

УДК 541.64+548.33

И.Э. СУЛЕЙМЕНОВ, Ю.И. РЕВА, Е.А. БЕКТУРОВ

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАБУХАНИЯ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СЛАБЫХ ПОЛИКИСЛОТ

В работе показано, что набухание гелей на основе слабых поликислот определяется в основном значением плотности сеточного заряда непосредственно вблизи поверхности, которая заметно выше плотности заряда в объеме гидрогеля.

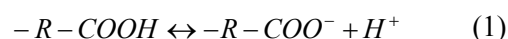
Гели на основе слабых поликислот были использованы во многих работах, посвященных изучению различных аспектов физической химии сшитых полимерных сеток, обобщенных в [1]. В частности, указанные гели представляют существенный интерес для исследования процессов комплексообразования между гелями и линейными полимерами [2]. Недавние исследования показали, что с участием гелей на основе слабых карбоновых кислот возможно образование комплексов также между двумя сшитыми сетками, более того, гели на основе поликислот способны вступать в дистанционные взаимодействия с сетками на основе соединений азота [3].

Однако теория набухания гелей на основе слабых кислот до настоящего времени остается проработанной недостаточно. В данной работе показано, что развитая ранее диффузионная теория набухания гелей [4], допускает обобщение на случай сшитых поликислот.

Будем, для определенности, рассматривать гидрогель на основе полиакриловой кислоты, помещенный в слабый раствор  $HCl$ .

Качественно, особенности поведения такого геля можно пояснить следующим образом. В соответствии с диффузионной теорией набухания гелей [4], степень набухания геля определяется амплитудой поля двойного электрического слоя, формирующегося вблизи поверхности геля. (Этот слой возникает вследствие того, что часть подвижных ионов под воздействием теплового движения покидает образец [4].) В свою очередь, амплитуда поля двойного слоя [4] определяется плотностью заряженных групп непосредственно в поверхностном слое.

Данная величина для кислотного геля неодинакова в толще образца и в поверхностных слоях. А именно уход ионов из образца сдвигает равновесие в реакции



вправо, т.е. степень диссоциации в поверхностных слоях выше, чем в основном объеме. Поэтому для описания поведения поликислотных гелей требуется более корректный учет распределения электростатического потенциала в пределах образца.

Уравнения реакция-диффузия для стационарного случая, когда характеристики системы не зависят от времени, можно записать в виде:

$$D\nabla^2[H^+] - b\nabla(q_0E[H^+])_+,$$

$$+ k_2[COOH] - k_1[COO^-][H^+] = 0, \quad (2)$$

$$k_2[COOH] - k_1[COO^-][H^+] = 0, \quad (3)$$

где  $k_2$  – константа скорости диссоциации групп  $COOH$ ,  $k_1$  – константа скорости обратной реакции,  $D, b$  – коэффициенты диффузии и подвижности ионов водорода. Уравнения (2) и (3) следует дополнить основным уравнением электростатики.

$$-\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) = 4\pi q_0\rho(\mathbf{r}) \quad (4)$$

Плотность заряженных частиц в образце, если не принимать во внимание эффекты, связанные с собственной диссоциацией молекул воды, можно положить равной

$$\rho(\mathbf{r}) = [H^+] - [COO^-] \quad (5)$$

В уравнение (2) входят слагаемые, описывающие перемещение ионов водорода вследствие диффузии и под воздействием электрического поля, а также слагаемые, отвечающие изменению концентрации данных ионов вследствие химических реакций внутри гидрогеля. В уравнение (3) такие слагаемые не входят, так как группы  $COO^-$  жестко связаны с сеткой.

Подчеркнем, что все три концентрации  $[COOH]$ ,  $[COO^-]$  и  $[H^+]$  в уравнениях (2)–(5),

вообще говоря, выступают как функции трех пространственных координат или, что то же самое, радиус вектора  $\mathbf{r}$ . Данная система уравнений становится замкнутой, если использовать, например, предположение о постоянстве плотности сетки. Это предположение можно отразить записью

$$[COO^-] + [COOH] = N_0(\mathbf{r}), \quad (6)$$

Уравнение (6) означает, что в рассматриваемых условиях совокупная плотность функциональных групп (как диссоциированных, так и не диссоциированных) может быть неоднородной, т.е. зависеть от координаты, но она не изменяется вследствие перераспределения концентраций ионов в пространстве.

Вычитая уравнения (2) и (3) друг из друга, получаем, что в стационарном случае, концентрация ионов водорода подчиняется уравнению

$$D\nabla^2[H^+] - b\nabla(q_0 E[H^+]) = 0, \quad (7)$$

Это уравнение упрощается для стационарного случая, когда через систему не протекает электрический ток:

$$D\nabla[H^+] - bq_0 E[H^+] = \mathbf{j} = 0, \quad (8)$$

Решением уравнения вида (8) является, как известно, распределение Больцмана, т.е. в рассматриваемом случае химические реакции не приводят к изменению характера зависимости концентрации подвижных ионов от потенциала:

$$[H^+] = [H^+]_0 \exp\left(-\frac{q_0\varphi(\mathbf{r})}{kT}\right), \quad (9)$$

где учтена связь между коэффициентами подвижности и диффузии, даваемая соотношением Эйнштейна

$$D = bkT, \quad (10)$$

Тем самым доказано, что при рассматриваемых условиях в системе устанавливается локальное равновесие. Однако, следует подчеркнуть, что этот вывод справедлив только вследствие того, что исходные уравнения (2) и (3) в рассматриваемом случае факторизуются, что не обязательно должно иметь место в других ситуациях.

Отталкиваясь от соотношения (9), получим уравнение Пуассона-Больцмана, модифицированное с учетом протекания реакций диссоциации. Комбинируя (6) и (3), имеем

$$k_2(N_0 - [COO^-]) - k_1[COO^-][H^+] = 0, \quad (11)$$

или

$$[COO^-] = \frac{k_2 N_0(\mathbf{r})}{k_2 + k_1[H^+]} = \frac{KN_0(\mathbf{r})}{K + [H^+]}, \quad (12)$$

где  $K$  – константа диссоциации групп COOH.

Подставляя (9) в (12) и далее в (5), получаем, что распределение ионов водорода  $n(x) = [H^+]$  в рассматриваемой системе подчиняется несколько модифицированному уравнению Пуассона – Больцмана

$$-\nabla^2\varphi = 4\pi q_0 \left( n_0 \exp\left(-\frac{q_0\varphi}{kT}\right) - \frac{KN_0(\mathbf{r})}{K + n_0 \exp\left(-\frac{q_0\varphi}{kT}\right)} \right) \quad (13)$$

где  $n_0$  – концентрация ионов водорода в точке, где электростатический потенциал выбран равным нулю.

Перепишем (13) в виде, удобном для последующего интегрирования.

$$-\frac{d^2\varphi}{dx^2} = 4\pi q_0 \left( n_0 \exp\left(-\frac{q_0\varphi}{kT}\right) - N_0(\mathbf{r}) \frac{\frac{K}{n_0} \exp\left(\frac{q_0\varphi}{kT}\right)}{\frac{K}{n_0} \exp\left(\frac{q_0\varphi}{kT}\right) + 1} \right) \quad (14)$$

Умножим (14) справа и слева на  $\frac{d\varphi}{dx}$  и проинтегрируем по пространственной координате (такой прием понижения порядка широко используется в механике для уравнения живых сил). Первый интеграл уравнения (14) имеет вид:

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = 8\pi kT \left( n_0 \exp\left(-\frac{q_0\varphi}{kT}\right) + N_0(\mathbf{r}) \ln \left[ \frac{K}{n_0} \exp\left(\frac{q_0\varphi}{kT}\right) + 1 \right] \right) + const \quad (15)$$

Величина, стоящая в левой части (14) представляет собой в точности плотность электрического заряда в рассматриваемой системе. Поэтому интеграл

$$-\frac{1}{4\pi} \int_a^b \frac{d\varphi}{dx} \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx = P, \quad (16)$$

в соответствии с подходом, использованным в диффузионной теории набухания гидрогелей, ра-

вен электростатической компоненте давления набухания. Точнее, (16) есть сила, которая действует на столб единичного сечения, выделенный в объеме гидрогеля в направлении, перпендикулярном его границе, со стороны раствора, если под  $a$  понимать точку в объеме геля, а под  $b$  – координату границы между гелем и раствором.

На основании первого интеграла модифицированного уравнения Пуассона-Больцмана можно записать явное выражение для этой силы

$$P_1 = \frac{1}{8\pi} E^2 \Big|_a^b = kT \left( n_s + N_0 \ln \left[ \frac{K}{n_s} + 1 \right] - n_0 - N_0 \ln \left[ \frac{K}{n_0} + 1 \right] \right) \quad (17)$$

где отчет потенциала ведется от точки  $a$  в толще гидрогеля, соответственно под  $n_0$  понимается равновесное значение концентрации ионов водорода в объеме образца, через  $n_s$  обозначена концентрация протонов на границе геля:

$$n_s = n_0 \exp \left( -\frac{q_0 \varphi_s}{kT} \right),$$

$\varphi_s$  – потенциал на границе образца.

Сила  $P_1$ , по третьему закону Ньютона равна по величине (и противоположна по знаку), силе  $P_2$  действующей на такой же столб в растворе со стороны заряда, сконцентрированного в объеме гидрогеля. Ее также можно вычислить, отталкиваясь от уравнения Пуассона-Больцмана, записанного для случая, когда система содержит только единственный тип подвижных ионов

$$-\frac{d\varphi}{dx} = 4\pi q_0 n_0 \exp \left( -\frac{q_0 \varphi}{kT} \right) \quad (18)$$

Повторяя рассуждения и следуя [4], можно записать:

$$P_2 = \int_b^c \frac{d\varphi}{dx} \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx, \quad (19)$$

Подставляя (19) в (18), имеем:

$$P_2 = \frac{1}{8\pi} E^2 \Big|_b^c = -kT n_s, \quad (20)$$

Уравнение (20), в частности, показывает, что электростатическая компонента давления набу-

хания определяется концентрацией подвижных ионов (протонов) на границе образца, что находится в полном соответствии с выводами, сделанными ранее [9].

Баланс сил, существующий в рассматриваемой системе, можно записать как:

$$P_1 + P_2 = 0, \quad (21)$$

или, используя (20) и (17),

$$P_1 + P_2 = \frac{1}{8\pi} E^2 \Big|_a^c = kT \left( N_0 \ln \left[ \frac{K}{n_s} + 1 \right] - n_0 - N_0 \ln \left[ \frac{K}{n_0} + 1 \right] \right) = 0 \quad (22)$$

Откуда непосредственно вытекает соотношение для концентрации ионов водорода на границе геля:

$$\ln \left[ \frac{K}{n_s} + 1 \right] - \ln \left[ \frac{K}{n_0} + 1 \right] = \frac{n_0}{N_0} \quad (23)$$

Откуда

$$\frac{K + n_s}{n_s} = \frac{K + n_0}{n_0} \exp \left( \frac{n_0}{N_0} \right) \quad (24)$$

Решая (25) относительно концентрации протонов на границе геля, поле несложных преобразований получаем:

$$n_s = \frac{K n_0}{(K + n_0) \exp \left( \frac{n_0}{N_0} \right) - n_0} \quad (25)$$

Подставляя (25) в (20) и принимая во внимание (21), получаем выражение для электростатической компоненты давления набухания геля на основе частично диссоциирующей кислоты

$$P_1 = \frac{kT K n_0}{(K + n_0) \exp \left( \frac{n_0}{N_0} \right) - n_0} \quad (26)$$

В предельном случае очень больших  $K$  (что соответствует рассмотрению геля на основе полностью диссоциирующей сетки) значение концентрации подвижных ионов в объеме геля  $n_0$  становится равным плотности ионогенных функциональных групп  $N_0$  (что отвечает выполнению условия электрической нейтральности образца), и (26) приобретает вид:

$$P_1 = \frac{kT Kn_0}{(K + n_0)e - n_0} \approx \frac{kT n_0}{e} \quad (27)$$

где  $e$  – основание натуральных логарифмов, использовано условие  $K \gg n_0$ . Соотношение (27) показывает, что в предельном случае полностью диссоциирующей сетки значение концентрации подвижных ионов на ее границе в  $e$  раз меньше их концентрации в объеме гидрогеля. Это полностью соответствует результатом, ранее полученным в рамках диффузионной теории набухания гидрогелей [4].

Для проведения численных расчетов выражение (26) удобно преобразовать к зависимости давления набухания от степени диссоциации в объеме гидрогеля  $\beta = n_0 / N_0$ . Имеем

$$P_1 = \frac{kT K \beta}{(K / N_0 + \beta)e^\beta - \beta} \quad (28)$$

Степень диссоциации функциональных групп в объеме гидрогеля можно найти из условия (12), если принять во внимание, что в объеме образца имеет место:

$$[COO^-] = [H^+] = n_0. \quad (29)$$

Имеем

$$n_0 = \frac{KN_0}{K + n_0}. \quad (30)$$

Откуда

$$n_0^2 + n_0 K - KN_0 = 0. \quad (31)$$

Или

$$n_0 = \frac{1}{2} \left( \sqrt{K^2 + 4KN_0} - K \right). \quad (32)$$

Выражение (32) позволяет представить результат (28) через зависимость отношения степени набухания к константе диссоциации от единственного управляющего параметра  $w = K / N_0$

$$\frac{P_1}{kT K} = \frac{\beta}{(w + \beta)e^\beta - \beta},$$

$$\beta = \frac{1}{2} \left( \sqrt{w^2 + 4w} - w \right) \quad (33)$$

Для удобства сопоставления поведения геля на основе слабой кислоты и геля на основе полностью диссоциирующего полиэлектролита удобно ввести в рассмотрение также отношение  $\xi$  электростатической компоненты давления набухания к значению давлению набухания, которое вытекает из элементарной осмотической теории, не учитывающей электростатические взаимодействия

$$\xi = \frac{P_1}{P_{id}},$$

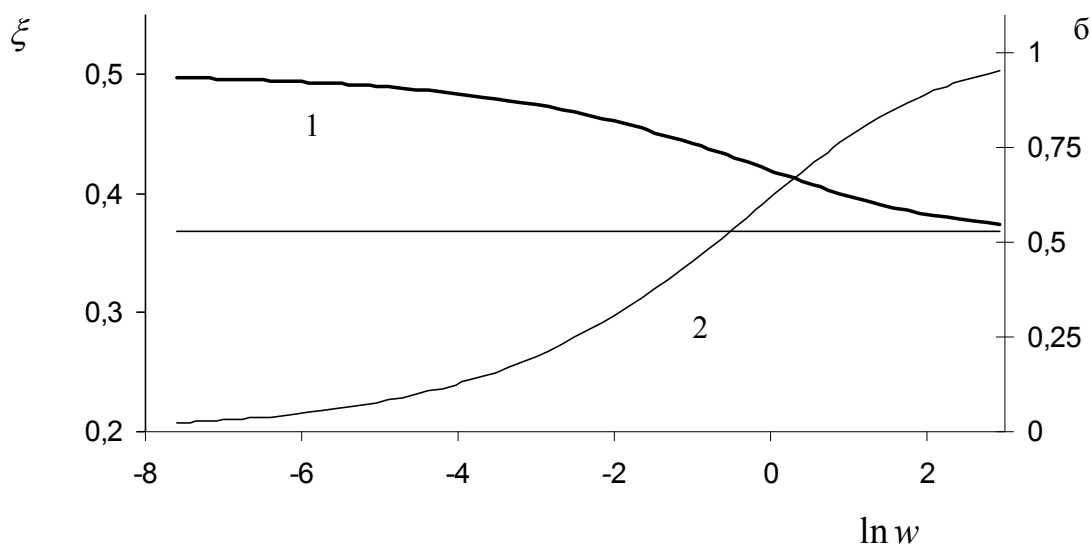


Рис. 1. Зависимость параметра  $\xi$  от  $w = K / N_0$  (кривая 1), горизонтальная линия отвечает значению параметра  $\xi$  для полностью диссоциирующей сетки, кривая 2 – зависимость степени диссоциации сетки  $\beta$  от  $w = K / N_0$ .

Интересно отметить, что идеализированная осмотическая теория приводит к одному и тому же выражению для сетки, диссоциирующей и полностью, и частично:

$$P_{id} = kT n_0 \quad (34)$$

(как и раньше, предполагается, что концентрация ионов в растворе над гелем в точности равна 0).

Для случая полностью диссоциирующей сетки величина  $\xi$  в рассматриваемом случае геля в дистиллированной воде постоянна

$$\frac{P_1}{P_{id}} = \frac{1}{e}. \quad (35)$$

Для случая полностью диссоциирующей сетки величина  $\xi$  зависит только от управляющего параметра  $w = K / N_0$

$$\frac{P_1}{P_{id}} = \frac{w}{(w + \beta) \exp(\beta) - \beta},$$

$$\beta = \frac{1}{2} \left( \sqrt{w^2 + 4w} - w \right) \quad (36)$$

График зависимости  $\xi$  от  $w = K / N_0$  представлен на рис.1. Для сравнения на том же графике показана горизонтальная линия, отвечающая значению  $\xi$  для полностью диссоциирующей сетки. Используемый диапазон значений захватывает область  $w \propto 10^{-3}$ , что отвечает типовым значениям степеней набухания кислотных гелей и значению константы диссоциации акриловой кислоты.

Таким образом, степень набухания геля на основе поликислоты определяется не столько плотностью заряда сетки в объеме гидрогеля, сколько степенью диссоциации функциональных групп в поверхностном слое. Поэтому степени набухания поликислотных гелей остаются достаточно высокими несмотря на малые степени диссоциации поликислоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бектуров Е.А., Сулейменов И.Э. Полимерные гидрогели. Алматы. 1998. 230 с.
2. Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К., Бектуров Е.А. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. Алматы. 2002. 280 с.
3. Сулейменов И.Э., Джумадилов Т.К., Копишев Е.А., Сулейменова К.И., Бектуров Е.А. Полимерные IT-материалы. Алматы. 2007. 180 с.
4. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. Применение диффузионного подхода для описания набухания полиэлектролитных гидрогелей. //Высокомолекулярное соединение. Б.1995, Т.37. №1, С. 147-153

#### Резюме

Әлсіз полиқышқыл негізіндегі гелдердің ісінуі негізінен гидрогельдің көлеміндегі зарядының тығыздығынан азғантай көбірек болатын беткі қабатқа жақынырақ жатқан бөліктегі заряд тығыздығының өлшемімен анықталады.

Алматы энергетика және  
байланыс институты

Ә.Б. Бектұров атындағы

Химия ғылымдары институты,

Алматы

Поступила 28.12.2007 г.