

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 3, с. 355–364

ПОЛИМЕРНЫЕ
СЕТКИ

УДК 541.64:536(4+7)

ПАРАМЕТР БИНАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЛАБО СШИТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГЕЛЯХ ВБЛИЗИ ПОРОГА КОЛЛАПСА¹

© 2011 г. А. П. Сафронов, И. А. Камалов

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 20.05.2010 г.
Принята в печать 27.09.2010 г.

Экспериментально исследовано поведение частично ионизированных слабо сшитых гелей на основе полиакриламида, которые претерпевают дискретный фазовый переход — коллапс в водно-ацетонных смесях, а также гелей полиакриловой и полиметакриловой кислот, для которых в тех же условиях характерна постепенная контракция. Методом изотермической калориметрии измерены концентрационные зависимости энтальпии набухания гелей в смесях с объемной концентрацией ацетона 0, 20, 30 и 40%, использованные для расчета параметра взаимодействия полимерной сетки со средой по мере приближения к пороговой концентрации коллапса. В резко коллапсирующих гелях на основе полиакриламида вплоть до концентрации ацетона 40% энтальпийный параметр взаимодействия не превышает 0.2, что существенно меньше критического значения. В противоположность этому в гелях на основе поликислот, для которых характерна плавная контракция, энтальпийный параметр достигает значения 0.6 при том же содержании ацетона. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ослабление энергетики взаимодействия слабо сшитой заряженной полимерной сетки со средой не является решающей причиной дискретного фазового перехода—коллапса.

Яркая особенность полиэлектrolитных гелей — их способность к резкому уменьшению объема под влиянием небольших изменений внешних параметров [1]. Обратимое уменьшение степени набухания геля представляет собой макроскопическое проявление перехода макромолекулярных цепей от рыхлого клубка в более плотную конформацию [2]. В этом смысле полиэлектrolитные гели относятся к редкому классу систем, в которых молекулярное по природе, микроскопическое по масштабу и очень сложное по механизму свойство можно в буквальном смысле наблюдать невооруженным глазом. С практической точки зрения понимание механизма коллапса полиэлектrolитных гелей открывает

возможности получения перспективных биосовместимых материалов, способных к управляемому механическому отклику на контролируемое химическое, температурное, электрохимическое воздействие, для их использования в актуаторах, искусственных мышцах и т.д.

На качественном уровне природу коллапса полиэлектrolитного геля можно считать установленной. В работах [3–6] показано, что изменение объема геля обусловлено балансом следующих основных вкладов в свободную энергию:

$$F = F_{\text{комб, пол}} + F_{\text{комб, ион}} + F_{\text{деф}} + F_{\text{электр}} + F_{\text{взаим}}, \quad (1)$$

где $F_{\text{комб, пол}}$ — комбинаторный вклад, обусловленный сегментальной гибкостью участков цепи между узлами сетки (субцепей), обычно рассматриваемый в рамках теории Флори–Хаггинса; $F_{\text{комб, ион}}$ — комбинаторный вклад теплового движения противоионов; $F_{\text{деф}}$ — вклад, обусловленный упругостью участков цепи, деформируемых относительно невозмущенной конформации гауссова клубка; $F_{\text{электр}}$ — вклад электростатиче-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы” (грант 2.1.1/1535) и Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” (проект НК-43П).

E-mail: ikamalov@pochta.ru (Камалов Илья Абузарович).

ского взаимодействия; $F_{\text{взаим}}$ — вклад невалентного взаимодействия полимерной сетки и среды, в которой происходят набухание и коллапс.

Электростатический вклад $F_{\text{электр}}$, оцениваемый в рамках теории Дебая—Хюккеля, часто исключают из рассмотрения [7], поскольку он пренебрежимо мал по сравнению с другими. Комбинаторные вклады $F_{\text{комб, пол}}$ и $F_{\text{комб, ион}}$ способствуют набуханию сетки, вклад упругости $F_{\text{деф}}$ ограничивает набухание сверху, а вклад $F_{\text{взаим}}$ ответствен за сжатие геля при изменении качества среды как растворителя. В ряду других слагаемых уравнения (1) для вклада $F_{\text{взаим}}$ характерно то, что он не только обеспечивает возможность существенного сжатия геля, но и в отличие от остальных он не имеет универсального характера, а определяется химической природой полимера, среды и внешними условиями.

Предлагавшиеся выражения для $F_{\text{взаим}}$ носят эмпирический характер. Наиболее часто используют простейшую форму, следующую из теории Флори—Хаггинса [8]:

$$F_{\text{взаим}} = \chi\phi(1 - \phi), \quad (2)$$

где ϕ — объемная доля полимера в геле, χ — параметр бинарного взаимодействия Флори—Хаггинса, который рассматривается либо как константа, либо как линейная функция концентрации полимера:

$$\chi = \chi_0 + \chi_1\phi \quad (3)$$

Значения $\chi > 0.5$ обуславливают тенденцию геля к коллапсу. Параметр χ принято разделять на энтальпийный χ_H и энтропийный χ_S вклады [8]:

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (4)$$

При теоретическом описании коллапса [6, 9–11] χ обычно рассматривают как подгоночный параметр, значение которого обеспечивает коллапс сетки геля определенной степени ионизации. Однако такой способ вычисления параметра χ из кривых коллапса не дает информации для понимания его молекулярного механизма взаимодействий. Для этого необходимо привлекать данные независимых термодинамических измерений. Разрозненность и малочисленность экспериментальных термодинамических работ, посвященных измерению параметра χ в коллапсирующих системах, удручает. Можно отметить только работы [12–14], в которых была систематически исследована контракция ионизированных акрилатных гелей в растворах галогенидов различных металлов, измерены значения параметра χ изопиестическим методом давления набухания и показано, что концентрационная зависимость χ хорошо описывается уравнением (3) с константами $\chi_0 = 0.45$, $\chi_1 = 0.20$ – 0.53 . Однако полученные значения параметра χ не разделены на энтальпийную и энтропийную составляющие,

что необходимо для понимания молекулярного механизма коллапса.

Задача настоящего исследования состояла в экспериментальном изучении энтальпии взаимодействия сетки полиэлектролитного геля со средой в коллапсирующей системе и оценке тенденции изменения энтальпийного параметра бинарного взаимодействия χ_H в процессе постепенного ухудшения качества растворителя, приводящего к коллапсу геля. Оценка энтальпийного параметра позволяет отдельно рассмотреть вклад межмолекулярного взаимодействия сетки и среды и оценить его влияние на формирование предпереходного состояния геля. Исследования проводили на примере классической системы, описанной Танака [5], — гидрогелях сополимеров акриламида с солями акриловой и метакриловой кислот, коллапсирующих при добавлении ацетона. Измеряли энтальпию их набухания в водно-ацетоновых смесях разного состава в зависимости от исходной концентрации полимера в геле, что позволило рассчитать значения параметра бинарного взаимодействия χ_H . Дополнительно изучали гели на основе индивидуальных полиакриловой и полиметакриловой кислот с той же степенью ионизации, которые в водно-ацетоновых смесях не претерпевают коллапс, а плавно контрактируют, и попытались на качественном уровне разобраться в причинах наблюдаемых различий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были синтезированы полиэлектролитные гидрогели сополимеров акриламида и акрилата калия (ПАА/КПАК), акриламида и метакрилата калия (ПАА/КПМАК), а также гомополимеров акриловой кислоты и акрилата калия (ПАК/КПАК), метакриловой кислоты и метакрилата калия (ПМАК/КПМАК). Гели синтезировали методом радикальной полимеризации в 2.7 М водном растворе. Акрилат и метакрилат калия получали нейтрализацией соответствующих кислот раствором гидроксидов калия до синтеза. Концентрация сшивающего агента метилendiакриламида $\text{CH}_2(\text{NHCOCH}_2)_2$ составляла 0.027 моль/л. Инициатором полимеризации служил пероксодисульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (концентрация 0.017 моль/л). Полимеризацию проводили в цилиндрических ПЭ-формах внутренним диаметром 9 мм при 60°C в течение 2 ч. После полимеризации гели промывали в течение двух недель при ежедневной смене воды до достижения постоянного значения рН 6.2, соответствовавшего использованному дистилляту. Для всех гелей мольная доля ионогенных групп по соотношению, взятому для синтеза, равна 10%. В гелях ПАА/КПАК и ПАА/КПМАК неионизированные звенья (90 мол. %) были акриламидными, а в ге-

лях ПАК/КПАК и ПМАК/КПМАК – кислотными. Содержание ионогенных групп после промывки определяли термогравиметрическим методом при прокаливании до 800°C. В этих условиях звенья КПАК и КПМАК деструктурируют до K_2CO_3 , что позволило по сухому остатку измерить их содержание, которое составило 4%.

Равновесную степень набухания гелей в воде и водно-ацетоновых смесях различного состава находили гравиметрическим методом, выдерживая предварительно отмытые образцы при 25°C в течение 10 суток для достижения состояния равновесия. Объем жидкости превышал объем геля более чем в 100 раз, что обеспечивало практическое постоянство соотношения ацетона и воды.

Тепловые эффекты набухания гелей в воде и водно-ацетоновых смесях измеряли на изотермическом микрокалориметре типа Кальве ДАК-1-1 (Экспериментальный завод научного приборостроения, Черноголовка) при 25°C. Набухшие гели предварительно механически измельчали и гомогенизировали пропусканием через капилляр диаметром 0,5 мм, после чего высушивали при 40°C. Точную навеску (около 30 мг) помещали в тонкостенную стеклянную ампулу объемом 0,5 мл и сушили в вакууме до постоянной массы, затем добавляли заданное количество растворителя. В качестве растворителя использовали воду и водно-ацетоновые смеси, содержащие 20, 30 и 40 об. % ацетона. Гели с различной концентрацией полимера готовили набуханием сухого образца в определенном количестве растворителя в запаянных ампулах при 40°C в течение 2–3 суток. После термостатирования в калориметрической ячейке ампулу разбивали в избыток растворителя и находили энтальпию набухания до достижения равновесия. Длительность тепловыделения (возвращения показаний калориметра на базовую линию) составляла 2–4 ч в зависимости от образца. Все измерения проводили при 25°C. Относительная погрешность при этом составляла 5% для тепловых эффектов, превышающих 10 Дж/г, и 10% для тепловых эффектов в диапазоне 1–10 Дж/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости равновесной степени набухания гелей от содержания ацетона в водно-ацетоновой смеси. Равновесная степень набухания гелей в воде (дана в скобках), которой отвечают точки на оси ординат, изменяется в ряду ПМАК/КПМАК(28) < ПАА/КПМАК(45) < ПАА/КПАК(60) < ПАК/КПАК(72). В целом можно отметить, что степень набухания растет по мере замещения метакрилатных звеньев на акриламидные и на акрилатные, что отражает увеличение гидрофильности звеньев полимерной сетки.

Во всех случаях по мере добавления ацетона в водную среду степень набухания уменьшается. Однако характер уменьшения степени набухания для гелей разной природы отличается. Объем гелей, сетка которых в основном образована акриламидными звеньями, резко уменьшается – коллапс при объемной концентрации ацетона 53%. Такие гели хорошо исследованы в литературе, начиная с работ Tanaka [4, 5], который, основываясь на дискретном характере перехода, отнес наблюдаемый коллапс к фазовым переходам первого рода. Представленные на рис. 1 зависимости хорошо согласуются с литературными данными [5]. Однако гели на основе поликислот ПАК и МПАК не претерпевают дискретного фазового перехода первого рода. Это наблюдается как для сильно набухающего гидрогеля ПАК/КПАК, так и для относительно слабо набухающего геля ПМАК/КПМАК. Для обоих гелей контракция происходит плавным образом по мере увеличения содержания ацетона в смеси.

Учитывая то, что во всех случаях доля ионизированных групп была одинакова, отсутствие дискретного фазового перехода для гелей на основе поликислот вызывает вопрос. Для геля ПАК/КПАК, который имеет наибольшую степень набухания и соответственно наибольшую гидрофильность, можно предположить, что дискретный фазовый переход (коллапс) не происходит, поскольку вода имеет большее сродство к полимерной сетке. Однако резкий коллапс не наблюдается и в геле ПМАК/КПМАК, у которого степень набухания ниже, а качество растворителя хуже, чем в случае гелей на основе ПАА. Насколько нам известно, в литературе отсутствует анализ причин такого поведения гелей поликислот. Достаточно разумно предположение о том, что причина состоит в тонких деталях взаимодействия полимерной сетки со средой, которые могут отличаться для гелей, содержащих акриламидные и кислотные звенья. В связи с этим представляло интерес определить параметр взаимодействия χ_H в гелях различной природы и сопоставить их. Были проведены прямые калориметрические измерения энтальпии сольватации гелей водно-ацетоновыми смесями.

Энтальпия сольватации геля в равновесно набувшем состоянии характеризует суммарный выигрыш (или проигрыш) в энергии межмолекулярного взаимодействия при изменении степени набухания. В принципе можно было бы оценивать данную величину, постепенно удаляя растворитель из геля и измеряя соответствующие изменения энтальпии. Однако методически проще не удалять жидкую среду из равновесно набухшего геля, а напротив, постепенно прибавлять растворитель к высушенному образцу геля. В то же время прямое калориметрическое титрование характеризуется высокой экспериментальной погреш-

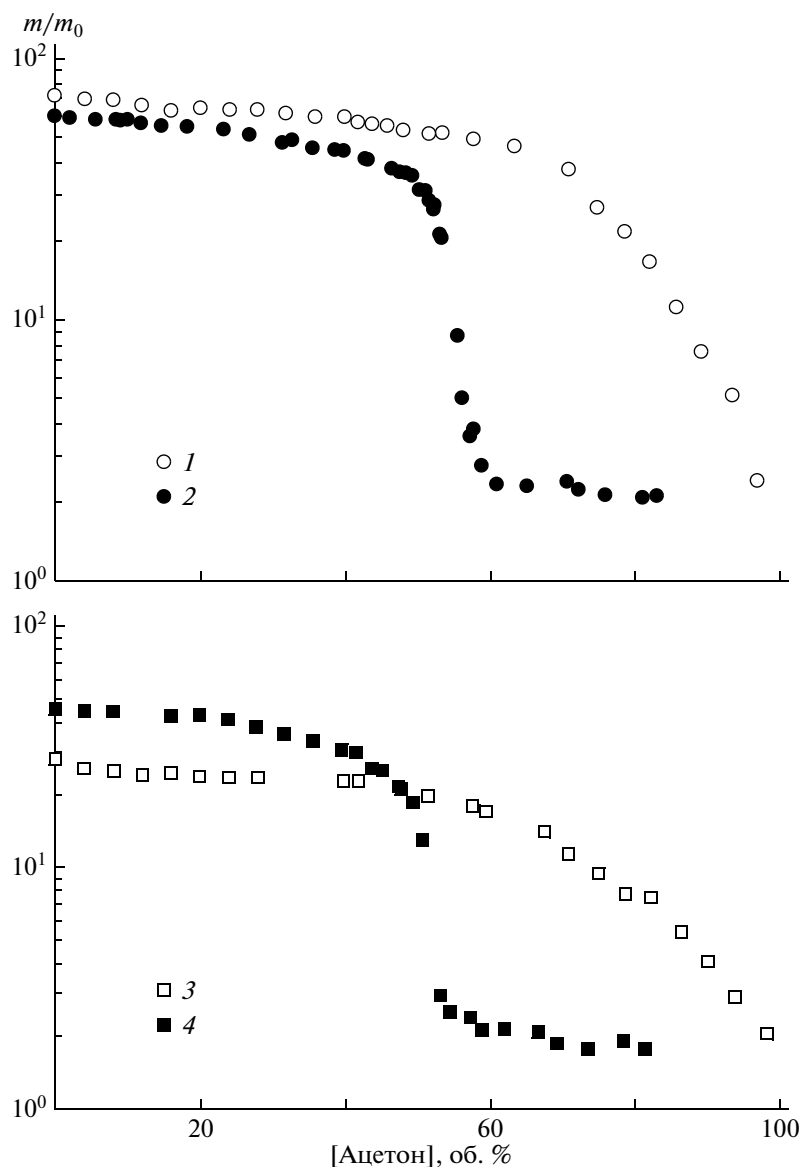


Рис. 1. Зависимости равновесной степени набухания гелей ПАК/КПАК (1), ПАА/КПАК (2), ПМАК/КПМАК (3), ПАА/КПМАК (4) при 25°C от содержания ацетона в водно-ацетоновой смеси.

ностью, в связи с чем измерения энтальпии набухания проводят не на одном образце, а на наборе образцов геля, содержащих разное остаточное количество растворителя, определяя для каждого энтальпию набухания до равновесного состояния [15].

Типичные зависимости энтальпии набухания $\Delta H_{\text{наб}}$ гелей в избытке растворителя (воды и водно-ацетоновых смесей разного состава) от исходной объемной доли полимера в образце геля представлены на рис. 2. Точки на кривой отвечают энтальпии набухания геля с заданной объемной долей полимера до равновесной степени. Данные ограничены объемной долей полимера

$\varphi_2 < 0.7$, поскольку более концентрированные системы находятся в стеклообразном состоянии, и энтальпия их набухания содержит существенный вклад неравновесности [15], анализ которого выходит за рамки настоящей работы. Значения энтальпии набухания отнесены к 1 молю растворителя.

На рис. 2 видно, что зависимости $\Delta H_{\text{наб}}$ знакопеременны — при низких концентрациях полимера энтальпия набухания отрицательна, а при более высоких концентрациях она становится положительной и практически линейно возрастает.

В работе [16] было показано, что подобный вид концентрационной зависимости энтальпии раз-

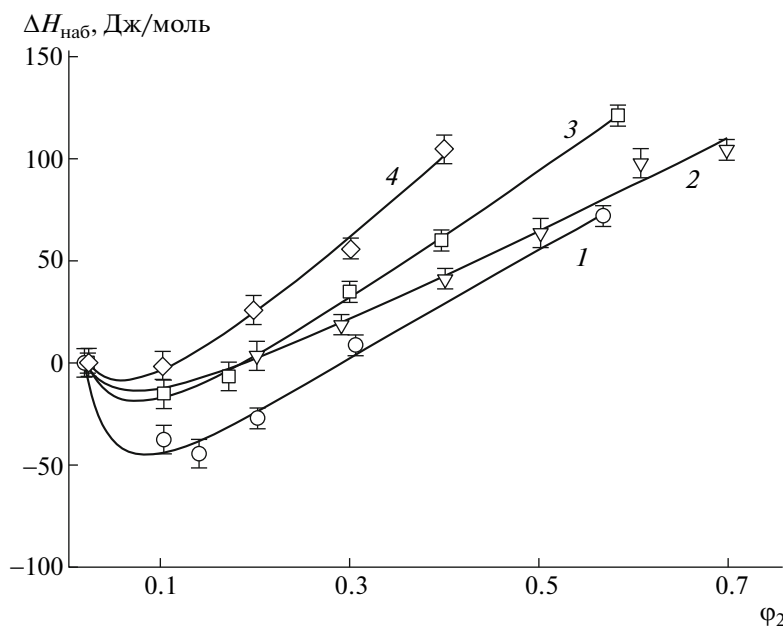


Рис. 2. Зависимость энthalпии набухания геля ПАА/КПАК в водно-ацетоновых смесях при 25°C от начального содержания полимера в геле. Содержание ацетона в среде набухания 0 (1), 10 (2), 30 (3) и 40 об. % (4). Линии отвечают аппроксимации экспериментальных данных по уравнению (13).

бавления растворов полиэлектролитов определяется суперпозицией двух вкладов

$$\Delta H_{\text{наб}} = \Delta H_{\text{взаим}} + \Delta H_{\text{электр}} \quad (5)$$

Первый вклад $\Delta H_{\text{взаим}}$ характеризует энthalпию межмолекулярного взаимодействия полимера с растворителем и в рамках теории Флори–Хаггинса выражается следующим образом [15]:

$$\Delta H_{\text{взаим}} = \chi_H RT(\phi_2 - \phi_{2p}), \quad (6)$$

где χ_H – энthalпийный параметр взаимодействия Флори–Хаггинса, ϕ_2 и ϕ_{2p} – начальная (заданная) и конечная (равновесная) объемные доли полимера соответственно. Данный вклад обуславливает линейный характер представленных на рис. 2 зависимостей при средних концентрациях полимера. Следует отметить, что для линейных полимеров ϕ_{2p} принимают равной нулю, тогда как для сшитого геля значение ϕ_{2p} определяется равновесной степенью набухания.

В области малых значений ϕ_2 (высоких степеней набухания исходного образца) концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{наб}}$ существенно отклоняется от линейной, и на ней появляется выраженный вогнутый участок, что отличает растворы и гели полиэлектролитов и обусловлено доминированием вклада электростатической природы $\Delta H_{\text{электр}}$ в исследованной области составов [15]. Известно, что часть противоионов в растворе или редко сшитом геле полиэлектролита находится в свободном состоянии, а часть в “конденсированном”, т.е. электростатически связана с цепью. Со-

отношение свободных и конденсированных ионов зависит от концентрации раствора и смещается в сторону первых при разбавлении раствора или набухании геля [2]. Ранее в работе [16] для полуразбавленных растворов полиэлектролитов теоретически было показано, что процесс перехода противоионов из конденсированного состояния в свободное сопровождается выделением тепла, т.е. энергетически выгоден. На качественном уровне это является следствием уменьшения энергии электростатического отталкивания одноименно заряженных конденсированных противоионов при десорбции с заряженной цепи полиэлектролита. В рамках скейлингового подхода было получено следующее выражение для энергии раствора полиэлектролита [16]:

$$E_{\text{р-ра, эл}} = \frac{e^2 N_A}{b} \left\{ \frac{1}{2\epsilon} (1 - \beta^2) \ln \phi_2 + \left(\frac{\beta}{\epsilon} \right)^{\frac{10}{7}} u^{-\frac{2}{7}} - \left(\frac{\beta}{\epsilon} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{8\pi i \phi_2} \right\}, \quad (7)$$

где e – элементарный заряд, N_A – число Авогадро, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, b – среднее расстояние между зарядами в цепи, u – параметр плотности заряда цепи полиэлектролита, определяемый выражением

$$u = \frac{e^2}{\epsilon k T b}, \quad (8)$$

β – доля свободных противоионов в растворе, которая может быть найдена как решение уравнения [2, стр. 218]

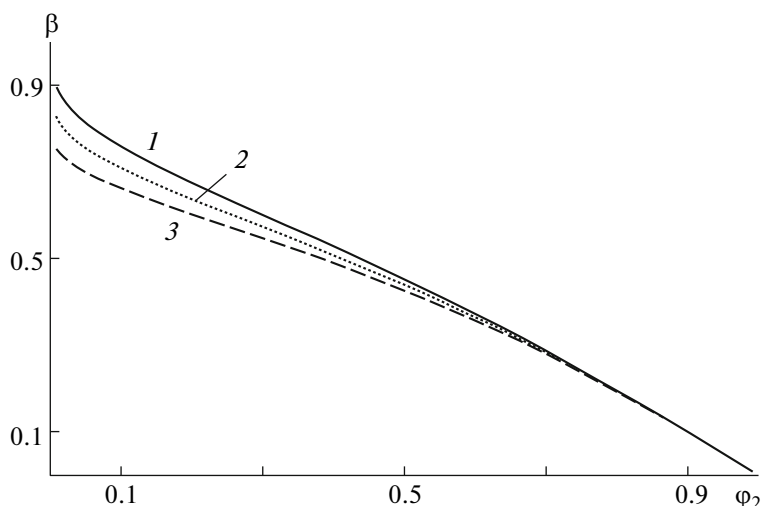


Рис. 3. Зависимость доли “свободных” противоионов в геле β от объемной доли полимера при линейной плотности заряда субцепи $u = 0.6$ (1), 0.8 (2) и 1.0 (3).

$$\ln \frac{1-\beta}{\beta} = \ln \frac{\varphi_2^{1-ub}}{1-\varphi_2} \quad (9)$$

Слагаемые в скобках выражения (7) слева направо по порядку учитывают следующие виды электростатических взаимодействий: энергию противоионов, конденсированных на полиионе, энергию выпрямленной конформации макромолекулы, обусловленной отталкиванием заряженных звеньев полииона, энергию свободных противоионов в растворе в приближении Дебая–Хюккеля.

Энтальпия разбавления раствора полиэлектролита (энтальпия набухания геля) соответствует переходу между двумя состояниями раствора, отличающимися концентрацией полимера, и рассчитывается по формуле

$$\Delta H_{\text{электр}} = E_{\text{р-ра, эл}}(\varphi_{2\text{кон}}) - E_{\text{р-ра, эл}}(\varphi_{2\text{нач}}), \quad (10)$$

где $\varphi_{2\text{нач}}$ и $\varphi_{2\text{кон}}$ — концентрация раствора до и после разбавления.

С помощью данного подхода были успешно описаны экспериментальные зависимости энтальпии разбавления и набухания ряда линейных и редко шитых полиэлектролитов [16–18].

Вместе с тем использование выражений (7)–(9) для характеристики электростатического вклада в энтальпию набухания не свободно от недостатков. Так, не определен основной параметр теории — линейная плотность заряда субцепей сетки полиэлектролита (9). Эта величина включает такие трудно оцениваемые параметры, как диэлектрическая проницаемость среды вблизи макромолекулы ε и среднее расстояние между зарядами в цепи b . При описании экспериментальных зависимостей энтальпии разбавления полиэлектролитов и энтальпии набухания полиэлектро-

литных гелей параметр u приходится рассматривать как подгоночный.

Учитывая это обстоятельство, в настоящей работе предложена эмпирическая модификация развитого ранее теоретического подхода с целью упрощения процедуры описания экспериментальных калориметрических данных.

Во-первых, численная оценка показывает, что основной вклад в выражение (7) вносит энергия конденсации противоионов, а вторым и третьим слагаемыми можно пренебречь. Тогда выражение (7) существенным образом упрощается:

$$E_{\text{р-ра, эл}} = RT\xi(1-\beta^2)\ln\varphi_2 \quad (11)$$

В этом выражении вместо множителя, представляющего собой в явном виде энергию электростатического отталкивания двух соседних одноименных зарядов, локализованных на цепи (см. уравнение (7)), введен безразмерный эмпирический параметр электростатического взаимодействия ξ , который неявным образом учитывает неопределенность величин b и ε .

Во-вторых, в исходном варианте теории величина средней концентрации “свободных” противоионов в растворе β находится как решение уравнения (9). Параметр β является неявной функцией концентрации. Он входит в выражения для всех вкладов в уравнении (7). На рис. 3 показан вид этой функции при разных значениях параметра u . Она представляет собой монотонно убывающую функцию объемной доли полимера. Из физических соображений понятно, что при стремлении объемной доли полимера к единице величина β стремится к нулю. Учитывая слабую кривизну функции $\beta(\varphi_2)$, мы сочли возможным

использовать для нее простейшую линейную аппроксимацию

$$\beta = \beta_0(1 - \varphi_2), \quad (12)$$

где введен эмпирический параметр β_0 , представляющий собой предельную долю “свободных” противоионов при данной степени ионизации.

Подстановка формул (6), (10)–(12) в выражение (5) приводит к простой по форме зависимости энтальпии набухания полиэлектролитного геля до равновесия от объемной доли полимера в геле:

$$\Delta H_{\text{наб}} = \chi_H RT(\varphi_2 - \varphi_{2p}) - \xi RT \left\{ \ln \frac{\varphi_2}{\varphi_{2p}} - \beta_0^2 \left[(1 - \varphi_2)^2 \ln \varphi_2 - (1 - \varphi_{2p})^2 \ln \varphi_{2p} \right] \right\}, \quad (13)$$

которая определяется тремя эмпирическими параметрами χ_H , ξ и β_0 , имеющими ясный физический смысл. Эти параметры, рассматриваемые как подгоночные, могут быть определены аппроксимацией экспериментальных зависимостей $\Delta H_{\text{наб}}$ по уравнению (13).

Сплошные линии на рис. 2 представляют результаты такой аппроксимации. Параметры χ_H и ξ приведены в таблице. Во всех случаях было использовано значение $\beta_0 = 0.8$, рассчитанное линейной аппроксимацией (12) графика на рис. 3 при $u = 1$. В таблице также даны (в скобках) значения “кажущегося” параметра χ_H , рассчитанные непосредственно из угла наклона линейного участка кривых $\Delta H_{\text{наб}}$ без учета электростатического вклада. Хотя уравнение (6) не выполняется во всей области набухания, тем не менее мы приводим эти данные в качестве оценки сравнения образцов. Во всех случаях значения “кажущегося” χ_H меньше параметра χ_H , а основные тенден-

Параметры электростатического и межмолекулярного взаимодействия в полиэлектролитных гидрогелях

Состав геля	Содержание ацетона, об. %	Равновесная степень набухания	ξ	χ_H
ПАА/КПАК	0	60	0.08	0.20 (0.11)
	20	55	0.04	0.14 (0.09)
	30	48	0.06	0.19 (0.12)
	40	45	0.05	0.21 (0.14)
ПАА/КПМАК	0	45	0.04	0.09 (0.04)
	20	43	0.10	0.19 (0.08)
	30	37	0.05	0.13 (0.06)
	40	31	0.06	0.22 (0.14)
ПАК/КПАК	0	72	0.07	0.27 (0.17)
	20	65	0.05	0.36 (0.29)
	30	62	0.14	0.46 (0.30)
	40	60	0.14	0.49 (0.30)
ПМАК/КПМАК	0	28	0.02	0.02 (–0.02)
	20	24	0.02	0.27 (0.24)
	30	23	0.02	0.19 (0.16)
	40	23	0.37	0.60 (0.17)

Примечание. В скобках указаны значения, рассчитанные по уравнению (6) из угла наклона линейного участка кривых $\Delta H_{\text{наб}}$ без учета электростатического вклада.

ции их изменения являются общими. Ниже будем их рассматривать применительно к χ_H .

Проанализируем закономерности изменения параметра χ_H в полиэлектролитных гелях по мере увеличения содержания ацетона в ацетонно-водной смеси. На рис. 4 представлена гистограмма

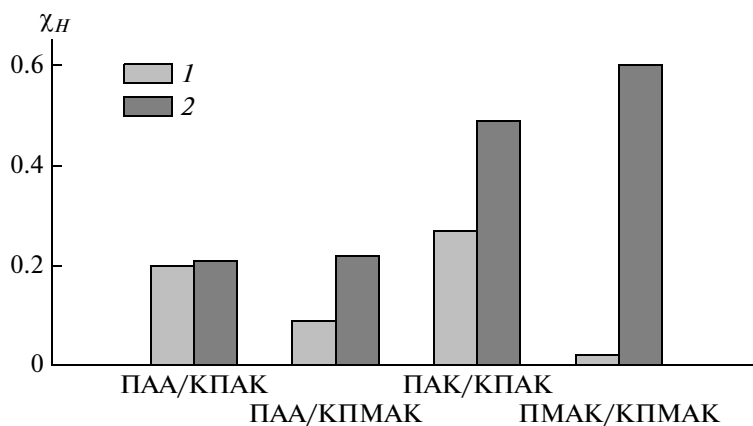


Рис. 4. Значения энтальпийного параметра взаимодействия χ_H для полиэлектролитных гелей различной природы в воде (1) и 40%-ной водно-ацетоновой смеси (2).

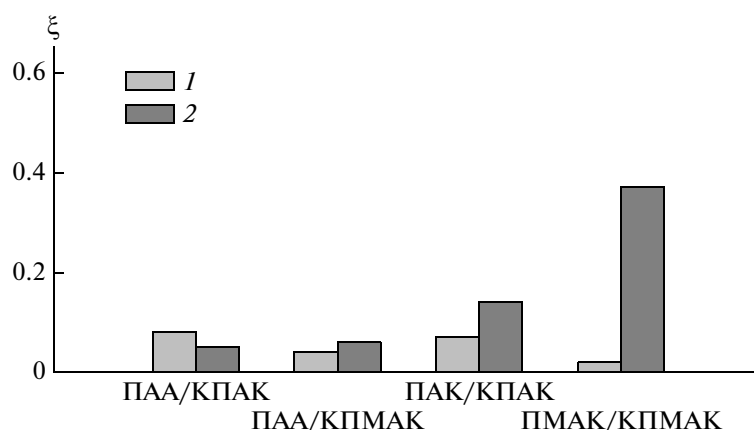


Рис. 5. Значения параметра электростатического взаимодействия ξ для полиэлектролитных гелей различной природы в воде (1) и 40%-ной водно-ацетоновой смеси (2).

значений χ_H для всех гелей в воде и в 40%-ной водно-ацетоновой смеси вблизи точки коллапса гелей на основе полиакриламида. Для водной среды значения χ_H изменяются в ряду ПАК/КПАК–ПАА/КПАК–ПАА/КПМАК–ПМАК/КПМАК, что соответствует усилению взаимодействия полимерной сетки со средой. В том же ряду уменьшается и равновесная степень набухания геля, что, на первый взгляд, не согласуется с улучшением качества растворителя. Однако это противоречие кажущееся, поскольку в данном случае значения степени набухания сопоставляются с энтальпийным параметром χ_H , отвечающим только за энергию взаимодействия. Известно [19], что в водных растворах гидрофобных веществ наблюдается эффект упорядочения молекул воды вокруг неполярных участков молекул растворенного вещества, который носит название “гидрофобной гидратации”. Этот процесс сопровождается усилением водородных связей между молекулами воды и является энергетически выгодным. Следовательно, при введении неполярных фрагментов в химическую структуру полимерных звеньев отрицательные значения энтальпии взаимодействия с водой возрастают по абсолютной величине. В результате, как было показано ранее [17], набухание гелей на основе ПМАК характеризуется меньшими значениями χ_H , чем гелей на основе ПАК.

Для резко коллапсирующих гелей на основе ПАА при добавлении в среду 40% ацетона параметр χ_H увеличивается очень незначительно для ПАА/КПАК и в большей степени для ПАА/КПМАК. В последнем случае наибольший рост χ_H наблюдается при добавлении 20% ацетона, а в дальнейшем χ_H изменяется незначительно. Для обоих резко коллапсирующих гелей параметр χ_H вблизи точки коллапса близок к 0.2. Данный факт свидетельствует о том, что энтальпия взаимодействия ге-

лей со средой при приближении к точке коллапса изменяется мало. В противоположность этому параметр χ_H для плавно котрактирующих гелей на основе поликислот при добавлении ацетона возрастает весьма сильно: в 2 раза для геля ПАК/КПАК и в десятки раз для геля ПМАК/КПМАК. Гель ПМАК/КПАК, для которого значение χ_H в воде наименьшее, характеризуется наибольшим значением χ_H в 40%-ной водно-ацетоновой смеси. Считаем, что такое сильное изменение χ_H для данного геля является следствием деструктурирования воды под влиянием ацетона, что приводит к потере энергетически выгодного вклада от гидрофобной гидратации.

Перейдем к анализу закономерностей изменения электростатического параметра ξ . Во-первых, значения ξ в несколько раз меньше, чем χ_H (таблица). Благодаря этому электростатический вклад существенно влияет на $\Delta H_{\text{наб}}$ только в области малой объемной доли полимера в геле (высокие степени набухания), где $\ln \phi_2$ (см. уравнение (11)) принимает большие значения по абсолютной величине.

Сопоставление значений параметра электростатического взаимодействия ξ для всех гелей в воде и 40%-ной водно-ацетоновой смеси представлено на рис. 5. В воде для всех гелей со звеньями КПАК параметр ξ выше, чем для гелей, содержащих звенья КПМАК. Хотя ξ носит эмпирический характер, по своему физическому смыслу он включает те же переменные, что и размерный множитель в уравнении (7), т.е. он обратно пропорционален расстоянию между заряженными звеньями b и диэлектрической проницаемости среды ϵ . Поскольку содержание ионизированных карбоксилатных групп во всех исследованных гелях одинаково, считаем, что различия значений ξ обусловлены изменением локальной диэлектри-

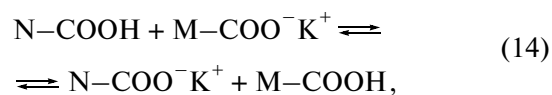
ческой проницаемости вблизи заряженных групп. В принципе, следовало бы ожидать, что введение гидрофобных метильных заместителей в звено будет приводить к уменьшению локальной полярности среды, ее диэлектрической проницаемости и соответственно увеличению ξ . Однако наблюдается обратное. Предполагаем, что это является следствием гидрофобной гидратации метильных групп. Упорядочение молекул воды вокруг метильной группы приводит к локальному увеличению полярности среды, ее эффективной диэлектрической проницаемости и, следовательно, к уменьшению ξ . При добавлении в систему ацетона происходит подавление гидрофобной гидратации, эффективные значения ϵ уменьшаются, и величины ξ растут. В наибольшей степени это характерно для геля ПМАК/КПМАК, для которого вклад гидрофобной гидратации в процесс взаимодействия со средой является максимальным.

Конечно, представленная трактовка данных таблицы и рис. 4, 5 носит качественный характер, поскольку в литературе отсутствуют теоретические подходы к оценке кооперативных эффектов структурообразования воды вблизи неполярных групп и, в частности, их влияния на параметры межмолекулярного и электростатического взаимодействия в растворах и гелях полиэлектролитов.

Представленные в таблице и на рис. 4 и 5 значения параметров χ_H и ξ в зависимости от природы геля и состава среды позволяют высказать некоторые соображения о причинах, обуславливающих либо резкий коллапс, либо плавную контракцию полиэлектролитных гелей. Принципиален тот факт, что значения χ_H в резко коллапсирующих гелях на основе ПАА при приближении к порогу коллапса не превышают 0.2, что существенно ниже критического значения 0.5. Таким образом, если рассматривать только энтактапию взаимодействия полимерных цепей и среды, растворитель все время остается “хорошим”. Конечно, нельзя исключить возможность того, что это взаимодействие резко ухудшится при увеличении содержания ацетона более 40%, однако приблизительное постоянство χ_H для гелей на основе ПАА в диапазоне содержания ацетона 0–40%, скорее, свидетельствует об обратном. Относительно малые величины χ_H по сравнению с теоретическими оценками интегрального параметра χ в коллапсирующих системах означают, что коллапс обеспечивается большими положительными значениями энтропийного параметра χ_S (уравнение (4)). В качестве возможного источника положительных значений χ_S можно указать на сильное структурирование воды внутри геля в результате как гидрофобной гидратации, так и гидратации полярных групп.

При приближении к точке коллапса структурирование усиливается, что в конечном итоге приводит к превышению критического значения χ и кооперативной дегидратации сетки геля, сопровождаемой выигрышем в энтропии.

Такой же энтропийно выгодный переход можно ожидать для гелей на основе поликислот, однако в этом случае наблюдается не объемный фазовый переход, т.е. коллапс, а плавная контракция геля (рис. 1). Возможно, причина различий в поведении полиэлектролитных гелей на основе полиакриламида и поликислот состоит в следующем. В гелях ПМАК/КПМАК и ПАК/КПАК соседствующие друг с другом заряженные и незаряженные звенья имеют одинаковую химическую природу, что делает возможным следующее равновесие между ними в набухшем состоянии:



где N и M – различные участки полимерной сетки. Эта схема описывает миграцию отрицательного заряда по сетке в результате обратимой реакции диссоциации карбоксильных групп. Точнее, мигрирует подвижный протон, переходя вдоль цепи от неионизированной карбоксильной к карбоксилатной группе. Возможность подобной миграции означает появление большого числа микросостояний, связанных с расположением заряженных звеньев в сетке, что приводит к появлению дополнительного положительного энтропийного вклада в свободную энергию гелей на основе поликислот. В гелях на основе ПАА акриламидные звенья не способны диссоциировать, и дополнительный положительный энтропийный вклад миграции протонов по цепи не реализуется (или реализуется в значительно меньшей степени за счет небольшого количества карбоксильных групп, образовавшихся в результате отмывки геля или/и гидролиза). Наличие дополнительного положительного энтропийного вклада для гелей поликислот приводит к уменьшению значений χ_S , что предотвращает дискретный фазовый переход – коллапс.

Таким образом, выявленная особая роль энтропии в процессе подготовки кооперативного фазового перехода в полиэлектролитных гидрогелях ставит ряд вопросов, требующих дальнейшего экспериментального исследования. В частности, это касается влияния температуры на термодинамические параметры коллапса для рассмотренных в работе гелей, а также количественной оценки термодинамических характеристик процессов гидратации, в том числе гидрофобной, для возможно более широкого круга полиэлектролитных гелей различной природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппова О.Е. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2328.
2. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
3. Dusek K., Patterson D. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. № 7. P. 1209.
4. Tanaka T. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. № 12. P. 820.
5. Tanaka T. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. № 20. P. 1636.
6. Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R. // Macromol. Theory Simul. 2002. V. 11. № 6. P. 623.
7. Khokhlov A.R., Starodubtzev S.G., Vasilevskaya V.V. // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. P. 123.
8. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепным полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
9. Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 3. № 4. С. 885.
10. Василевская В.В., Семенов А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1535.
11. Крамаренко Е.Ю., Ерухимович И.Я., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1570.
12. Horkay F., Tasaki I., Basser P.J. // Biomacromolecules. 2000. V. 1. № 1. P. 84.
13. Horkay F., Tasaki I., Basser P.J. // Biomacromolecules. 2001. V. 2. № 1. P. 195.
14. Horkay F., Basser P.J. // Resent Res. Devel. Macromol. 2003. V. 7. P. 293.
15. Сафронов А.П., Терзиян Т.В. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 7. С. 1150.
16. Safronov A.P., Zubarev A.Yu. // Polymer. 2002. V. 43. P. 743.
17. Safronov A.P., Smirnova Ye.A., Pollack G.H., Blyakhman F.A. // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. P. 1431.
18. Safronov A.P., Blyakhman F.A., Shklyar T.F., Terziyan T.V., Kostareva M.A., Tchikunov S.A., Pollack G.H. // Macromol. Chem. Phys. 2009. V. 210. P. 511.
19. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.