

И. Э. СУЛЕЙМЕНОВ, Э. Е. КОПИШЕВ, Е. А. БЕКТУРОВ

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ НАБУХАНИИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

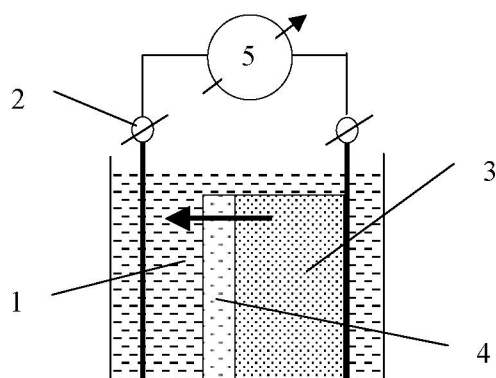
Предложено теоретическое описание явления генерации электрического тока при набухании полиэлектrolитного гидрогеля.

В работе [1] было показано, что на основе полиэлектrolитных гидрогелей можно реализовать электрохимическую ячейку, обладающую свойствами аккумулятора электрической энергии. А именно экспериментально было установлено, что образец гидрогеля, перешедший в коллапсированное (сжатое) состояние под воздействием постоянного электрического тока, обладает способностью генерировать электрический ток в замкнутой гальванической цепи после того, как внешний источник тока отключен.

Рассмотрим образец полиэлектrolитного гидрогеля, который набухает, находясь в контакте с электродом (см. рисунок). Для корректности дальнейших выкладок будем считать выполненными следующие условия. Гель контактирует только с одним из электродов, причем так, что к границе контакта образца и электрода не поступает жидкость, т.е. набухание геля протекает только со стороны свободного торца. Измерительная кювета заполнена

проводящим раствором (электrolитом), что обеспечивает замыкание гальванической цепи.

Сформулированные требования отвечают реальным условиям эксперимента, описанного в [1]. Далее, как показано в [2], распределение плотности вещества по объему образца гидрогеля в процессе его набухания не является однородным, т. е. имеется наружная область, в которой степень набухания близка к равновесной. Это вполне объяснимо, поскольку набухание геля носит диффузный характер, и максимально быстро набухают слои, непосредственно контактирующие с раствором. Поэтому образец геля можно условно разделить на две области: область 3, в которой степень набухания практически не отличается от максимально достижимой (равновесной), и область 4, в которой распределение плотности вещества остается неоднородным. Как будет ясно из дальнейшего, для построения количественной теории наиболее важным является



Гальваническая схема набухания геля в солевом растворе:
1 – раствор; 2 – электроды; 3 – гель, обладающий исходной степенью набухания; 4 – наружный слой гидрогеля, обладающий равновесной степенью набухания

именно существование области 3, а конкретный профиль плотности вещества в области 4 не имеет определяющего значения.

В работе [3] было показано, что кинетика коллапса полиэлектролитного гидрогеля под воздействием постоянного электрического тока может быть полностью описана на основании анализа уравнений неразрывности для тока на границе гидрогеля и раствора. Отметим, что схема, представленная на рисунке, является аналогом схемы, рассмотренной в [3]. (С точностью до изменения направления хода процесса коллапс геля представляет собой явление, обратное набуханию). Следовательно, из общих соображений, основанных на принципе Онзагера, можно ожидать, что рассмотренные явления представляют собой парные электрохимические процессы и их описание также может быть построено на сходной основе.

Подчеркнем, что существование области равновесного набухания 3 позволяет свести задачу об описании появления электрического тока в электрохимической ячейке (см. рисунок) к анализу движения фиксированного слоя геля. Этот слой уже не претерпевает физико-химических трансформаций и только передвигается в направлении, определяемом давлением внутренних слоев и показанном на рисунке стрелкой.

Запишем условия баланса тока на границе гидрогель–раствор исходя из предположения, что на этой границе не протекают электрохимические процессы, связанные с появлением или гибелью носителей заряда.

Рассмотрим вначале гипотетический случай, когда граница геля и раствора остается неподвиж-

ной. Тогда электрические токи положительных I^+ и отрицательных I^- ионов в растворе даются выражениями

$$I_S^\pm = \pm e N_S^\pm (e b^\pm E_S), \quad (1)$$

где N_S^\pm – концентрация положительных/отрицательных ионов в растворе; E_S – напряженность электростатического поля в растворе; b^\pm – коэффициенты подвижности, e – элементарный заряд.

При выводе формулы (1) учтено, что скорость движения ионов V^\pm в однородном электрическом поле полностью определяется его напряженностью и коэффициентом подвижности:

$$V^\pm = e b^\pm E_S. \quad (2)$$

Полностью аналогичное уравнение для токов положительных и отрицательных носителей заряда может быть записано и для области, занятой гидрогелем:

$$I_g^\pm = \pm e N_g^\pm (e b^\pm E_g). \quad (3)$$

Условие неразрывности для токов состоит в том, что амплитуда тока и положительных, и отрицательных носителей заряда одинакова как в геле, так и в растворе

$$I_g^\pm = I_S^\pm \quad (4)$$

или

$$N_g^\pm E_g = N_S^\pm E_S. \quad (5)$$

При записи (5) учтено, что равновесная степень набухания полиэлектролитных гелей велика (несколько сотен грамм воды на 1 г сухого вещества). Следовательно, коэффициенты подвижности низкомолекулярных ионов в геле и в растворе могут с приемлемой точностью считаться одинаковыми. Покажем, что условия (5), отвечающие гипотетическому случаю неподвижной границы, не могут быть выполнены одновременно. Помимо (5) и в растворе, и в области 3, достигшей равновесной степени набухания, должны выполняться условия нейтральности:

$$N_S^+ = N_S^- \quad (6)$$

в растворе и

$$N_g^+ = N_g^- + N_0 \quad (7)$$

в области 3, где N_0 – равновесная степень набухания геля. Комбинируя (5), (6) и (7), получаем, что для соблюдения баланса токов должны выполняться условия

$$N_g^- E_g = N_S^- E_S, \quad (8)$$

$$N_g^- E_g = (N_S^- + N_0) E_S. \quad (9)$$

Уравнение (8) представляет собой условие баланса тока отрицательных, а (9) – положительных частиц. Разделив (9) на (8), получим

$$1 = \frac{(N_S^- + N_0)}{N_S^-}. \quad (10)$$

Уравнение (10) может выполняться только в том случае, если $N_0 = 0$, т.е. геля в системе не имеется. Второй случай, когда уравнения (8) и (9) могут быть выполнены одновременно – отсутствие тока в системе (электрическое поле равно нулю). Этот случай реализуется, когда внешняя гальваническая цепь разомкнута. При замкнутой внешней цепи через систему протекает ненулевой ток, т.е. предположение о неподвижной границе приводит к противоречию. Этого и следовало ожидать, так как в реальных условиях указанная граница движется (гель набухает, и давление внутренних слоев перемещает наружную область 3).

Запишем уравнения баланса токов для случая подвижной границы, перейдя в связанную с ней подвижную систему отсчета:

$$N_S^- (eb^- E_S - V_0) = N_g^- (eb^- E_g - V_0), \quad (11)$$

$$N_S^- (eb^+ E_S + V_0) = (N_g^- + N_0) (eb^+ E_g + V_0), \quad (12)$$

где V_0 – скорость перемещения границы, которую на данном этапе рассуждений будем считать постоянной. При записи уравнений (11) и (12) использованы условия нейтральности (6) и (7). Уравнения, аналогичные (11) и (12), были получены в [3]. Здесь те же уравнения имеют несколько иной смысл. А именно в работе [3] рассматривался случай, когда ток через систему можно было считать заданным, что отвечает проведению эксперимента по коллапсу геля в гальваностатическом режиме. В этом случае заданной величиной является величина V_0 , поскольку скорость набухания геля [2] определяется про-

цессами, не связанными с наличием тока во внешней цепи. (Точнее, влияние указанного тока на набухание гидрогеля является пренебрежимо малым.) Значения концентраций подвижных ионов вне и внутри гидрогеля определяются решением задачи об эффекте перераспределения концентраций [4] и применительно к целям настоящей работы могут считаться заданными. Следовательно, уравнения (11) и (12) могут рассматриваться как два уравнения на две неизвестных величины – напряженность поля вне и внутри гидрогеля. Их удобно переписать в виде

$$N_S^- eb^- E_S - N_g^- eb^- E_g = V_0 (N_S^- - N_g^-) \quad (13)$$

$$\begin{aligned} N_S^- eb^+ E_S - (N_g^- + N_0) eb^+ E_g = \\ = V_0 (N_g^- + N_0 - N_S^-). \end{aligned} \quad (14)$$

Имеем

$$E_S = -V_0 \frac{[b^- N_g^- (N_g^- + N_0 - N_S^-) - b^+ (N_g^- + N_0) (N_S^- - N_g^-)]}{N_0 N_S^- eb^- b^+} \quad (15)$$

Аналогичное выражение можно записать и для напряженности электрического поля внутри образца:

$$E_g = V_0 \frac{[b^- (N_g^- + N_0 - N_S^-) - b^+ (N_S^- - N_g^-)]}{N_0 eb^- b^+} \quad (16)$$

Соотношения (15) и (16) показывают, что в результате анизотропного набухания гидрогеля в солевом растворе формируется электрический ток. Рассмотрим упрощенную оценку формулы (15), предполагая, что концентрации подвижных ионов вне и внутри гидрогеля связаны друг с другом тем же самым соотношением, что и в равновесном случае:

$$N_g^- (N_g^- + N_0) = (N_S^-)^2. \quad (17)$$

Соотношение (17) вытекает из теории Донна и описывает эффект перераспределения концентраций в системе гидрогель – раствор в равновесных условиях. Используя (17), выражение для электрического поля в окружающем гидрогель растворе (15) можно преобразовать к виду

$$E_S = -V_0 \frac{[b^- (N_S^- - N_g^-) - b^+ (N_g^- + N_0 - N_S^-)]}{N_0 eb^- b^+} \quad (18)$$

Далее, для случая слабо концентрированных растворов можно считать, что $N_0 \gg N_S^-$ (концентрация функциональных групп в геле намного больше концентрации соли) и что $N_S^- \gg N_g^-$ (соль

практически полностью вытеснена из гидрогеля, что действительно имеет место при малых концентрациях). Тогда уравнение (18) упрощается еще больше. А именно

$$E_S = \frac{V_0}{eb^-}. \quad (19)$$

При получении соотношения (19) учтено, что коэффициенты подвижности катионов и анионов, как правило, имеют один и тот же порядок величины. Соотношение (19) показывает, что электрическое поле (а следовательно, и ток) в растворе прямо пропорционально скорости, с которой движется граница. Точнее, значение тока, например отрицательных ионов, дается выражением

$$I_S^+ = eV_0N_S^+ \quad (20)$$

Существенно, что сила тока определяется не концентрацией зарядов внутри сетки, а их концентрацией в окружающем растворе.

Таким образом, в работе дано теоретическое обоснование ранее наблюдавшегося в экспериментах явления – генерации электрического тока при набухании геля из частично набухшего состояния к равновесному.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бектуров Е.А., Сулейменов И.Э., Мамытбеков Г.К., Сулейменов Э.Н. // Доклады НАН РК. 2000. №2. С.54.
2. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Бектуров Е.А. // Высокомолекулярные соединения 2002. Т. 44, №9. С.1571-1577.
3. Suleimenov I., Pereladov I. and Bekturov E. // Euroasian Chem. Tech. J. 2002. N4. P.243-247.
4. Ергожин Е.Е., Бектуров Е.А., Сулейменов И.Э. Гидрофильные полимерные сетки. Алматы, 2003. 230 с.

Резюме

Полиэлектролитті гидрогельдердің ісіну құбылысының теориялық бейнеленуі ұсынылады.

*Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова МОН РК,
г. Алматы*

Поступила 03.03.2006 г.