

УДК 541(64+133)

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ИХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ¹

© 1998 г. Г. А. Мун, И. Э. Сулейменов, З. С. Нуркеева, С. Е. Кудайбергенов,
И. К. Нам, В. А. Кан

Казахский государственный национальный университет им. Аль-Фараби.

Химический факультет
480012 Алматы, ул. Виноградова, 95

Поступила в редакцию 15.04.97 г.
Принята в печать 29.10.97 г.

В работе экспериментально и теоретически исследовано влияние температуры на поведение гидрогелей, содержащих гидрофобные и ионогенные группы. Показано, что зависимость степени набухания таких гелей от температуры может иметь несколько экстремумов (N-образная кривая). Это явление интерпретировано на основе диффузионного подхода и учета структурных неоднородностей гидрогеля.

ВВЕДЕНИЕ

Приданье полимерным гидрогелям термо чувствительности существенно расширяет область их применения [1, 2]. Обладающие этим свойством гидрогели обычно представляют собой сетки, содержащие как гидрофильные (ионогенные), так и гидрофобные мономерные звенья [3].

Интерпретация влияния температуры на степень набухания геля до сих пор проводилась в рамках термодинамического подхода, заведомо предполагающего [4], что мономерные звенья различной природы распределены по объему гидрогеля равномерно. В данной работе показано, что немонотонный характер температурной зависимости степени набухания гидрогеля, содержащего ионогенные и гидрофобные звенья, может быть объяснен неоднородностью структуры сетки в рамках диффузионного подхода [5].

Новые термо чувствительные полимеры линейной и сетчатой структуры были получены нами ранее сополимеризацией винилового эфира этиленгликоля (ВЭЭГ) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) [6]. При исследовании физико-химических свойств этих сополимеров было установлено, что для их водных растворов характерно наличие НКТС, значение которой существенно зависит от содержания гидрофобных звеньев ВБЭ в составе сополимера. Сшитые сополимеры ВЭЭГ–ВБЭ проявляют способность к термоиндуцированному коллапсу, характер которого в значительной степени определяется гидрофильно-гидрофоб-

ным балансом и плотностью сшивки полимерной сетки.

Известно, что введение ионогенных сомономеров в состав термо чувствительных полимеров позволяет получить гидрогели, чувствительные к изменению как температуры, так и pH [2]. Однако специфика их поведения при набухании исследована еще крайне недостаточно.

Цель настоящей работы – изучение влияния сеточного заряда на набухание таких гидрогелей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сшитые сополимеры с различным количественным соотношением гидрофобных и ионогенных звеньев в составе сетки синтезировали методом трехмерной γ -инициированной радикальной сополимеризации ВБЭ, ВЭЭГ, акриловой кислоты (АК) и дивинилового эфира диэтиленгликоля как сшивывающего агента. Полимеризацию проводили в этаноле в вакуумированных запаянных ампулах, используя установку с ^{60}Co источником γ -излучения "MRX- γ -25M". Суммарная концентрация мономеров в исходной реакционной смеси составляла 7 моль/л. Состав сополимера определяли по данным потенциометрического титрования и элементного анализа. Очистку синтезированных полимеров и исследование их поведения при набухании в дистиллированной воде (pH 5.5) в зависимости от температуры осуществляли по методике [6].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда МАГАТЭ (контракт № 9074/RO).

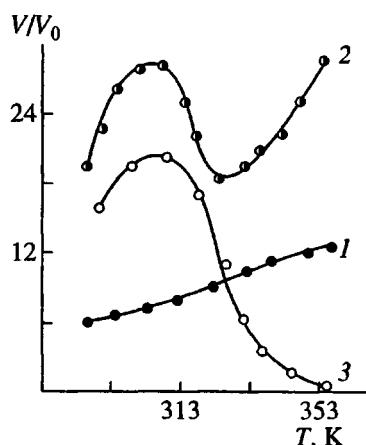


Рис. 1. Температурная зависимость отношения объемов V/V_0 равновесно набухшего и исходного гидрогелей ВБЭ–ВЭЭГ–АК. Содержание звеньев АК в сетке 17.3, содержание дивинилового эфира диэтиленгликоля 5 мол. %. Мольное соотношение [ВБЭ] : [ВЭЭГ] = 14.5 : 63.2 (1), 20.1 : 57.2 (2) и 25.0 : 52.7 (3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости степени набухания полимерного трехкомпонентного геля ВБЭ–ВЭЭГ–АК от температуры. Эти зависимости относятся к гелям с постоянным содержанием АК (17.3 мол. %) и спивающего агента (5 мол. %), в которых относительное содержание ВБЭ и ВЭЭГ варьировалось. Видно, что при достаточно низком содержании гидрофобных групп исследуемый гидрогель ведет себя так же, как и чисто ионогенный – с повышением температуры его степень набухания монотонно возрастает. При достаточно больших концентрациях гидрофобной компоненты поведение образцов сходно с описанным в работе [4]: зависимость степени набухания от температуры носит немонотонный характер, причем при достаточно высоких температурах гель коллапсирует (рис. 1, кривая 3).

При промежуточном содержании гидрофобной и ионогенной компонент полученные нами образцы ведут себя существенно иначе (рис. 1, кривая 2), нежели исследованные в других работах [4, 7, 8]. А именно, для них набухание при росте температуры проходит через максимум, а затем вновь начинает увеличиваться. Подчеркнем, что между N-образной кривой на диаграмме степень набухания–температура (кривая 2) и S-образными кривыми, полученными в работе [4] численным моделированием, имеется принципиальное различие. S-образная кривая означает, что при одной и той же температуре гель может в принципе находиться более чем в одном состоянии. Это и приводит к его скачкообразному сжа-

тию при изменении температуры. Для N-образной кривой каждой температуре отвечает вполне определенная степень набухания, и о ее скачкообразных изменениях говорить не приходится.

Обращает на себя внимание также и то, что степень набухания при комнатной температуре достигает максимума при промежуточной концентрации гидрофобных звеньев ВБЭ в полимерной сетке. Следовательно, введение в слабоионизированный гель гидрофобных групп не обязательно приводит к коллапсу геля. Такое поведение гидрогелей на основе ВЭЭГ–ВБЭ–АК, по-видимому, обусловлено существенной неоднородностью полимерной сетки, формируемой в процессе радикальной сополимеризации мономеров, резко отличающихся по своей реакционной способности [9].

Качественная модель

Равновесная степень набухания геля, содержащего как ионогенные, так и гидрофобные мономерные звенья, зависит от целого ряда факторов. Большая их часть равным образом относится и к гидрогелям рассматриваемого типа, и к полиэлектролитным гелям в целом. Такими факторами являются ионная (осмотическая) компонента давления набухания, обусловленная различием между концентрациями подвижных ионов вне и внутри гидрогеля, взаимодействие полимер–растворитель, упругие силы и т.д. Специфика термочувствительного гидрогеля связана с образованием гидрофобных гидратных структур [10].

Такие структуры в настоящее время еще не исследованы до конца не только в случае гидрогелей, но и применительно к водным растворам полимеров. Поэтому применение тех или иных упрощающих предположений неизбежно. Например, авторы [4] использовали приближение физических узлов, шивок, связывая их появление со специфической гидрофобных взаимодействий. При этом была использована полуэмпирическая температурная зависимость эффективности гидрофобных взаимодействий между молекулами в воде [11]. Очевидно, что такой подход представляет собой не что иное как сведение влияния структурных факторов к температурной зависимости равномерно распределенной по объему гидрогеля гидрофобной компоненты.

Приближение физических узлов является предельным случаем, в котором образование гидрофобных структур сводится к “точечным” взаимодействиям. Противоположный предельный случай – это модель, в которой гидрофобные структуры занимают ненулевой объем, сравнимый с дебаевским радиусом. Мы будем отталкиваться

именно от такой модели и покажем, что с ее помощью можно описать наблюдавшийся нами эффект повторного набухания термочувствительного гидрогеля.

Модель основывается на следующих допущениях.

1. В толще гидрогеля существуют области, относящиеся к гидрофобным структурам.
2. Ионогенные группы сосредоточены вне этих областей.
3. Наличие нейтральной компоненты позволяет диссоциированным ионам двигаться одинаково свободно как вне, так и внутри областей гидрофобности.
4. Концентрация подвижных ионов достаточна для применения гидродинамического приближения к описанию их движения.

При этом следует учитывать, что возможность применения гидродинамического приближения определяется не средней по объему гидрогеля концентрацией подвижных ионов (концентрация может быть достаточно низкой), а локальным значением их концентрации вне областей гидрофобности. При достаточно больших "исключенных" объемах эта концентрация вполне может быть значительной.

Используемую модель схематически иллюстрирует рис. 2, на котором области гидрофобности показаны штриховкой. Мы а priori предполагаем, что гидрогель является существенно неоднородным, причем области ионогенности и области, заполненные преимущественно гидрофобными группами, чередуются. Неоднородность распределения групп различной химической природы прежде всего означает, что поведение гидрогеля будет определяться соотношением дебаевской длины и характерного масштаба неоднородности. При условии, что масштаб неоднородности задан, поведение гидрогеля будет полностью определяться дебаевской длиной, которая в свою очередь зависит от температуры. Иначе говоря, неоднородный по своей структуре гидрогель зарядом является термочувствительным.

В теоретическом описании будут учтены два эффекта: спад степени набухания с ростом температуры (после достижения некоторой пороговой величины) и повторное набухание гидрогеля при дальнейшем увеличении температуры. Первый эффект был ранее детально исследован в литературе [2, 4, 7, 8]. Его трактовка была дана с позиций термодинамического подхода в предположении о резко нелинейной температурной зависимости энергии взаимодействия гидрофобных групп с молекулами растворителя. Этот механизм является далеко не единственным возможным. Объяснение термочувствительности гидро-

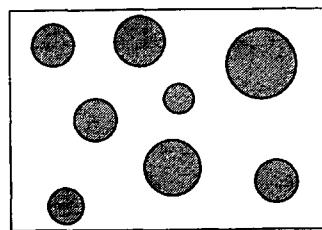


Рис. 2. Схематическое изображение областей гидрофобности в гидрогеле ВЭЭГ-ВБЭ-АК.

геля может быть дано в том числе и в рамках линейной модели, если принять во внимание его структурную неоднородность. Такая точка зрения подтверждается существованием эффекта повторного набухания гидрогеля при возрастании температуры, который был обнаружен впервые, и его интерпретация в рамках термодинамического подхода отсутствует. Мы покажем, что и этот эффект может найти свое объяснение в рамках линейной теории.

Рассмотрим качественную картину набухания гидрогеля, в котором присутствуют области гидрофобности, свободные от ионогенных групп. Если концентрация гидрофобной компоненты мала, размеры областей, где сосредоточены ионогенные группы, являются сравнительно большими. Точнее, выполняется условие

$$d_i \gg \lambda, \quad (1)$$

где d_i – характерный размер области, занятый ионогенными группами, а λ – дебаевская длина. Если критерий (1) выполнен, то внутри областей ионогенности соблюдается условие квазинейтральности. Это означает, что к описанию распределения подвижных ионов в областях, содержащих и не содержащих ионогенные группы, применима теория Доннана. В частности, сказанное справедливо и для областей ионогенности, сосредоточенных непосредственно вблизи поверхности гидрогеля. В данном случае ионная компонента давления набухания полностью определяется концентрацией подвижных ионов внутри области, содержащей ионогенные группы и, следовательно, может быть найдена по схеме, описанной в работе [5]. Эта схема аналогична трактовке механизма амбиполярной диффузии в физике плазмы: подвижные ионы под действием теплового движения покидают объем гидрогеля, в результате чего на его поверхности образуется двойной электрический слой. Поле такого слоя, с одной стороны, препятствует дальнейшему продвижению противоионов вглубь окружающего раствора, с другой стороны, поле действует и на нескомпенсированный заряд сетки, растягивая ее.

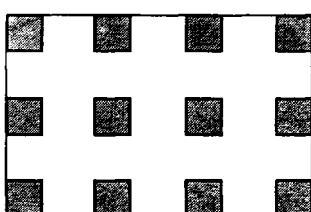


Рис. 3. Иллюстрация к отысканию ионной компоненты давления набухания в неоднородном гидрогеле. Области ионогенности обозначены штриховкой.

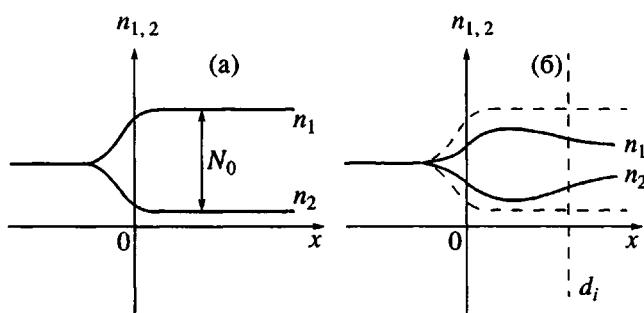


Рис. 4. Схематическое изображение профилей концентраций в гидрогеле с однородным (а) и неоднородным (б) распределением сеточного заряда. N_0 – плотность сеточного заряда, n_1 , n_2 – концентрации положительных и отрицательных ионов соответственно.

Сказанное означает, что среднее значение ионной компоненты давления набухания определяется не средним значением концентрации ионогенных групп, вычисленным по всему объему гидрогеля, а средним значением, вычисленным в поверхностном слое толщиной порядка дебаевской длины. Пример регулярного расположения областей ионогенности, который иллюстрирует рис. 3, наглядно показывает, что среднее значение концентрации ионогенных групп, вычисляемое в пределах поверхностного слоя, превышает ее среднее значение, вычисляемое по всему объему, вследствие чисто геометрических факторов.

Следовательно, пока критерий (1) продолжает выполняться, рост доли гидрофобной компоненты будет приводить к увеличению ионной компоненты давления набухания. Это подтверждается экспериментальными данными: начальные участки кривых 2 и 3 на рис. 1 находятся выше начального участка кривой 1.

Таким образом, при выполнении критерия (1) увеличивается ионная компонента давления набухания с повышением температуры. Интенсивность теплового движения диссоциированных ионов с ростом температуры увеличивается, все большее их число покидает объем гидрогеля и со-

ответственно повышается напряженность поля двойного слоя, которое растягивает сетку, увеличивая объем геля. Так происходит до тех пор, пока в формировании двойного слоя не принимают участия внутренние слои гидрогеля. С увеличением температуры растет дебаевская длина. В тот момент, когда критерий (1) перестает выполняться, перестает выполняться и условие квазинейтральности гидрогеля. При этом концентрация подвижных ионов в области заряженной сетки оказывается меньше, чем это предсказывает теория Доинана: тепловое движение вынуждает ионы выходить не только через наружную поверхность гидрогеля, но и через внутреннюю границу области ионогенности. В результате объем гидрогеля начинает уменьшаться (рис. 1, кривые 2, 3), так как все слагаемые давления набухания (кроме ионной компоненты) остаются постоянными.

Сказанное иллюстрирует рис. 4, где схематически проведено сравнение профилей концентраций подвижных ионов в случае $\lambda \ll d_i$ (однородное распределение сеточного заряда) и в случае $\lambda \geq d_i$ (неоднородное распределение сеточного заряда).

Таким образом, при увеличении температуры в действие действительно может вступить фактор, снижающий величину ионной компоненты давления набухания. Дальнейшее развитие событий уже зависит от размеров области гидрофобности d_h . А именно, если в исследуемом интервале температур будет выполняться критерий

$$d_i \leq \lambda \ll d_i + d_h, \quad (2)$$

то дальнейшее повышение температуры будет приводить к все большему уменьшению ионной компоненты давления набухания, и объем гидрогеля будет продолжать уменьшаться. Если же критерий (2) перестанет выполняться, т.е. дебаевская длина сможет “перекрыть” две соседние области ионогенности, разделенные гидрофобной, то увеличение температуры вновь будет приводить к возрастанию ионной компоненты давления набухания. Другими словами, все те области гидрофобности, для которых $d_h \ll \lambda$, просто “не воспринимаются” распределением подвижных ионов, получаемым в рамках гидродинамического приближения. При этом трудно представить, что процесс температурного коллапса и расширения гидрогеля будет повторяться периодически по мере вовлечения все новых слоев. Действительно, если условие $d_h \ll \lambda$ выполнено для одной области гидрофобности, то оно окажется выполненным и для всех других областей гидрофобности того же характерного размера. Иначе говоря, если области гидрофобности имеют примерно одинаковый характерный размер, то при $\lambda > d_h$ гель снова начинает вести себя как чисто ионогенный, и для него будет наблюдаться эффект повторного набухания (рис. 1, кривая 2).

Теория

Наиболее простые количественные результаты можно получить в рамках одномерной модели, предполагая, что рассматриваемый гидрогель имеет слоистую периодическую структуру, в которой чередуются области с нулевым и отличным от нуля значением плотности сеточного заряда. Схематический вид функции $N(x)$, описывающей пространственное распределение плотности сеточного заряда, дан на рис. 5.

В рамках этой модели описание температурной зависимости равновесной степени набухания гидрогеля сводится к решению уравнения Пуассона–Больцмана

$$-\frac{d^2\Phi}{dx^2} = 4\pi q \left(n_1 e^{-\frac{q\Phi}{kT}} - n_2 e^{\frac{q\Phi}{kT}} - N(x) \right), \quad (3)$$

где q – элементарный заряд, $\Phi(x)$ – пространственное распределение электростатического потенциала, n_1 и n_2 – концентрации положительных и отрицательных ионов в растворе вдали от поверхности гидрогеля. Предполагается, что нулевое значение потенциала соответствует квазинейтральному раствору, а сетка несет на себе отрицательный заряд. Функция $N(x)$ может быть записана в виде

$$N(x) = \theta(x) \sum_{-\infty}^{\infty} N_0 \operatorname{rect}(a, x - nx_0), \quad (4)$$

где

$$\theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x \geq 0 \end{cases} \quad \operatorname{rect}(a, x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & 0 \leq x < a \\ 0, & a \leq x \end{cases}$$

Запись (4) свидетельствует о том, что функция $N(x)$ отлична от нуля только в области, занимаемой гидрогелем (множитель $\theta(x)$) и о том, что внутри этой области она составлена из прямоугольников шириной a , отстоящих друг от друга на величину x_0 (период слоистой структуры). Вычислив пространственное распределение $\Phi(x)$, можно отыскать и концентрации подвижных ионов на границе гидрогель–раствор. Эти величины, согласно работе [5], как раз и определяют ионную компоненту давления набухания. Поскольку нас интересует поведение подвижных ионов в окрестности выполнения условий (1), (2), уравнение Пуассона–Больцмана (3) можно линеаризовать, разложив фигурирующие в нем экспоненты в ряд Тейлора:

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{4\pi q^2 C_0}{kT} \Phi + N(x) 4\pi q,$$

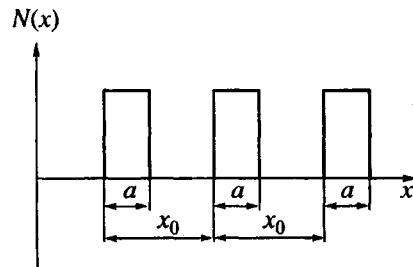


Рис. 5. Периодический профиль концентраций ионогенных групп, использованный для решения линейной задачи.

где $C_0 = n_1 = n_2$. Вдали от гидрогеля условие квазинейтральности заведомо выполнено, и под C_0 можно понимать просто концентрацию 1 : 1 соли в окружающем гидрогель растворе. Коэффициент при линейном члене есть не что иное, как обратный квадрат дебаевской длины

$$\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 = \frac{4\pi q^2 C_0}{kT}$$

(Мы используем единицы СГСЭ, а концентрации частиц измеряем в обратных кубических сантиметрах.) Перейдем к безразмерным величинам, измеряя потенциал Φ в единицах дебаевской длины, также отнесенной к начальной (комнатной) температуре T_0

$$\Psi = \frac{q\Phi}{kT_0}, \quad \xi = \frac{x}{\lambda_0}$$

Тогда

$$\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2 \Psi + \frac{N(x)}{C_0} \quad (5)$$

Напомним, что из решения уравнения (5) нам нужно получить только значение потенциала $\Phi(\Psi)$ в точке $x = 0$. В связи с этим температурная зависимость указанной величины по-прежнему определяется только коэффициентом при линейном члене.

Поскольку функция $N(x)$ зависит от x достаточно сложным образом, удобно воспользоваться аппаратом обобщенных функций и фундаментальных решений.

Фундаментальное решение $\varepsilon(x - x_0)$ уравнения вида (5), по определению, представляет собой отклик на δ -образное распределение неподвижных зарядов, сосредоточенное в точке с координатой x_0

$$\frac{d^2\varepsilon}{d\xi^2} - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda(T)}\right)^2 \varepsilon = \delta(x - x_0),$$

где $\delta(x)$ есть δ -функция Дирака. Решение уравнения (5) при произвольном распределении сеточного заряда может быть записано в виде интеграла свертки

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon(x-x') N(x') / C_0 dx \quad (6)$$

Учет граничных условий (квазинейтральность и равенство потенциала нулю в окружающем гидрогель растворе) следует провести при отыскании фундаментального решения $\varepsilon(x-x_0)$. А именно, при таких граничных условиях следует выбрать

$$\varepsilon(\xi) = -\frac{\lambda}{4\lambda_0} \left[\theta(-\xi) e^{\frac{\xi\lambda_0}{\lambda}} + \theta(\xi) e^{-\frac{\xi\lambda_0}{\lambda}} \right] \quad (7)$$

Первая экспонента спадает в области $\xi < 0$ (где отлична от нуля функция $\theta(-\xi)$), а вторая – в области $\xi > 0$ (где отлична от нуля функция $\theta(\xi)$). Интеграл свертки (6) можно рассматривать как суперпозицию вклада от отдельных “точечных” сеточных зарядов (точнее, от отдельных слоев). В частности из выражения (6) сразу следует, что если размеры областей гидрофильтности оказываются существенно меньшими дебаевской длины (это и есть характерный масштаб спада экспонента в формуле (7)), то распределение потенциала просто “не замечает дыр”, образованных областями гидрофильтности, – экспоненты их полностью перекрывают.

Покажем, что функция (7) действительно удовлетворяет уравнению (6). θ -функция (скачок Хевисайда) обладает свойствами

$$\frac{d\theta(-\xi)}{d\xi} = -\delta(\xi), \quad \frac{d\theta(\xi)}{d\xi} = \delta(\xi),$$

где δ – функция $\delta(\pm\xi)$ и ее производные отличны от нуля только при $\xi = 0$. В этой точке экспоненты, фигурирующие в выражении (7), принимают единичное значение. Поэтому дифференцирование уравнения (7) приводит к соотношению

$$\frac{d^2\xi}{d\xi^2} = -\delta''(\xi) + \delta''(\xi) - 2\frac{\lambda_0}{\lambda}\delta(\xi) - 2\frac{\lambda_0}{\lambda}\delta(\xi) + \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2 \xi$$

Видно, что функция $\varepsilon(x)$ действительно удовлетворяет уравнению (6), причем знак минус появляется из-за того, что мы рассматривали δ -образное распределение отрицательного заряда.

Таким образом, распределение потенциала ψ может быть найдено через свертку фундамен-

тального решения с последовательностью прямоугольных функций

$$\begin{aligned} \psi = \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{N_0 \lambda}{4C_0 \lambda_0} \right) \text{rect}(a, x' - nx_0) \times \\ \times \left(\theta(-x+x') e^{\frac{x-x'}{\lambda}} + \theta(x-x') e^{-\frac{(x-x')}{\lambda}} \right) d\left(\frac{x}{\lambda_0}\right) \end{aligned}$$

В этой формуле мы снова перешли к переменной интегрирования x . Легко видеть, что потенциал ψ представляет собой суперпозицию вкладов от каждого из прямоугольников

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} \psi_0(x - nx_0),$$

где вклад отдельного прямоугольника дается интегралом вида

$$\begin{aligned} \psi_0 = \frac{N_0 \lambda}{4C_0 \lambda_0} \int_{-\infty}^{\infty} \text{rect}(a, x') \times \\ \times \left\{ \theta(-x+x') e^{\frac{x-x'}{\lambda}} + \theta(x-x') e^{-\frac{(x-x')}{\lambda}} \right\} dx \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} \Phi_0 = \pi q \lambda N_0 \int_{-\infty}^{\infty} \text{rect}(a, x') \times \\ \times \left\{ \theta(-x+x') e^{\frac{x-x'}{\lambda}} + \theta(x-x') e^{-\frac{(x-x')}{\lambda}} \right\} dx' \end{aligned} \quad (8)$$

Функция $\theta(-x+x')$ отлична от нуля при $x' > x$, а функция $\theta(x-x')$ – при $x' < x$, поэтому соотношение (8) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \Phi_0 = \pi q \lambda N_0 \times \\ \times \left\{ e^{\frac{x}{\lambda}} \int_x^{\infty} \text{rect}(a, x') e^{\frac{-x'}{\lambda}} dx' + e^{\frac{-x}{\lambda}} \int_{-\infty}^x \text{rect}(a, x') e^{\frac{x'}{\lambda}} dx' \right\} \end{aligned}$$

Используя определение функции $\text{rect}(a, x)$, потенциал $\Phi(x)$ можно записать подробно:

$$\Phi_0(x) = \pi q \lambda N_0 \begin{cases} e^{\frac{x}{\lambda}} \int_0^a e^{\frac{-x'}{\lambda}} dx', & x < 0 \\ e^{\frac{x}{\lambda}} \int_z^a e^{\frac{-x'}{\lambda}} dx' + e^{\frac{-x}{\lambda}} \int_0^z e^{\frac{x'}{\lambda}} dx', & 0 \leq x \leq a \\ e^{\frac{-x}{\lambda}} \int_0^a e^{\frac{x'}{\lambda}} dx', & x > a \end{cases} \quad (9)$$

Видно, что за пределами области, где сосредоточен отрицательный заряд, искомая функция ведет себя точно так же, как и фундаментальное решение – зависимость от координаты является чисто экспоненциальной. Интегралы, фигурирующие в выражении (9), легко вычисляются. По мере увеличения дебаевской длины максимум распределения потенциала внутри выделенного прямоугольника становится все менее выраженным и возрастает роль “крыльев”. При достаточно больших значениях дебаевской длины “крылья” потенциала, обусловленные вкладами от различных зон ионогенности, перекрываются и потенциал приближается к постоянному значению, определяемому средней по объему гидрогелю концентрацией подвижных ионов.

Выписывать явный вид формул, вытекающих из соотношения (9), здесь нет необходимости, поскольку интерес для нас представляет только значение потенциала в точке $x = 0$ (на границе гидрогеля). Эта точка расположена слева от всех без исключения прямоугольников, и для нее можно записать

$$\varphi(0) = \pi q \lambda N_0 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nx_0}{\lambda}} \int_0^x e^{-\frac{x}{\lambda}} dx = \pi q \lambda N_0 \frac{1 - e^{-\frac{a}{\lambda}}}{1 - e^{-\frac{x_0}{\lambda}}} \quad (10)$$

(сумму, стоящую перед знаком интеграла, мы вычислили как геометрическую прогрессию).

Ионная компонента давления набухания определяется величиной $\frac{q\varphi(0)}{kT}$, точнее в рамках линейного приближения она имеет вид

$$Pe = \frac{1}{2} k T C_0 \left(\frac{q\varphi(0)}{kT} \right)^2 \quad (11)$$

Уравнение (11) следует из выражения (7), полученного при разложении больцмановских экспонент в ряд Тейлора с точностью до квадратичных членов.

Из формулы (10) следует

$$\frac{q\varphi(0)}{kT} = \frac{1}{4} N_0 \frac{1 - e^{-\frac{a}{\lambda}}}{1 - e^{-\frac{x_0}{\lambda}}}, \quad (12)$$

откуда непосредственно видно, что ионная компонента давления набухания определяется только отношением дебаевской длины к другим характерным масштабам задачи.

При малых λ ($\lambda \ll a, x_0$) и числитель, и знаменатель функции (12) практически не отличаются от единицы. В этом случае поведение гидрогеля определяется только ионогенным слоем, близким к границе гидрогеля. Далее, поскольку $a < x_0$,

при возрастании λ числитель убывает быстрее знаменателя, и тепловая диффузия подвижных ионов из области ионогенности в неионогенные слои еще не вступает в игру. При достаточно больших λ , когда $\frac{a}{\lambda}, \frac{x_0}{\lambda} \ll 1$, и числитель и знаменатель ведут себя практически одинаково. Это можно показать, разлагая числитель и знаменатель в ряд Тейлора

$$\frac{1 - e^{-\frac{a}{\lambda}}}{1 - e^{-\frac{x_0}{\lambda}}} \approx \frac{a/\lambda}{x_0/\lambda} = \frac{a}{x_0}$$

В таком случае области гидрофобности “стираются” под воздействием теплового движения, т.е. при достаточно большой дебаевской длине ее конкретная величина перестает иметь значение и образец гидрогеля ведет себя так, как если бы он был однородным.

Учитывая, что помимо структурного фактора (11) в выражение для давления набухания входит также температура, можно сделать вывод, что при вырождении структурного фактора степень набухания гидрогеля снова будет расти вместе с температурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что для трехкомпонентного гидрогеля на основе АК, ВБЭ и ВЭЭГ может наблюдаться более чем один экстремум на температурной зависимости степени набухания. Данное явление может быть интерпретировано на основе диффузионного подхода при учете структурных особенностей гидрогеля, содержащего гидрофобную компоненту.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Osada Y., Okuzaki H., Ggong J.P. // Trends in Polym. Sci. 1994. V. 2. P. 61.
2. Галаев И.Ю. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 505.
3. Beltran S., Baker J.P., Hooper H.H., Blanch H.W., Prausnitz J.M. // Macromolecules. 1994. V. 24. № 2. P. 549.
4. Otake K., Inomata H., Konno M., Saito Sh. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 2. P. 1345.
5. Будтова Т.В., Сулайменов И.Э., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 1. С. 147.

6. Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Er-mukhambetova B.B., Nam I.K. // Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1995. V. 16. P. 855.
7. Beltran S., Hooper H.H., Blanch H.W., Prausnitz J.M. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 2061.
8. Ilavsky M., Hroutz J., Havlicek I. // Polymer. 1985. V. 26. P. 151.
9. Shaikhutdinov E.M., Nurkeeva Z.S., Ermukhambetova B.B., Mun G.A. // Докл. НАН Республики Казахстан. 1994. № 5. С. 79.
10. Ben-Neim A. // Hydrophobic Interaction. New York: Plenum Press, 1980.
11. Nemethy G., Sheraga H.A. // J. Chem. Phys. 1962. V. 66. P. 1773.

Effect of the Structural Inhomogeneity of Polyelectrolyte Gels on their Thermal Sensitivity

**G. A. Mun, I. E. Suleimenov, Z. S. Nurkeeva,
S. E. Kudaibergenov, I. K. Nam, and V. A. Kan**

*Chemical Department, Al-Farabi Kazakh State National University,
ul. Vinogradova 95, Almaty, 480012 Kazakhstan*

Abstract—The effect of temperature on the behavior of hydrogels containing hydrophobic and ionogenic groups was studied by experimental and theoretical methods. It is demonstrated that the temperature dependence of the degree of gel swelling in these systems may exhibit several extrema (N-like curve). The phenomena observed are interpreted within the framework of the diffusion approach taking into account structural inhomogeneities of the hydrogel.