оценок. Это расхождение отчасти объясняется тем, что выражение (6) является приближенным.

Более точные расчеты показывают, что степень набухания пространственно ограниченного геля зависит также от структурных параметров полимерной сетки и внешних условий. На рис. 3 приведены результаты таких расчетов для трех гелей с разными параметрами сетки. Степень ионности и плотность сшивания этих гелей подобраны так, чтобы их степени набухания в отсутствие пространственных ограничений (в растворе с некоторыми произвольно выбранными pH и концентрацией NaCl) были одинаковыми. Как видно, при равной степени ограничения ($d_f/d > 1$) степень набухания геля в трубке тем выше, чем ниже его плотность сшивания и заряженность.

На рис. 4 показана относительная степень набухания полиэлектролитного геля в трубке, рассчитанная для растворов разной ионной силы, в зависимости от степени ограничения. Наклон каждой кривой увеличивается с повышением сте-

пени ограничения, однако в довольно широком интервале значений d_f/d степенной закон (6) выполняется. Начальный наклон кривых уменьшается, а величина W/W_f при фиксированном значении d_f/d увеличивается с ростом ионной силы. Это связано с тем, что увеличение ионной силы раствора эквивалентно уменьшению зарженности сетки, которое, как указано выше, сопровождается уменьшением показателя δ .

Как уже отмечалось, длина l образца геля в трубке может быть значительно больше l_f . Соответственно степень растяжения цепей сетки в трубке (вдоль ее оси) может быть существенно выше, чем при свободном набухании. В этой ситуации при описании упругости сетки, вообще говоря, нельзя пользоваться гауссовым приближением. В работе [2] показано, что учет конечной растяжимости цепей приводит к некоторому увеличению показателя δ . Расчеты в ланжевеновском приближении, подобные сделанным ранее для модуля упругости [9], подтверждают этот результат: начальный наклон кривой 2 на рис. 5 на ~ 0.25 больше наклона кривой 1. Вместе с тем они показывают, что негауссовые эффекты существенны лишь в случае полизелектролитных гелей при достаточно низкой ионной силе окружающего раствора. В частности, зависимости, аналогичные приведенным на рис. 5, практически совпадают при увеличении ионной силы до $\sim 10^{-2}$ моль/л.

Выше мы рассмотрели особенности набухания полизелектролитных гелей в условиях, когда размеры геля строго фиксированы по одной или двум координатным осям, т.е. налагаемые пространственные ограничения являются абсолютно жесткими. Принципиально важным является также случай, когда размеры геля ни в одном из направлений строго не фиксированы, а зависят от сопротивления (давления) окружающих тел. Такие мягкие пространственные ограничения часто реализуются при практических применениях гидрогелей, например когда гель в виде небольших частиц вносят в почву для повышения ее влагоемкости. В таком случае каждая частица геля набухает в некоторой полости в почве и эта полость может несколько увеличиваться в объеме (расширяться) под действием давления набухания [6]. Другим примером может служить задача о запирании (эмболизации) кровеносного сосуда с помощью пробки из набухающего геля.

Зависимость степени набухания полизелектролитного геля от внешнего давления исследовали ранее [3, 4, 10], однако опубликованные данные относятся к области низких давлений (до 20 кПа). На рис. 6 приведены зависимости, характеризующие сжимаемость слабосжимаемых полизелектролитных гидрогелей при сравнительно высоких давлениях. Данные получены методом тензиометрии [11] и представлены в терминах потенциала влаги

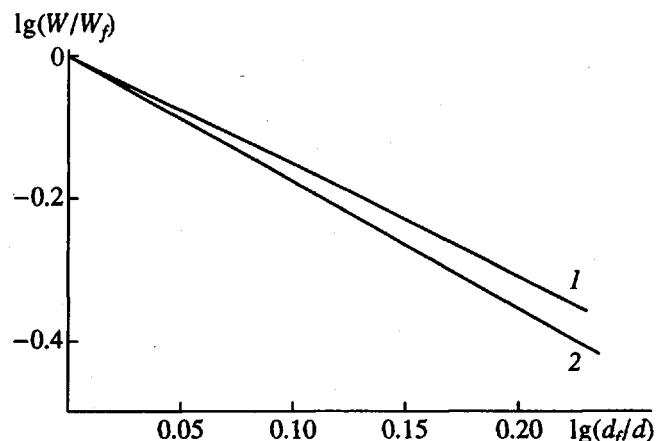


Рис. 5. Относительная степень набухания полизелектролитного геля ($\beta = 0.15$, $x_c = 1000$) как функция степени ограничения, рассчитанная в предположении гауссовой статистики цепей сетки (1) и с учетом конечной растяжимости цепей (2) при pH 6.4 и $[NaCl] = 10^{-4}$ моль/л.

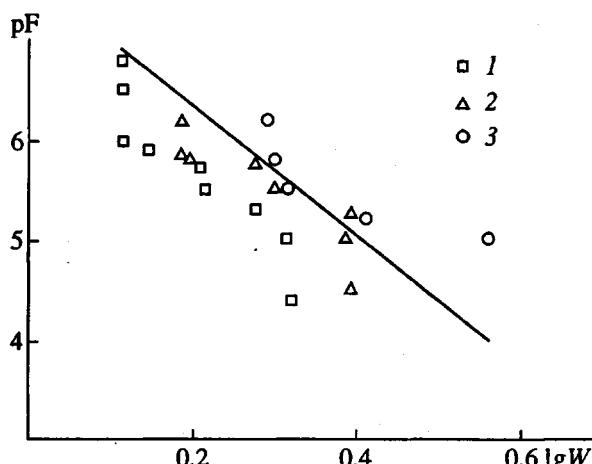


Рис. 6. Потенциал влаги pF в поликарбамидном гидрогеле в диапазоне низких степеней набухания, измеренный методом тензиометрии [11], при доле геля в почве 0.2 (1); 0.05 (2) и 0.012 мас. % (3) как функция степени набухания; прямая – результат расчета при $x_c = 1100$; $\beta = 0.14$; $\chi = 0.48$, pH 7 и $[NaCl] = 10^{-2}$ моль/л.

$pF = \lg(p)$, где p имеет размерность см вод.ст., как это принято в гидрофизике почв [12]. Прямая на рис. 6 – результат расчета, проведенного в предположении, что давление, действующее на гель, является одинаковым по всем направлениям. Как и в исследованной ранее области низких давлений, экспериментальные и расчетные данные удовлетворительно согласуются между собой. Таким образом, развиваемый подход к описанию набухания полизелектролитных гелей оказывается

Степень набухания и характеристики эффективности гидрогелей

β	x_c	W_f , мл/мл		W , мл/мл (при pF 2)	ΔW^* , мл/мл	γ^{**}	B^{***}
		в воде	в 0.01 N NaCl				
0.02	1500	282	112	32	29	0.40	0.971
0.02	3000	890	186	40	37	0.21	0.981
0.02	6000	3160	355	117	113	0.11	0.990
0.10	800	676	303	93	90	0.45	0.989
0.10	1500	2290	545	105	101	0.24	0.993
0.10	3000	9120	998	112	109	0.11	0.996
0.20	800	1820	676	204	200	0.37	0.995
0.20	1500	6310	1230	676	672	0.19	0.997

* $\Delta W = W(pF 2) - W(pF 4.2)$.

** $\gamma = W_f(0.01 \text{ N NaCl})/W_f(\text{H}_2\text{O})$.

*** $B = [W_f - W(pF 4.2)]/W_f$.

достаточно корректным в весьма широком интервале давлений и степеней набухания.

В таблице представлены результаты моделирования набухания полиэлектролитных гидрогелей с разными степенями ионности и плотностями сшивания. Эти результаты, демонстрирующие основные тенденции в изменении степени набухания гидрогеля под действием давления (при равномерном всестороннем сжатии) и ионной силы, позволяют сделать ряд практически важных выводов. Видно, что почти вся вода, аккумулированная гидрогелем, соответствует $pF \leq 4.2$. Такая вода (ее доля в геле выражается параметром B в таблице), согласно работе [12], является доступной для растений (биологически доступной). Вместе с тем значительная часть воды достаточно легко (при $pF \leq 2$) выдавливается ("вытекает") из геля. Абсолютный запас воды в гидрогеле возрастает с увеличением β и x_c , а количество биологически полезной воды ΔW при этом либо почти не изменяется, либо растет гораздо медленнее. По

этой причине, в частности, стремление к увеличению степени ионности и степени полимеризации цепей сетки при ее синтезе практически не имеет смысла.

Таким образом, полученные результаты показывают, что среди важнейших факторов, определяющих степень набухания полиэлектролитных гелей, необходимо учитывать не только ионный состав окружающего раствора, но также геометрию и жесткость пространственных ограничений. Представленные в настоящей работе данные и сам подход могут служить основой дизайна или выбора гидрогелей для тех или иных конкретных применений или ситуаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khokhlov A.R. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 376.
2. Rabin Y., Samulski E.T. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 11. P. 2985.
3. Дубровский С.А., Афанасьева М.В., Рыжкин М.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 321.
4. Dubrovskii S.A., Afanas'eva M.V., Lagutina M.A., Kazanskii K.S. // Polym. Bull. 1990. V. 24. № 1. P. 107.
5. Kazanskii K.S., Dubrovskii S.A. // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 104. P. 97.
6. Дубровский С.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1712.
7. Hydrogels in Medicine and Pharmacy // Ed. by Peppas N.A. Boca Raton: CRC Press, 1986. V. 1 - 3.
8. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Ithaca Univ., 1953. P. 584.
9. Dubrovskii S.A., Ilavsky M., Arkhipovich G.N. // Polym. Bull. 1992. V. 29. № 5. P. 587.
10. Dubrovskii S.A., Lagutina M.A., Kazanskii K.S. // Polym. Gels and Netw. 1994. Т. 2. № 1. С. 49.
11. Тюгай З.Н., Садовникова Н.Б. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. "Биологически активные полимеры и полимерные реагенты для растениеводства". Звенигород, 1991. С. 27.
12. Воронин А.Д. Структурно-функциональная гидрофизика почв. М.: МГУ, 1984.

Swelling of Spatially Constrained Polyelectrolyte Hydrogels

M. A. Lagutina, S. A. Dubrovskii, and K. S. Kazanskii

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosyginia 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – Swelling of lightly cross-linked polyelectrolyte hydrogels on the basis of acrylamide and acrylic acid was studied. Two types of swelling were analyzed: (1) swelling of gels subjected to a uniform compression and (2) swelling of gels the dimensions of which are restricted along several axes. Under such conditions, the equilibrium volume of the gel is substantially smaller than in the case of unrestricted swelling. The experimentally observed effect of suppressed swelling is in accord with the results of theoretical calculations. These were made in the approximation which takes into account the lattice (Flory-Rehner) and ionic (Donnan) contributions. Numerical modelling of the process of swelling as a function of the external pressure enables one to evaluate the compressibility of the gel and find thermodynamic potential of water in the gel over a broad range of cross-link densities and ionicities of polymer network.