

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2006, том 48, № 11, с. 2053–2057

УДК 541(64+135)

### ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНАЯ РЕАКЦИЯ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫХ МИКРОГЕЛЕЙ

© 2006 г. Е. А. Карпушкин\*, А. С. Кечекьян\*\*, А. Б. Зезин\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет

119899 Москва, Ленинские горы

\*\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 25.04.2006 г.

Принята в печать 15.06.2006 г.

Впервые изучены процессы, протекающие в смесях противоположно заряженных микрогелевых частиц. Показано, что набухшие в воде частицы микрогелей с размером порядка 100 мкм способны эффективно взаимодействовать между собой в разбавленных и концентрированных дисперсиях с образованием связнодисперсных систем. Выделение воды и низкомолекулярных контрионов сетчатых полиэлектролитов, сопровождающее такое взаимодействие, показывает, что оно происходит в результате интерполиэлектролитной реакции между периферийными участками разноименно заряженных микрогелевых частиц в зоне их контакта.

#### ВВЕДЕНИЕ

Изучение свойств функциональных гидрогелей составляет значительную часть современных исследований в области физикохимии полимеров. Такой интерес связан с тем, что гидрогели, будучи материалами, свойства которых в зависимости от внешних условий изменяются в широких пределах, могут оказаться незаменимы для создания мягких исполнительных механизмов и роботов. В настоящее время известны гели, чувствительные к изменению температуры, pH, ионной силы окружающего раствора, электрического и магнитного полей. Это позволяет легко оперировать их функциональной активностью, создавать на основе этих гелей системы с обратной связью.

Среди гидрогелевых материалов особое место занимают микрогели с размерами частиц от нескольких единиц до нескольких сотен микромет-

ров. Они занимают промежуточное положение между макро- и наногелями, и на их свойства оказывают влияние как поверхностные явления, так и процессы, протекающие в объеме геля. Очень интересны и перспективны полиэлектролитные гели, способные тысячекратно изменять свой объем (явление коллапса гелей) в ответ на изменяющиеся условия и, особенно, в результате взаимодействия с высоко- и низкомолекулярными амфи菲尔ными соединениями [1]. К сожалению, при создании материалов на основе одноименно заряженных микрогелей возникает проблема отсутствия липкости у частиц. Эта проблема может быть решена путем создания смешанных систем, содержащих частицы противоположно заряженных микрогелей, однако до сегодняшнего дня такие попытки неизвестны.

В настоящей работе предпринята первая попытка наблюдения и анализа процессов, протека-

E-mail: eukar@acdlabs.ru (Карпушкин Евгений Александрович).

ющих при взаимодействии противоположно заряженных микрогелевых частиц.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали анионные сетчатые полимеры 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (**ПАМПС-Na**) либо акрилата натрия (**ПА-Na**) и катионные сетчатые полимеры хлорида диаллилдиметиламмония (**ПДАХ**) либо хлорида триметиламмонийэтилакрилата (**ПЭАХ**).

Сетчатые полимеры получали радикальной сополимеризацией соответствующих мономеров с N,N'-метиленбисакриламидом в водных растворах при 45–50°C как описано ранее [2, 3]. Содержание сшивателя составляло от 1 мол. % (ПДАХ, ПЭАХ) до 2–4 мол. % (ПА-Na, ПАМПС-Na) от суммарного количества мономеров. Полимеризацию инициировали персульфатом аммония.

Микрочастицы гелей получали механическим диспергированием макроскопических образцов набухших гелей путем продавливания через плетеную сетку из нержавеющей стали с размером ячейки 280 микрометров.

Композиты (смеси микрогелей противоположного знака заряда) получали смешением микрогелевых частиц разного сорта в разбавленных (5 об. % фазы равновесно набухшего микрогеля) дисперсиях или смешением равновесно набухших микрогелей, не содержащих свободной воды. Для более интенсивного перемешивания смеси микрогелевых частиц многократно продавливали через сетки.

Равновесную степень набухания гидрогелей определяли как  $H = \frac{m_h - m_0}{m_0}$ , где  $m_h$  и  $m_0$  – масса равновесно набухшего в воде и высушенного до постоянной массы образцов геля соответственно.

Присутствие хлорид-ионов в равновесной жидкости обнаруживали капельной реакцией с нитратом серебра после отделения микрогеля. Количественно содержание хлорид-ионов определяли гравиметрически, взвешивая образующийся хлорид серебра, а также титрованием супернатанта раствором нитрата серебра – осадительным в присутствии бихромата натрия либо кондуктометрическим [4].

Проводимость растворов измеряли кондуктометром CDM83 с измерительной ячейкой модели CDC304 ("Radiometer", Дания).

Микроскопические исследования проводили на оптическом микроскопе "Микмед 2-20" (Россия).

Качественные закономерности взаимодействия справедливы для широкого круга изученных нами пар микрогелей противоположно заряженных полиэлектролитов. Количественные характеристики взаимодействия будут иллюстрированы данными, полученными для смесей микрогелей сетчатых ПАМПС (4 мол. % сшивателя,  $H = 170$ ) и ПДАХ (1 мол. % сшивателя,  $H = 245$ ). Массовое соотношение катионного и анионного микрогелей во всех экспериментах составляло 1:1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате продавливания макроскопических образцов гидрогелей через сетки образовывалась вязкая однородная масса. Для определения размеров микрогелевых частиц эту массу разбавляли водой в 20 раз и прокрашивали родамином 6Ж для анионных или кислотным алым для катионных микрогелей в течение 5–6 ч. Количество красителя составляло 2–3 мол. % от количества заряженных групп в геле. В поле оптического микроскопа окрашенные частицы микрогеля, полученного однократным продавливанием макрогеля через сетку, выглядят как неправильные многогранники, размер которых несколько меньше размера ячейки сетки.

После интенсивного перемешивания индивидуальных микрогелей в разбавленных (5–10 об. % фазы микрогеля) водных и водно-солевых средах (0–0.20 моль/л NaCl) образуется несвязанная седиментационно неустойчивая дисперсия. В то же время при добавлении к такой дисперсии при перемешивании дисперсии противоположно заряженного микрогеля немедленно образуется рыхлый студнеобразный связнодисперсный образец. Это является, очевидно, результатом взаимодействия противоположных по знаку заряда микрогелевых частиц.

Для установления природы "интергелевого" взаимодействия мы анализировали содержание хлорид-ионов в водной фазе, контактировавшей с

гелевыми частицами. Как и следовало ожидать, водная фаза, находившаяся в контакте с индивидуальными микрогелями (как катионными, так и анионными), не содержит хлорид-ионов, в то время как водная фаза, контактировавшая со смесью противоположно заряженных микрогелей, дает положительную реакцию на хлорид-ионы.

При интенсивном перемешивании смеси концентрированных, не содержащих свободной воды, противоположно заряженных микрогелей выделяется заметное количество водной фазы, в которой после ее отделения от образовавшейся связнодисперской массы обнаруживаются хлорид-ионы. Продавливание такого смешанного геля через металлическую сетку приводит к выделению дополнительного количества свободной воды, в которой также обнаруживаются хлорид-ионы.

Итак, взаимодействие противоположно заряженных микрогелевых частиц сопровождается выделением воды с растворенными низкомолекулярными контрионами исходных гелей. То же самое происходит в результате интерполиэлектролитных реакций между парами противоположно заряженных линейных полиэлектролитов [5], а также в результате взаимодействия сетчатых полиэлектролитов с противоположно заряженными линейными полиэлектролитами [6], дендримерами [7] и белками [8]. Если провести параллели между всеми этими процессами, то можно заключить, что слипание микрогелевых частиц происходит за счет образования интерполиэлектролитного комплекса на границе зерен противоположно заряженных микрогелей.

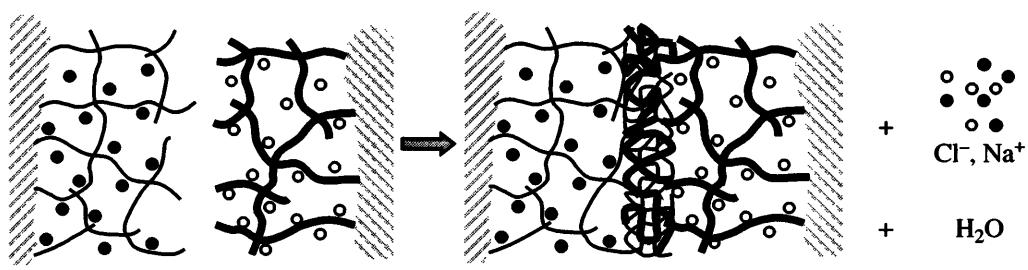
Хорошо известно, что низкомолекулярные, в том числе простые, соли ослабляют интерполиэлектролитное взаимодействие, и при концентра-

Характеристики интерполиэлектролитной реакции в смеси микрогелей ПАМПС-На и ПДАХ, определенные по выделению ионов  $\text{Cl}^-$  разными методами

Метод	$n(\text{Cl}^-) \times 10^5$ , моли	$n_0(\text{Cl}^-) \times 10^4$ , моли	$\theta, \%$
Осадительное титрование	1.68	1.07	$16 \pm 3$
Кондуктометрическое титрование	1.75	1.07	$16 \pm 2$
Гравиметрия	1.27	1.07	$12 \pm 2$

ции соли, превышающей критическую, интерполиэлектролитный комплекс вообще не образуется [5]. Это справедливо и применительно к взаимодействию частиц противоположно заряженных микрогелей. Так, при смешении разбавленных дисперсий (5 об. %) микрогелей ПА-На и ПДАХ в растворах с концентрацией  $\text{NaCl}$  0.35 моль/л и выше образование агрегированных частиц визуально не наблюдается. При смешении анионного микрогеля ПАМПС-На с гидрогелем ПДАХ агрегаты перестают образовываться только при концентрации  $\text{NaCl}$  1.5 моль/л, что хорошо согласуется со значительно большей устойчивостью полиэлектролитных комплексов, образованных сульфонатсодержащими полианионами, по сравнению с комплексами карбоксилатсодержащих полианионов [9].

Основываясь на приведенных выше наблюдениях, взаимодействие между микрогелевыми частицами можно представить следующим образом:



Здесь  $\curvearrowleft = \overset{+}{\curvearrowleft}$ ,  $\curvearrowright = \overset{-}{\curvearrowright}$ ,  $\overline{\curvearrowleft\curvearrowright} = \overline{\overset{+}{\curvearrowleft}\overset{-}{\curvearrowright}}$ ;  $\bullet = \text{Cl}^-$  и  $\circ = \text{Na}^+$ .

Количество выделившихся в раствор ионов  $\text{Cl}^-$  совпадает с количеством положительно заряженных звеньев поликатионной сетки, образовавших солевые связи с отрицательно заряженными звеньями полианионной сетки. Из условия электронейтральности системы следует, что то же самое должно быть справедливо и в отношении ионов  $\text{Na}^+$  – контрионов полианионной сетки. Отношение количества выделившихся хлорид-ионов  $n(\text{Cl}^-)$  к их общему количеству  $n_0(\text{Cl}^-)$  дает суммарную глубину превращения в интерполиэлектролитной реакции между периферийными участками частиц микрогелей,  $\theta = \frac{n(\text{Cl}^-)}{n_0(\text{Cl}^-)}$ .

Значения глубины превращения в изученных реакциях, определенные из данных по количеству выделившихся контрионов, приведены в таблице. Видно, что значения  $\theta$ , найденные при измерении количества ионов  $\text{Cl}^-$  разными методами, удовлетворительно согласуются между собой. Значения  $\theta$  колеблются около величины 15%, которая явно завышена для сферических частиц микрогелей с радиусом 100 мкм. Такие значения  $\theta$  предполагают слишком глубокое проникновение противоположно заряженных частиц друг в друга (схема). Причинами переоценки  $\theta$  могут быть существенная несферичность частиц микрогеля и соответственно их высокоразвитая поверхность, а также наличие значительной фракции малых частиц, неизбежно появляющихся в результате хрупкого разрушения сильно набухших гелей. Очевидно, для правильного описания процесса необходимы более подробные исследования.

Близкое значение  $\theta$  ( $19 \pm 3\%$ ) получено из данных по изменению степени набухания микрогелей ПАМПС-На (гель 1) и ПДАХ (гель 2). Степень набухания смеси микрогелей ( $H = 160$ ) ниже, чем средняя степень набухания исходных микрогелей, которую можно оценить по формуле

$$H = \frac{H_1 H_2}{w_1 H_2 + w_2 H_1},$$

где  $H_1 = 170 \pm 10$  и  $H_2 = 245 \pm 15$  – степени набухания, а  $w_1$  и  $w_2$  – массовые доли гелей 1 и 2 в смеси. Степень превращения рассчитана в предположении, что степень набухания интерполиэлектролитного комплекса (ИПЭК), образующегося при взаимопроникновении частиц противоположно заряженных гидрогелей, пренебрежимо мала ( $H_{\text{ИПЭК}} \approx 1$ ) по сравнению со степенью набухания исходных гелей ( $H \sim 100$ ). В этом случае доля массы (объема) частиц, подвергшихся коллапсу вследствие интерполиэлектролитной реакции,

дается простым выражением  $\theta = \frac{\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}}{m}$ , где

$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$  – потеря массы воды в результате смешения микрогелей,  $m$  – суммарная масса воды в равновесно набухших индивидуальных микрогелях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 229.
2. Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Комаров В.С., Разводовский Е.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2637.
3. Durmaz S., Okay O. // Polymer. 2000. V. 41. № 10. P. 3693.
4. Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А. Аналитическая химия элементов. Хлор. М.: Наука, 1983.
5. Зезин А.Б., Рогачева В.Б. // Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973. С. 3.
6. Рогачева В.Б., Превыш В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2120.
7. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Panova T.V., Vykova E.V., Joosten J.G.H., Brackman J. // Faraday Disc. 2005. V. 128. № 1. P. 341.
8. Карабанова В.Б., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1861.
9. Изумрудов В.А., Бронич Т.К., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1224.

## Interpolyelectrolyte Reaction between the Particles of Oppositely Charged Microgels

E. A. Karpushkin<sup>a</sup>, A. S. Kechek'yan<sup>b</sup>, and A. B. Zezin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia

<sup>b</sup> Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia  
e-mail: eukar@acdlabs.ru

**Abstract**—Processes that take place in oppositely charged microgel particles were studied for the first time. It was shown that water-swollen microgel particles of about 100  $\mu\text{m}$  in size were capable of interacting in dilute and concentrated dispersions to produce continuous dispersed systems. This interaction is accompanied by the release of water and low-molecular-mass counterions of network polyelectrolytes. Their liberation is due to the interpolyelectrolyte reaction between peripheral regions of unlike charged microgel particles in the particle contact zone.