

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1998, том 40, № 3, с. 478–482

УДК 541.64:537.31

### ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА НА НАБУХАНИЕ ПОЛИАМФОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ<sup>1</sup>

© 1998 г. И. Э. Сулейменов\*, В. Б. Сагитов\*\*, А. А. Салина\*,  
С. Е. Кудайбергенов\*\*, З. С. Нуркеева\*\*, Е. М. Шайхутдинов\*

\*Казахский национальный технический университет  
480012 Алматы, ул. Саптаева, 22

\*\*Казахский государственный национальный университет им. Аль-Фараби. Химический факультет  
480012 Алматы, ул. Виноградова, 95

Поступила в редакцию 15.04.97 г.  
Принята в печать 10.11.97 г.

Обнаружено явление всестороннего набухания полиамфолитного гидрогеля под воздействием постоянного электрического тока. Теоретическая интерпретация явления дается с позиций диффузионного подхода. Показано, что в любых стационарных условиях ионная компонента давления набухания гидрогеля определяется только разностью между концентрацией подвижных ионов на границе гидрогель–раствор и их концентрацией в толще окружающего гидрогель раствора. При протекании через гидрогель электрического тока меняется средняя концентрация сеточных ионогенных групп на поверхности гидрогеля, что и приводит к его дополнительному набуханию.

#### ВВЕДЕНИЕ

Возможность широкого использования сшитых полимерных сеток во многом связана с их высокой чувствительностью по отношению к внешним воздействиям. В частности, хорошо изучено влияние кислотности и ионной силы среды на степень набухания гидрогеля [1, 2]. Активно ведутся работы по синтезу термочувствительных гидрогелей [3]. Однако изменение параметров среды по всему объему гидрогеля является не единственным способом модификации его характеристик. В частности, в работе [4] было показано, что характер коллапса геля в растворе соли, с которой вещество гидрогеля образует не растворимое в воде соединение, в значительной степени обусловлен только изменением свойств поверхностных слоев геля. Аналогичный вывод может быть сделан и для взаимодействия полиэлектролитного гидрогеля с линейными полиэлектролитами, способными образовывать интерполимерные комплексы с веществом гидрогеля за счет водородных связей. В этом случае образование интер-

полимерного комплекса на поверхности гидрогеля может увеличивать эффективную плотность сшивки в приповерхностном слое. При этом, поскольку полное число зарядов не изменяется, происходит увеличение плотности сеточного заряда вблизи поверхности. Как показано в работе [5], этого достаточно для увеличения результирующей степени набухания гидрогеля.

Изменение плотности заряда вблизи поверхности гидрогеля может происходить в том числе и под воздействием электрического тока. Существование деформаций образца гидрогеля было обнаружено уже в ранних исследованиях [6]. Аналогичные явления наблюдались также другими авторами [7]. Численные расчеты, показывающие, что изменение концентраций подвижных ионов под воздействием электрического тока может приводить к дополнительному набуханию катионного гидрогеля с анодной стороны, были проведены в работе [8].

В настоящей работе экспериментально и теоретически показано, что изменение состояния приповерхностных слоев полиамфолитного гидрогеля, обусловленное внешним электрическим

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант In Kr 95-0031).

полем, способно приводить к заметному увеличению его степени набухания в буферном растворе, причем дополнительное набухание происходит как с катодной, так и с анодной стороны образца.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы водонабухающие сополимеры винилового эфира моноэтаноламина (ВЭМЭА) и акриловой кислоты (АК), полученные путем  $\gamma$ -ионизированной сополимеризации указанных мономеров в присутствии сшивывающего агента – дивинилового эфира диэтиленгликоля [9]. В исходной мономерной смеси мольное отношение реагентов ВЭМЭА : АК составляло 70 : 30, доля сшивателя 6 мол. %, суммарная концентрация мономеров 6 мол. %.

Мольное соотношение ВЭМЭА : АК в образцах 22 : 78, причем изученные образцы находились в изоэлектрическом состоянии при pH 4.2. Степень набухания образцов в воде составляла 110 г/г. Для поддержания постоянных значений pH раствора использовали терефталатный буфер.

Цилиндрические образцы гидрогеля размещали посередине ячейки с платиновыми электродами, так, чтобы ось цилиндра была параллельна направлению протекания электрического тока. Изменения размеров образца гидрогеля регистрировали гравиметрически. Эксперименты проводили в гальваностатическом режиме в интервале изменения силы тока 0.3–30 мА. В качестве источника тока использовали потенциостат П-5827.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана масса образца полiamфолитного гидрогеля в зависимости от времени воздействия на него постоянного электрического тока. Для сравнения на рис. 2 приведено соответствующее изменение напряжения на электродах кюветы. В катионной (pH 3.0) и анионной форме (pH 6.2) образцы гидрогеля при прохождении тока сжимаются, доходя до некоторого равновесного состояния через 30–40 мин. Напряжение между электродами при этом уменьшается, достигая постоянного значения через тот же промежуток времени. В изоэлектрическом состоянии (pH 4.2) гидрогель при прохождении тока набухает, а напряжение между электродами соответственно возрастает.

### ТЕОРИЯ

Интерпретацию полученных результатов мы проведем на основе следующей теоремы.

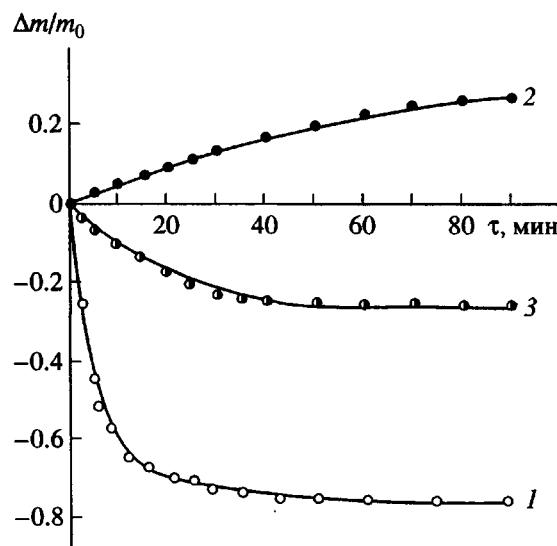


Рис. 1. Кинетические кривые относительного изменения массы полiamфолитного гидрогеля в электрическом поле при pH среды 3.0 (1), 4.2 (2) и 6.2 (3).  $I = 10$  мА.

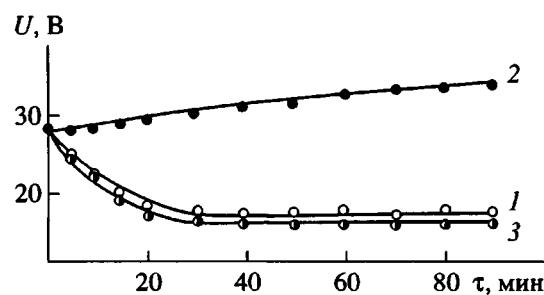


Рис. 2. Кинетика изменения напряжения между электродами для полiamфолитного гидрогеля при pH среды 3.0 (1), 4.2 (2) и 6.2 (3).  $I = 10$  мА.

Для стационарных условий ионная компонента давления набухания гидрогеля, находящегося в растворе, содержащем подвижные ионы, пропорциональна разности концентрации подвижных ионов на границе гидрогель–раствор и концентрации этих ионов в толще раствора.

Эта формулировка предполагает, что независимо от того, протекает ли ток через гидрогель или нет, в стационарных условиях имеет место соотношение

$$P = kT(n_1(l_1) + n_2(l_1) - n_1(\infty) - n_2(\infty)), \quad (1)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – концентрации подвижных противо- и коионов в той или иной точке соответственно. Точка с координатой  $x = l_1$  отвечает границе гидрогель–раствор. Символ бесконечности соответствует точке, находящейся в глубине окружающего гидрогель раствора.

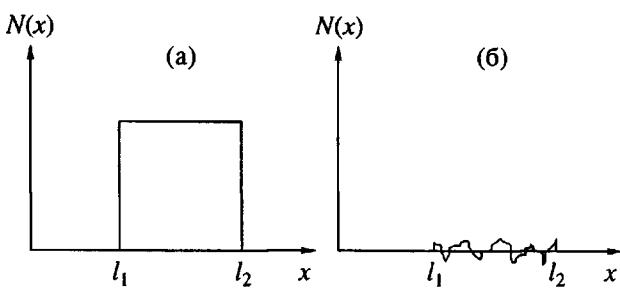


Рис. 3. Схема распределения зарядов в образце поликатионного (а) и полиамфолитного (б) гидрогеля в отсутствие электрического тока.

Справедливость соотношения (1) была доказана в работе [5] для случая сетки с зарядами одного знака, находящейся в растворе 1,1-электролита в отсутствие электрического тока. Сейчас мы покажем, что оно выполняется для произвольного, в том числе и полиамфолитного гидрогеля. Будем, следуя работе [5], применять одномерную модель. На рис. 3 схематически представлено распределение плотности заряда  $N(x)$ , связанного с сеткой, для катионного и полиамфолитного гидрогелей. Для полиамфолитного гидрогеля под  $N(x)$  мы будем понимать суммарное распределение зарядов различного знака

$$N(x) = Z_1 N_1(x) - Z_2 N_2(x), \quad (2)$$

где  $Z_1$  и  $Z_2$  – заряды положительных и отрицательных ионогенных групп. Коль скоро гидрогель находится в стационарных условиях, то функция  $N(x)$  не зависит от времени. Подчеркнем, что мы не делаем никаких предположений относительно вида функции  $N(x)$ . В частности, ее вообще можно положить отвечающей точечному распределению

$$N(x) = \frac{1}{V} \sum Z_i \delta(x - x_i) \quad (3)$$

Здесь  $\delta(x - x_i)$  есть  $\delta$ -функция Дирака,  $x_i$  – координата бесконечно тонкого заряженного слоя, которому в рамках трехмерной модели отвечал бы отдельный заряд.

Уравнения движения подвижных ионов в самом общем случае имеют вид

$$\begin{aligned} -D \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} (b E n_1(x)) &= 0 \\ D \frac{\partial^2 n_2}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} (b E n_2(x)) &= 0, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – концентрации положительных и отрицательных подвижных ионов,  $D$  и  $b$  – коэффициенты диффузии и подвижности соответственно,  $E$  – напряженность электрического поля. Мы записали последние уравнения в предположении, что коэффициенты диффузии  $D$  и подвижности  $b$  постоянны и одинаковы для ионов обоих типов. Это предположение облегчает запись уравнений, но не является принципиальным, поскольку в итоговые уравнения будет входить только отношение коэффициента диффузии к подвижности, которое в точности равно абсолютной температуре, выраженной в энергетических единицах. В стационарном случае при условии однородного распределения температур уравнения (4) допускают аналитическое решение

$$\begin{aligned} n_1 &= n_{10} \exp\left(-\frac{q\Phi(x)}{kT}\right) - j_1 \frac{q}{kT b_1} \times \\ &\times \exp\left(-\frac{q\Phi(x)}{kT}\right) \int_0^x \exp\left(+\frac{q\Phi(x)}{kT}\right) dx \end{aligned} \quad (5)$$

$$n_2 = n_{20} \exp\left(+\frac{q\Phi(x)}{kT}\right) + j_2 \frac{q}{kT b_2} \times$$

$$\times \exp\left(+\frac{q\Phi(x)}{kT}\right) \int_0^x \exp\left(-\frac{q\Phi(x)}{kT}\right) dx$$

( $q$  – элементарный заряд,  $\Phi(x)$  – профиль электростатического потенциала,  $j_1$  и  $j_2$  – константы интегрирования, которые, как будет показано ниже, имеют смысл плотности тока положительных и отрицательных ионов соответственно). Начало отсчета  $x = 0$  выбрано далеко за пределами гидрогеля, в области, где заранее выполняется условие квазинейтральности и условие  $E = \text{const}$ . Поэтому первые константы интегрирования  $n_{10}$  и  $n_{20}$ , очевидно, имеют смысл концентраций подвижных ионов вне гидрогеля. В силу условия квазинейтральности они совпадают:  $n_{10} = n_{20}$ . Вторые константы интегрирования имеют смысл тока подвижных ионов через раствор. Покажем это и одновременно убедимся, что результат (5) не зависит от выбора начала отсчета в области квазинейтральности вне гидрогеля. Для этого подставим в уравнение (5) выражение для профиля потенциала, соответствующего постоянному полю

$$\Phi(x) = -Ex$$

и выполним интегрирование. Для положительных ионов имеем

$$n_1 = n_{10} \exp\left(\frac{qEx}{kT}\right) - \frac{j_1}{b_1 E} \exp\left(\frac{q\phi(x)}{kT}\right) \times \\ \times \left[ \exp\left(-\frac{q\phi(x)}{kT}\right) - 1 \right] \quad (6)$$

Если  $j_1 = bEn_{10}$ , данное выражение тождественно равно  $n_{10}$  при любом  $x$ . Аналогичный результат имеет место и для отрицательных ионов, когда выполняется условие  $j_2 = bEn_{20}$ .

Если точка  $x$  выходит за пределы области квазинейтральности, то соотношение (6) уже, конечно, не справедливо. Однако связь

$$j_1/b_1 = j_2/b_2 \quad (7)$$

сохраняется при любых значениях  $x$ , в том числе и внутри гидрогеля. Из соотношения (7) следует важный результат

$$\frac{d(n_1 + n_2)}{dx} = \frac{qE(x)}{kT}(n_1 - n_2), \quad (8)$$

который выполняется при любых  $x$  и при любом профиле поля. В справедливости выражения (8) можно убедиться непосредственно дифференцируя уравнение (5) и замечая, что постоянные члены, образующиеся при дифференцировании интегралов, взаимно уничтожаются. Из соотношения (8) следует, что уравнение Пуассона-Больцмана

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = 4\pi q(n_1(x) - n_2(x) + N(x))$$

можно домножить на функцию  $E(x)$  и один раз проинтегрировать по  $x$ . Иначе говоря, независимо от того, протекает ли через систему электрический ток или нет, имеет место соотношение

$$\frac{E^2}{8\pi} = kT(n_1(x) + n_2(x) - n_{10} - n_{20}) + \\ + \int_0^x E(x)N(x)dx, \quad (9)$$

где константа интегрирования  $-(n_{10} + n_{20})$  выбрана исходя из условия квазинейтральности раствора далеко за пределами гидрогеля. Выражение (9) совпадает по виду с уравнением для давления набухания, полученным в работе [4], однако оно имеет несколько другой смысл. В работе [4] подсчитывалась электростатическая сила, действую-

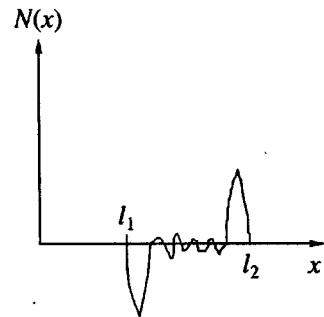


Рис. 4. Схема распределения зарядов в образце полиамфолитного гидрогеля в постоянном электрическом поле.

щая на нескомпенсированный заряд сетки со стороны заряженных частиц, покинувших занимаемый гелем объем под воздействием теплового движения. Поскольку система в целом электронейтральна, то эта сила совпадает с силой, действующей на нескомпенсированный заряд в окружающем гидрогель растворе со стороны заряда сетки. Это означает, что ионную компоненту давления набухания можно вычислить, подставляя в выражение (9) координату границы гидрогеля  $x = l_1$ . Поскольку при  $x < l_1$ , т.е. вне гидрогеля,  $N(x) = 0$

$$P = kT(n_1(x) + n_2(x) - n_{10} - n_{20})$$

Таким образом, справедливость формулы (1) доказана. С ее помощью можно интерпретировать наблюдавшееся в эксперименте дополнительное набухание полиамфолитного гидрогеля под воздействием электрического тока.

Рассмотрим предельный случай полиамфолитного гидрогеля, находящегося в точности в изоэлектрической точке. В этом предельном случае сеточные и подвижные заряды распределены равномерно, а ненулевое среднее поле отсутствует вовсе. В момент наложения электрического поля происходит поляризация: облако отрицательного заряда сдвигается относительно облака положительных зарядов. Сказанное равным образом относится и к подвижным, и к сеточным зарядам, причем последние сдвигаются настолько, насколько это позволяет гибкость звеньев сетки. В результате профиль сеточного заряда (если исключить из рассмотрения флюктуации, обусловленные собственно полиамфолитной природой геля) приобретает вид, условно изображенный на рис. 4. Другими словами, с катодной и анодной сторон образца возникает повышенный сеточный заряд и, следовательно, появляется дополнительная компонента давления набухания геля. Это означает, что в идеализированном случае

однородного распределения зарядов в плоскопараллельном образце полиамфолитного гидрогеля имеет место увеличение его массы в целом.

Анализ распределения плотности сеточного заряда в случае ограниченного образца представляет собой более сложную задачу, поскольку здесь требуется учет распределения внутренних напряжений по объему гидрогеля. В частности, для образца конечных размеров может оказаться существенной анизотропия набухания геля, обусловленная существованием выделенного направления.

## ВЫВОДЫ

Обнаруженный в работе эффект дополнительного набухания полиамфолитного гидрогеля под воздействием электрического тока подтверждает вывод о том, что силы, приводящие к набуханию геля, имеют поверхностную природу. Чтобы гидрогель приобрел возможность дополнительно набухать, достаточно увеличить плотность сеточного заряда не по всему объему образ-

ца, а только вблизи его границы. Такое изменение может быть существенно при помощи поляризации полиамфолитной сетки, протекающей под воздействием электрического поля.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ricka J., Tanaka T. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2916.
2. Suzuki A. // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 110. P. 199.
3. Park T.G., Hoffman A. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. № 1. P. 85.
4. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 93.
5. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 2. С. 147.
6. Tanaka T., Nishio I., Sun S., Ueno-Nishio S. // Science. 1982. V. 218. P. 467.
7. Osada Y., Hasebe M. // Chem. Lett. 1985. С. 1285.
8. Doi M., Matsumoto M., Hirose Y. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 5504.
9. Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Sigitov V.B. // Reports Nation. Acad. of Sci. Rep. of Kazakhstan. 1995. № 2. P. 58.

## Influence of the Electric Current on the Swelling of Polyampholyte Hydrogels

I. E. Suleimenov\*, V. B. Sagitov\*\*, A. A. Salina\*, S. E. Kudaibergenov\*\*,  
Z. S. Nurkeeva\*\*, and E. M. Shaikhutdinov\*

\* Kazakh National Technical University,  
ul. Saptaeva 22, Almaty, 480012 Kazakhstan

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

**Abstract**—Orientation-independent swelling of polyampholyte hydrogels under the action of direct electric current was discovered. This phenomenon is theoretically interpreted within the framework of the diffusion approach. It was shown that the ionic component of the hydrogel swelling pressure under arbitrary steady-state conditions depends only on the difference between the concentrations of mobile ions at the gel-solution interface and in the bulk of the solution surrounding the gel. When the electric current passes through the hydrogel, the mean concentration of active network ionic groups at the gel surface is changed and additional swelling takes place.