

УДК 541.64:532.77

ПАРАМЕТР ФЛОРИ–ХАГГИНСА В РЕДКОСШИТЫХ ГИДРОГЕЛЯХ ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ИОНИЗАЦИИ¹

© 2015 г. А. П. Сафронов, Л. В. Адамова, А. С. Блохина, И. А. Камалов, П. А. Шабладров

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

620020 Екатеринбург, пр. Мира, 19

Поступила в редакцию 16.12.2014 г.

Принята в печать 14.05.2014 г.

Методами изотермической равновесной сорбции и микрокалориметрии исследовано взаимодействие с водой полиэлектролитных сеток полиакрилата и полиметакрилата в зависимости от степени ионизации. На основании этих данных рассчитаны значения интегрального параметра Флори–Хаггинса, а также его энтальпийной и энтропийной компонент. Показано, что при всех показателях степени ионизации вода является хорошим растворителем для гелей полиакрилата и плохим для гелей полиметакрилата. При низких показателях степени ионизации сетки термодинамическое качество среды набухания ухудшается для обоих рядов гелей по сравнению с незаряженной сеткой. При увеличении степени ионизации геля полиакрилата свыше 10% качество растворителя улучшается и при высоких показателях степени ионизации параметр Флори–Хаггинса становится близок к нулю. Для гелей ПМАК улучшение качества растворителя происходит при степени ионизации выше 40%. Анализ энтальпийной и энтропийной компонент бинарного параметра взаимодействия показал, что основной причиной наблюдаемых тенденций являются потери энтропии в результате процессов структурообразования в гидрогелях полиакрилата и полиметакрилата. Для гелей полиметакрилата рост степени ионизации приводит к увеличению отрицательных значений некомбинаторной энтропии и положительных значений энтропийного параметра взаимодействия, что, вероятно, связано с развитием процессов гидрофобной ассоциации. Для гидрофильных гелей полиакрилата энтропийный параметр взаимодействия монотонно понижается до нуля с ростом степени ионизации, что и обеспечивает улучшение термодинамического качества среды.

DOI: 10.7868/S2308112015010095

ВВЕДЕНИЕ

Редкосшитые полиэлектролитные гели занимают особое место в современной физической химии полимеров прежде всего потому, что они в полной мере оправдывают определение восприимчивых систем, свойства которых существенным и воспроизводимым образом зависят от малых изменений температуры, молекулярного и ионного состава среды, ее кислотности и т.д. [1].

Для термодинамического описания редкосшитого полиэлектролитного геля могут быть использованы известные теоретические подходы, сформулированные для растворов линейных полимеров [2]. На качественном уровне задача адекватного описания набухания геля заданной химической природы при определенных значениях внешних параметров успешно решена [3–6]. Об-

емная степень набухания геля определяется минимумом его свободной энергии, которую рассматривают как сумму нескольких вкладов различной физической природы:

$$G = G_{\text{комб,пол}} + G_{\text{комб,ион}} + G_{\text{деформ}} + G_{\text{электр}} + G_{\text{взаим}}, \quad (1)$$

где $G_{\text{комб,пол}}$ – комбинаторный вклад, обусловленный сегментальной гибкостью участков цепи между узлами сетки, обычно рассматриваемый в рамках теории Флори–Хаггинса; $G_{\text{комб,ион}}$ – комбинаторный вклад теплового движения противоионов; $G_{\text{деформ}}$ – вклад, обусловленный упругостью участков субцепей, деформируемых относительно состояния невозмущенного гауссова клубка; $G_{\text{электр}}$ – вклад электростатического взаимодействия ионов; $G_{\text{взаим}}$ – вклад взаимодействия полимерной сетки и растворителя, в котором происходят набухание и коллапс.

Среди перечисленных вкладов в свободную энергию особняком стоит свободная энергия взаимодействия сетки геля с растворителем. В отличие от других вкладов, которые в первом прибли-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 13-03-96068, 13-08-01050).

E-mail: safronov@ier.uran.ru (Александр Петрович Сафронов).

жении могут быть рассчитаны на основании универсальных физических закономерностей, оценка вклада межмолекулярных взаимодействий, по сути, является эмпирической, поскольку в любом варианте используемой теории содержат параметры, зависящие от конкретной пары полимер–растворитель, требующие экспериментального определения.

Наиболее простым способом оценки межмолекулярного взаимодействия в геле считается использование параметра Флори–Хаггинса χ [2], представляющего собой нормированную к энергии теплового движения свободную энергию взаимодействия парных контактов звеньев полимера и молекул растворителя. Хотя первоначально в модели Флори–Хаггинса параметр χ был связан только с изменением энтальпии при смешении, в настоящее время его рассматривают как сумму энтальпийного χ_H и энтропийного χ_S вкладов [2]

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (2)$$

При теоретическом описании свойств гелей параметр χ обычно используют как подгоночный, обеспечивающий численное значение степени набухания сетки геля при определенной степени ее ионизации и значениях внешних параметров. Однако при таком способе определения параметра χ молекулярный механизм взаимодействий, обеспечивающих объемные изменения, не может быть проанализирован. Для этого необходимо привлекать данные прямых термодинамических измерений методами сорбции, светорассеяния, осмометрии, калориметрии и другими.

Экспериментальная оценка параметра Флори–Хаггинса представляет собой традиционную задачу термодинамики растворов полимеров. Подходы к ее решению хорошо известны [7, 8], но наиболее распространенные на практике методы осмометрии и светорассеяния не могут быть использованы в случае гелей. Поэтому экспериментальные данные о величине параметра Флори–Хаггинса для гелей в литературе практически отсутствуют. В частности, остается открытым вопрос о влиянии степени ионизации геля на энтальпийные и энтропийные характеристики гидратации геля. Введение в сетку геля заряженных групп увеличивает полярность цепей, что способствует образованию водородных связей с молекулами воды. Напротив, появление гидратированных низкомолекулярных противоионов в водной среде геля может влиять на структуру и стабильность гидратных оболочек вокруг неполярных участков цепей.

Ранее в работе [9] был использован калориметрический метод для определения энтальпийного вклада параметра Флори–Хаггинса (уравнение (2)) полиэлектролитных гидрогелей на основе полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот в зависимости от степени иони-

зации сетки. Для гелей на основе ПМАК, параметр χ_H отрицателен, а для гелей на основе ПАК положителен, что свидетельствует о существенном вкладе в энтальпию взаимодействия сетки с водой гидрофобной гидратации неполярных групп. При введении ионизированных групп значения χ_H смешались в положительную область для обоих типов гелей, что было объяснено дестабилизирующим действием противоионов на структуру воды в сетке геля.

В настоящей работе поставлена задача провести полный термодинамический анализ качества растворителя в гелях ПАК и ПМАК, а также рассмотреть влияние степени ионизации в целом на параметр Флори–Хаггинса и обе его компоненты. Интегральный параметр Флори–Хаггинса был определен методом изотермической сорбции паров воды. Для нахождения величины энтальпийного вклада был использован метод изотермической калориметрии. Величина энтропийного вклада в параметр взаимодействия была рассчитана по уравнению (2). Ниже будут представлены экспериментальные изотермы сорбции паров воды образцами полиэлектролитных сеток ПАК и ПМАК с разной степенью нейтрализации, концентрационные зависимости энтальпии набухания данных сеток в воде и рассчитанные на основании этих данных значения параметра Флори–Хаггинса, а также энтальпийного и энтропийного вкладов в зависимости от степени ионизации поликислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы гелей ПАК и ПМАК синтезировали методом радикальной сополимеризации соответствующей кислоты и ее соли в водном растворе 2.7 моль/л. Акрилат и метакрилат калия получали нейтрализацией кислот раствором гидроксида калия. В качестве инициатора использовали пероксодисульфат калия $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.017 моль/л). Сшивающим агентом служил метиленадиакриламид (0.027 моль/л), взятый в соотношении 1 : 100 по отношению к мономеру.

Полимеризацию проводили при температуре 70°C в течение 2 ч. После чего гели промывали две недели при ежедневной смене воды до достижения постоянного значения pH 6.2. Молярная доля ионогенных солевых групп в синтезированных гелях по соотношению кислоты и соли, взятых для синтеза, составляла 10, 30, 50, 80 и 100%.

Содержание солевых групп после промывки определяли термогравиметрическим методом при прокаливании до 800°C. При этих условиях звенья акрилата калия (КПАК) и метакрилата калия (КПМАК) разрушаются до карбоната калия в виде сухого остатка, углекислого газа и воды. По количеству оставшегося карбоната калия ω рас-

Таблица 1. Характеристика синтезированных гелей

Доля соли в мономерной смеси, %	Гели ПАК			Гели ПМАК		
	Образец	Доля солевых групп в геле, у %	Степень набухания, %	Образец	Доля солевых групп в геле, %	Степень набухания, %
0	ПАК	0	25	ПМАК	0	6
10	КПАК-10	6	65	КПМАК-10	7	27
30	КПАК-30	24	130	КПМАК-30	23	72
50	КПАК-50	33	130	КПМАК-50	36	124
80	КПАК-80	63	133	КПМАК-80	59	140
100	КПАК-100	72	272	КПМАК-100	72	306

считывали реальную степень нейтрализации кислот – мольную долю солевых звеньев y :

для ПАК–КПАК $y = 72\omega / (69 - 38\omega)$

для ПМАК–КПМАК $y = 86\omega / (69 - 38\omega)$

Равновесную степень набухания гелей в воде определяли гравиметрическим методом, высушивая до постоянной массы образцы отмытых гелей, выдержанные при 25°C в течение 10 суток. Основные характеристики синтезированных образцов гелей представлены в табл. 1.

Для проведения сорбционных измерений применяли весовой вариант статической сорбции [10]. Образцы геля предварительно высушивали в два этапа: сначала при 40°C, а затем в вакууме до постоянной массы. Количество сорбированного пара измеряли с помощью спиральных кварцевых весов Мак-Бена чувствительностью 0.3 мм/мг с оптической регистрацией удлинения спирали с помощью катетометра В-630. Равновесное давление пара воды над гелем находили оптическим манометром ОМ-2. Измерения осуществляли при 25°C и остаточном давлении 10^{-3} Па. Пары растворителя подавали на образец последовательно увеличивающимися порциями. О достижении равновесия судили по неизменным показателям катетометра в течение времени, равного или превышающего время изменения длины спирали. Оно составляло не менее 24 ч. Количество растворителя x , поглощенное образцом высушенного геля массой m , определяли с погрешностью 3%. Погрешность относительного давления пара воды P/P_s не превышала 0.5%.

Измерение тепловых эффектов набухания гелей в воде проводили на изотермическом микрокалориметре типа Кальве ДАК-1-1 (Научно-исследовательский институт экспериментального приборостроения, Черноголовка) при 25°C. Набухшие гели предварительно механически измельчали и гомогенизировали пропуском через капилляр диаметром 0.5 мм, после чего высушивали до постоянной массы при 40°C. Точную навеску (~50 мг) помещали в тонкостенную стеклянную ампулу объемом 0.5 мл и сушили в вакуу-

ме до постоянной массы, затем добавляли заданное количество воды. Гели с различной концентрацией полимера готовили набуханием сухого образца в определенном количестве растворителя в запаянных ампулах при 40°C в течение 2–3 суток. Ампулу с навеской геля заданного состава помещали в калориметрическую камеру, содержащую 5 мл воды. После термостатирования ампулу разбивали в калориметрической ячейке и измеряли тепловой эффект процесса набухания геля до достижения равновесия. Длительность процесса тепловыделения (возвращения показаний калориметра на базовую линию) составляла 2–4 ч в зависимости от образца. Относительная погрешность измерений 5% для тепловых эффектов, превышающих 10 Дж/г, и 10% для тепловых эффектов в диапазоне 1–10 Дж/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех образцов ПАК и ПМАК разной степени ионизации были экспериментально определены изотермы сорбции паров воды при 25°C, которые выборочно представлены на рис. 1 в координатах: x/m – масса воды, поглощенная единицей массы полимера, P/P_s – относительное давление паров воды.

Некоторые изотермы имеют небольшой S-образный участок в области малых значений относительного давления пара, характерный для стеклообразных рыхлоупакованных полимеров.

На рис. 1 видно, что сорбционная способность сеток ПАК и ПМАК и соответственно их термодинамическое сродство к воде возрастают с ростом степени ионизации для обеих изученных систем. Относительное давление пара над раствором полимера с его объемной долей ϕ связано с изменением химического потенциала растворителя известным уравнением [7]

$$\Delta\mu_1(\phi) = RT \ln \frac{P(\phi)}{P_s} \quad (3)$$

При одинаковом количестве сорбированного растворителя (x/m), что отвечает одинаковой

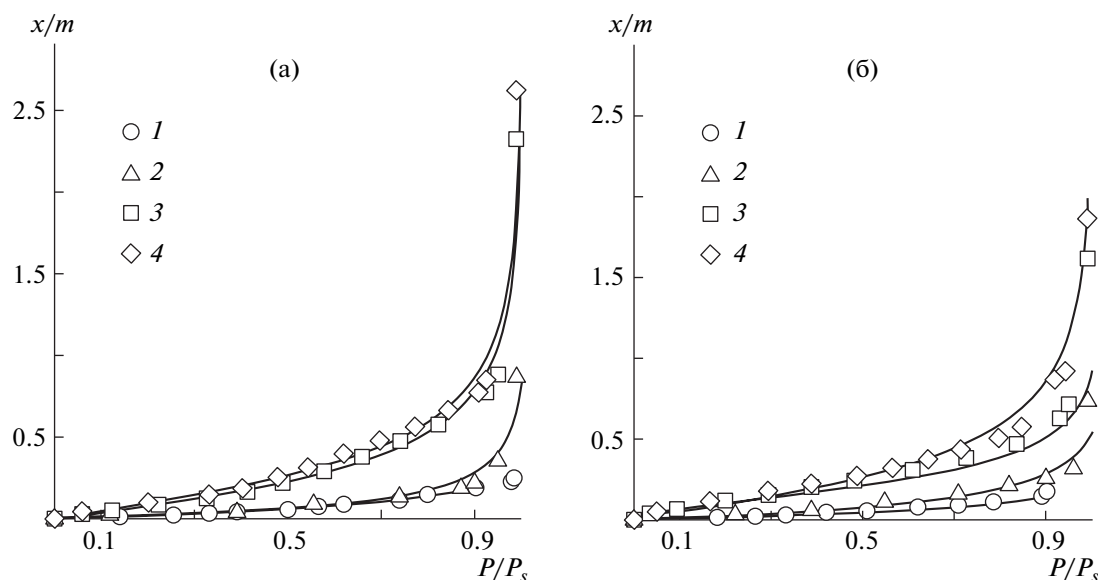


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды ПАК (а) и ПМАК (б) при 25°C. Мольная доля солевых групп в гелях при синтезе 10 (1), 30 (2), 80 (3) и 100 (4). Кривые – результат аппроксимации по уравнениям (3)–(6).

концентрации полимера в набухшем геле (горизонтальные сечения изотерм сорбции), образцы с большей степенью ионизации характеризуются меньшими значениями равновесного давления пара, т.е. более отрицательными значениями изменения химического потенциала растворителя, рассчитываемого по уравнению (3).

Поскольку химический потенциал растворителя в набухшем геле является функцией многих факторов, экспериментально регистрируемый сдвиг изотерм сорбции может быть обусловлен несколькими причинами, одной из которых является улучшение термодинамического качества растворителя с ростом степени ионизации поликислоты. В этой связи, определение значения параметра Флори–Хаггинса, характеризующего сродство, требует анализа всех возможных вкладов в изотерму сорбции.

В качестве отправной точки рассмотрим выражение для осмотического давления полиэлектролитного геля (уравнение (4)) [5], включающее вклады комбинаторной энтропии участков цепи между сшивками, термодинамического качества растворителя, упругости полимерной сетки и трансляционной энтропии противоионов. Все эти процессы будут вносить вклад в положение изотермы сорбции

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_{1,ал}}{V_p} = -\frac{RT}{V_p}(\ln(1-\phi) + \phi + \chi\phi^2) + vRT\left[\frac{\phi}{2\phi_0} - \left(\frac{\phi}{\phi_0}\right)^{1/3}\right] + \beta v f RT \frac{\phi}{\phi_0}, \quad (4)$$

где ϕ – объемная доля полимера в геле, ϕ_0 – объемная доля полимера в состоянии невозмущенного гауссова клубка, V_p – мольный объем растворителя, v – мольная концентрация субцепей в геле, f – число противоионов, приходящихся на одну субцепь. В уравнение (4) в слагаемое, характеризующее трансляционную энтропию, введен множитель β , учитывающий долю свободных противоионов. Согласно теоретическим представлениям [11], в полиэлектролитном геле часть противоионов находится в конденсированном состоянии, что пропорционально уменьшает вклад трансляционной энтропии. Доля свободных противоионов β является убывающей функцией объемной доли полимера. Как было показано ранее [12], для данной функции может быть использована простая линейная зависимость:

$$\beta = \beta_0(1 - \phi),$$

здесь β_0 – эмпирический параметр, представляющий собой предельную долю свободных противоионов. В настоящей работе параметр β_0 рассчитывали путем линейной аппроксимации решения неявного уравнения, связывающего β и ϕ [11]:

$$\ln \frac{1-\beta}{\beta} = \ln \frac{\phi^{1-u\beta}}{1-\phi},$$

где u – параметр плотности заряда цепи [11], который вычисляли на основании степени нейтрализации геля и размеров звена. Используемые при дальнейших расчетах значения параметра β_0 приведены в табл. 2. В зависимости от степени нейтрализации они изменяются в пределах 0.75–0.95. С возрастанием степени нейтрализации величина β_0 закономерно уменьшается, что свиде-

Таблица 2. Параметры адсорбции воды полиэлектролитными сетками

Образец	Степень ионизации	β_0	χ	φ_V^0	g_V
ПАК	0	—	0.41	0.14	0
КПАК-10	6	0.96	0.47	0.13	0
КПАК-30	24	0.90	0.44	0.13	0
КПАК-50	33	0.87	0.31	0.15	0
КПАК-80	63	0.78	0.02	0.22	0
КПАК-100	72	0.75	0.00	0.24	0
ПМАК	0	—	0.48	0.15	0
КПМАК-10	7	0.96	0.54	0.11	0
КПМАК-30	23	0.90	0.58	0.19	0
КПМАК-50	36	0.86	0.67	0.12	–2.0
КПМАК-80	59	0.79	0.62	0.15	–2.7
КПМАК-100	72	0.75	0.57	0.16	–2.5

тельствует об увеличении предельной доли конденсированных противоионов с ростом заряда цепи.

На рис. 2 представлены расчетные изотермы сорбции, отличающиеся значениями параметра Флори–Хаггинса χ , объемной доли полимера в невозмущенном гауссовом клубке φ_0 , определяющей вклад упругости, и значениями степени ионизации y , определяющей вклад энтропии противоионов. Количество сорбированного растворителя и мольную концентрацию субцепей рассчитывали из значения объемной доли, число противоионов – из степени ионизации. Видно, что в диапазоне относительного давления пара от 0 до 0.98, в котором расположена основная часть экспериментальной изотермы сорбции, влияние вклада упругости сетки пренебрежимо мало и находится в пределах погрешности измерения количества сорбированного пара. Этот результат, однако, не означает, что этим вкладом можно в принципе пренебречь, а лишь свидетельствует о том, что он становится значимым при более существенных степенях набухания геля, достигаемых за пределами диапазона относительного давления паров, реализуемого в методе статической равновесной сорбции. В то же время изменения параметра Флори–Хаггинса и степени ионизации сетки существенно сказываются на положении модельной изотермы.

Таким образом, при описании изотерм сорбции с использованием уравнений (3) и (4) значимыми являются только вклад межмолекулярного взаимодействия и вклад трансляционной энтропии противоионов, так как для описания реально измеряемых изотерм сорбции, представленных на рис. 1, учета этих вкладов недостаточно. ПАК, ПМАК и их полимерные соли при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоя-

нии, которое характеризуется избыточным неравновесным свободным объемом, что существенным образом сказывается на термодинамических функциях растворения полимера, и, как следствие, на изотермах сорбции [13]. В частности, стеклообразное состояние полимера обуславливает отмеченный выше выпуклый участок на изотермах в области малого относительного давления пара растворителя [14].

Ранее [15] была предложена модель, позволяющая учесть влияние стеклообразного состояния полимера на термодинамические функции смешения с растворителем. В основе модели лежит

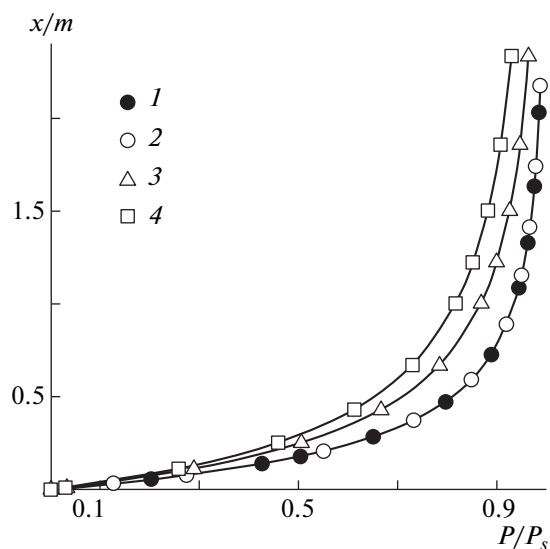


Рис. 2. Модельные изотермы сорбции при 25°C, рассчитанные с использованием уравнений (3) и (4) при значениях параметров: $\chi = 0.5$ (1, 2) и 0.2 (3, 4); $\varphi_0 = 0.26$ (1, 3, 4) и 0.11 (2); $y = 0$ (1–3) и 50% (4).

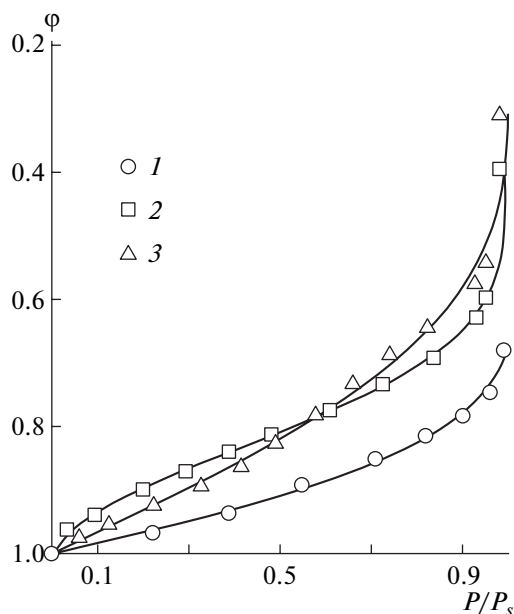


Рис. 3. Изотермы сорбции для гелей ПМАК-30 (1), ПМАК-80 (2) и ПАК-80 (3).

представление о наличии в структуре стеклообразного полимера неравновесных вакансий, в которые попадают молекулы растворителя в процессе растворения или сорбции. В рамках данной модели было получено следующее выражение для изменения химического потенциала растворителя в результате адсорбции на неравновесных вакансиях:

$$-\frac{\Delta\mu_{1,ад}}{RT} = g_V\varphi(1 - \varphi_V^0)\frac{\varphi_V}{\varphi_V^0} - \frac{\varphi_V}{\varphi_V^0}[(1 - 2\varphi_V^0)\ln\varphi_V + (1 - \varphi_V^0)] \quad (5)$$

$$\varphi_V = \varphi_V^0\varphi_V^{0\frac{1}{\varphi_V^0-2}},$$

где φ_V^0 — объемная доля неравновесных вакансий в исходной структуре стеклообразного полимера, φ_V — объемная доля неравновесных вакансий в растворе с заданной концентрацией полимера, g_V — избыточная свободная энергия размещения молекулы растворителя в вакансии.

Уравнение (5) содержит два слагаемых. Первое отвечает за избыточную свободную энергию адсорбции на вакансиях, определяемую вкладами энтальпии и некомбинаторной энтропии разрушения неравновесной стеклообразной структуры. Второе слагаемое помогает найти общее уменьшение объема системы за счет исчезновения неравновесных вакансий при адсорбции.

С учетом уравнения (5), изменение химического потенциала воды при сорбции гелями ПАК

и ПМАК следует рассматривать как сумму вкладов, задаваемых уравнениями (4) и (5):

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_{1,энтр} + \Delta\mu_{1,ад} \quad (6)$$

Экспериментальные изотермы сорбции воды высушенными образцами гелей ПАК и ПМАК разной степени ионизации были аппроксимированы при помощи уравнений (3), (6) с использованием выражений (4), (5) для отдельных вкладов. Безразмерные параметры модели χ , φ_V^0 , g_V для исследованных полиэлектролитных сеток приведены в табл. 2.

Модельные параметры φ_V^0 и g_V (табл. 2), характеризуют влияние структурных особенностей стеклообразного состояния сухих ксерогелей на процесс сорбции паров воды. Параметр g_V равен нулю во всех случаях, за исключением гелей ПМАК с высокой степенью ионизации. Именно для этих гелей начальный S-образный участок изотермы наиболее выражен. Это становится очевидным, если изотерма сорбции перестроена в координатах: объемная доля полимера от относительного давления пара (рис. 3).

S-образный участок наблюдался на изотермах сорбции для гелей ПМАК-50, ПМАК-80 и ПМАК-100. Для гелей ПМАК с меньшей степенью ионизации и гелей ПАК всех показателей степени ионизации изотерма в области малых давлений пара была линейной. Равенство параметра g_V нулю для этих гелей не означает отсутствия стеклообразного состояния. Для данных гелей наблюдалась компенсация вкладов энтальпии и некомбинаторной энтропии, которые имеют одинаковый (отрицательный) знак [15]. В этом случае влияние стеклообразного состояния проявляется только уменьшением объема системы при адсорбции. В тех случаях, когда безразмерный параметр g_V был отличен от нуля, он принимал отрицательные значения. Это указывает на преобладание энтальпийного вклада над вкладом некомбинаторной энтропии.

Доля неравновесных вакансий в стеклообразной структуре для большинства гелей находится в диапазоне 0.11–0.16 и мало зависит от степени ионизации. Некоторое увеличение доли вакансий наблюдается только для гелей ПАК высокой степени ионизации.

Обратимся к анализу закономерностей изменения параметра взаимодействия χ . Как следует из данных табл. 2, для всех систем он принимает положительные значения, которые систематически выше для гелей ПМАК по сравнению с гелями ПАК соответствующей степени ионизации. Для гелей ПАК при всех степенях ионизации $\chi < 0.5$, а для гелей ПМАК $\chi > 0.5$. Иными словами, для сеток на основе ионизированной ПАК вода является термодинамически хорошим растворителем, а для сеток на основе ПМАК — пло-

хим. Это согласуется с более гидрофобной природой метакрилатного звена и меньшей равновесной степени набухания сеток на основе ПМАК (табл. 1).

В обоих рядах гелей параметр χ является функцией степени ионизации сетки (рис. 4). Как в ряду ПАК, так и в ряду ПМАК параметр χ изменяется немонотонно: при небольших степенях ионизации параметр χ возрастает с ростом степени нейтрализации поликислоты, а в области высоких показаний степени ионизации – убывает. Наиболее существенно это проявляется для гелей ПАК, для которых параметр χ понижается до нуля.

Экстремальная зависимость свойства обычно обусловлена суперпозицией конкурирующих процессов. При гидратации сетки всегда конкурируют взаимодействие молекул воды с гидрофильными группами (гидрофильная гидратация) и процесс структурирования самой воды, который локализован вокруг неполярных участков цепи (гидрофобная гидратация) [16]. Введение ионизированных групп усиливает гидрофильную гидратацию, поскольку при этом формируются гидратные оболочки ионов как свободных, так и локализованных на субцепях. Однако повышение локальной плотности заряда на субцепях уменьшает гидрофобную гидратацию неполярных участков. В результате, следует ожидать экстремальной зависимости интегрального термодинамического свойства, описываемого величиной параметра χ . Вероятно, при малых показателях степени ионизации ее рост уменьшает сродство (увеличивает χ) за счет преимущественного разрушения гидратных оболочек вокруг гидрофобных участков. При определенном значении степени ионизации этот процесс в основном завершается, и начинает преобладать увеличение сродства за счет формирования гидратных оболочек ионов, что должно приводить к уменьшению параметра χ . Пороговая степень ионизации, при которой качество растворителя улучшается, очевидно, должна зависеть от степени гидрофобного упорядочения в незаряженном геле. С этой точки зрения, понятно, почему тенденция улучшения качества растворителя в случае ПАК реализуется, начиная с 10% ионизации, в то время как для более гидрофобной ПМАК пороговое значение отвечает ~40%.

Значения χ , полученные из сорбционных данных, согласуются с имеющимися в литературе данными для аналогичных систем. Так, в работе [17, 18] изопиестическим методом было измерено осмотическое давление гелей ПАК со степенью ионизации 35% в растворе CaCl_2 (термодинамически более плохом растворителе, чем вода), и были получены значения $\chi = 0.45$, что близко к значениям, приведенным в табл. 2.

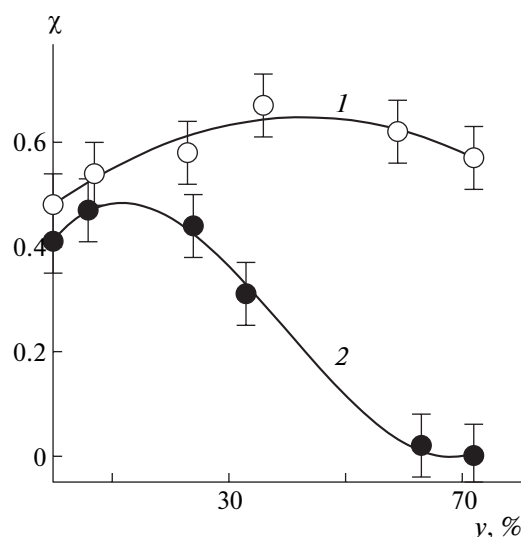


Рис. 4. Зависимость параметра взаимодействия χ для гелей ПАК (1) и ПМАК (2) от степени ионизации u .

Проанализируем значения энтальпийной и энтропийной компонент параметра χ для гелей ПАК и ПМАК (уравнение (2)). Для этого используем результаты калориметрических измерений энтальпии набухания гелей, содержащих воды меньше, чем в состоянии равновесия.

На рис. 5 представлена энтальпия набухания до равновесия частично набухших гелей ПАК и ПМАК разной степени ионизации в зависимости от первоначальной объемной доли полимера. Данные были получены для всех систем, но представлены лишь выборочно. Значения энтальпии набухания рассчитаны на моль звеньев сетки.

Концентрационные зависимости энтальпии набухания имеют знакопеременный вид. Как было показано нами ранее [19], такой вид зависимостей обусловлен суперпозицией двух вкладов:

$$\Delta H_{\text{наб}} = \Delta H_{\text{взаим}} + \Delta H_{\text{электр}} \quad (7)$$

Первый вклад – $\Delta H_{\text{взаим}}$ характеризует энтальпию межмолекулярного взаимодействия полимерной сетки с растворителем, и в рамках теории Флори–Хаггинса выражается следующим образом [20]:

$$\Delta H_{\text{взаим}} = \chi_H RT(\phi - \phi_{\text{равн}}), \quad (8)$$

где χ_H – энтальпийный параметр взаимодействия Флори–Хаггинса, ϕ и $\phi_{\text{равн}}$ – начальная (заданная) и конечная (равновесная) объемные доли полимера соответственно. Данный вклад обуславливает линейный характер представленных на рис. 5 зависимостей при средней концентрации полимера. Отметим, что для не сшитых полимеров $\phi_{\text{равн}}$ принимают равной нулю, тогда как для сшитого геля значение $\phi_{\text{равн}}$ определяется равновесной степенью набухания.

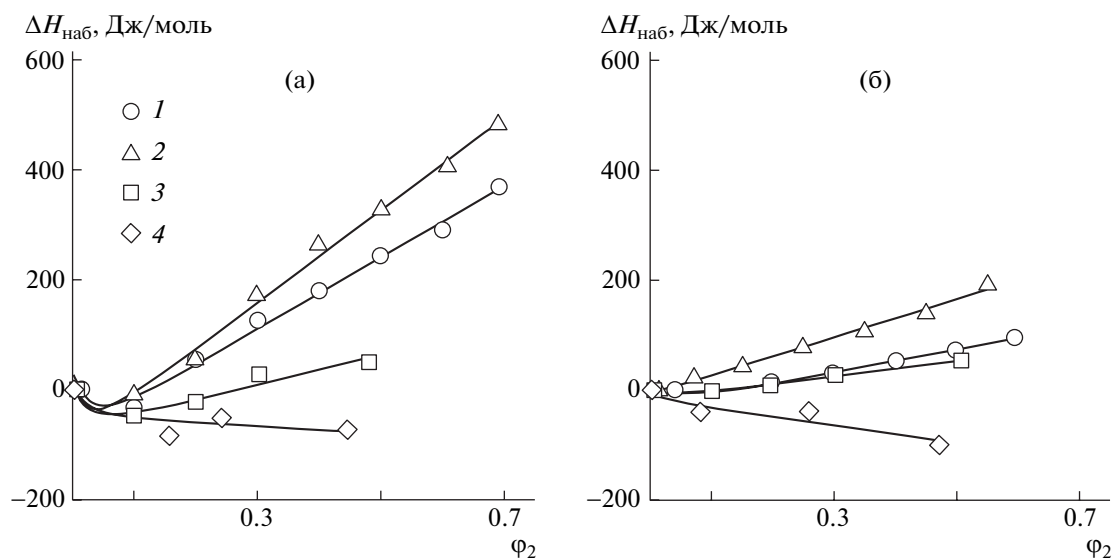


Рис. 5. Зависимость энтальпии набухания гелей ПАК (а) и ПМАК (б) в воде при 25°C от начального содержания полимера в геле. Мольная доля солевых групп в гелях при синтезе 10 (1), 30 (2), 80 (3) и 100 (4).

В области малых значений ϕ (высоких степеней набухания исходного образца) концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{наб}}$ отклоняется от линейной, и на ней появляется вогнутый участок, что характерно для растворов и гелей полиэлектролитов и обусловлено доминированием вклада электростатической природы $\Delta H_{\text{электр}}$ в данной области составов [19]. Соотношение свободных и конденсированных ионов зависит от концентрации раствора и смещается в сторону первых при разбавлении раствора или набухании геля [11]. Ранее в работе [19] для полуразбавленных растворов полиэлектролитов теоретически было показано, что этот процесс сопровождается выделением тепла, т.е. является энергетически выгодным. В рамках скейлингового подхода получено выражение для энергии раствора полиэлектролита [19], которое впоследствии [12] было значительно упрощено и приведено к эмпирическому виду:

$$\Delta H_{\text{электр}} = \xi RT \left\{ \ln \frac{\phi}{\phi_{\text{равн}}} - \beta_0^2 [(1-\phi)^2 \ln \phi - (1-\phi_{\text{равн}})^2 \ln \phi_{\text{равн}}] \right\}, \quad (9)$$

здесь ξ — безразмерный эмпирический параметр, представляющий собой отношение энергии электростатического отталкивания двух соседних одноименных зарядов, локализованных на цепи, к тепловой энергии.

Подстановка уравнений (8) и (9) в уравнение (7) связывает значения $\Delta H_{\text{наб}}$ гидрогеля с эмпирическими параметрами χ_H и ξ , имеющими ясный физический смысл. Эти параметры могут быть определены аппроксимацией эксперименталь-

ных зависимостей $\Delta H_{\text{наб}}$. Кривые на рис. 5 представляют результат этой аппроксимации.

В рамках настоящей работы основной интерес представляют значения энтальпийного вклада χ_H в параметр взаимодействия, которые совместно с рассчитанными по уравнению (2) значениями энтропийного вклада χ_S представлены на рис. 6 в зависимости от степени ионизации гелей ПАК и ПМАК.

При всех степенях ионизации значения χ_H в ряду ПМАК существенно ниже, чем в ряду ПАК (рис. 6а). Это свидетельствует о том, что вода энергетически более сильно взаимодействует с сеткой ПМАК, чем с сеткой ПАК, несмотря на более гидрофильный характер последней, который, в частности, проявляется в меньших значениях интегрального параметра χ . Этот эффект неоднократно отмечен в наших предыдущих работах [9, 12, 14]. Он обусловлен энергетически выгодным процессом образования сетки водородных связей между молекулами воды вокруг неполярных групп растворенного вещества, что составляет одно из проявлений гидрофобной гидратации в гидрогелях ПАК и ПМАК.

В обоих рядах поликислот параметр χ_H монотонным образом зависит от степени ионизации. Минимальные значения он принимает для неионизированных гелей. При появлении в составе сетки небольшого числа ионизированных групп, энергетика ее взаимодействия с водой резко ухудшается — значения параметра χ_H возрастают. Однако при увеличении степени ионизации, энергетика взаимодействия с водой постепенно улучшается. Вероятно, это обусловлено теми же

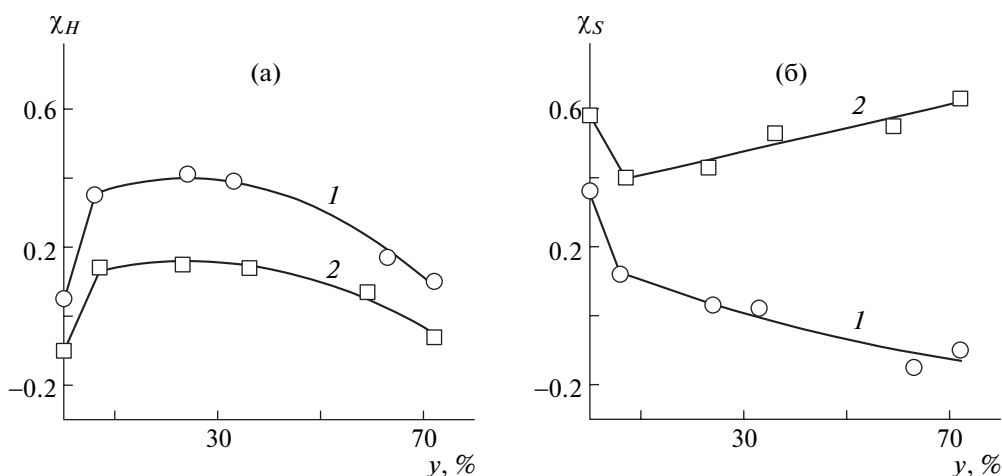


Рис. 6. Зависимость от степени ионизации значений энтальпийного (а) и энтропийного (б) вкладов в параметр взаимодействия χ гелей ПАК (1) и ПМАК (2).

причинами, что и изменение параметра взаимодействия χ (см. обсуждение выше).

В то время как зависимости χ и χ_H от степени ионизации ведут себя качественно аналогично для гелей ПАК и ПМАК, закономерности изменения энтропийного параметра χ_S в этих рядах отличаются (рис. 6б).

В ряду ПМАК энтропийный параметр χ_S при всех показателях степени ионизации выше, чем в ряду ПАК, что свидетельствует о более сильном структурировании в гелях ПМАК. Первоначальная ионизация геля и в том и в другом ряду приводит к уменьшению параметра χ_S , что свидетельствует о разрушении структуры системы. В ряду ПАК с ростом степени ионизации эта тенденция понижения параметра χ_S продолжается, и при показателях степени ионизации свыше 30%, энтропийный параметр принимает близкие к нулю отрицательные значения. Это означает, что при высоких показателях степени ионизации энтропия смешения в гелях ПАК обуславливается преимущественно комбинаторным вкладом. В этом случае значения параметра взаимодействия χ полностью определяются энтальпией взаимодействия заряженной сетки с водой, и качество растворителя с ростом ионизации геля ПАК существенно улучшается (рис. 4, кривая 1).

Для гелей ПМАК с ростом ионизации наблюдается другая закономерность. После первоначального понижения параметра χ_S при появлении первых заряженных групп в сетке, с дальнейшим ростом степени ионизации положительные значения параметра χ_S начинают увеличиваться. При высоких показателях степени ионизации он становится выше, чем в неионизированном состоянии. Иными словами, ионизация не приводит к структурному разупорядочению. Положительные

значения параметра χ_S отвечают отрицательной некомбинаторной энтропии субцепей в сетке геля, что неблагоприятно для сродства компонентов. Вероятно, поэтому интегральный параметр взаимодействия для гелей ПМАК принимает большие положительные значения во всем диапазоне степеней ионизации (рис. 4, кривая 2), т.е. термодинамическое качество растворителя в данном ряду гелей все время остается плохим, несмотря на уменьшение энтальпийного параметра χ_H (рис. 6а). По-видимому, подавление гидрофобной гидратации вокруг неполярных метильных групп ПМАК в результате ее ионизации приводит к их агрегированию и формированию гидрофобных кластеров, что способствует отрицательным значениям некомбинаторной энтропии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате прямых термодинамических измерений методами сорбции и калориметрии определены значения параметра Флори–Хаггинса, а также его энтальпийной и энтропийной составляющих в полиэлектролитных гелях на основе ПАК и ПМАК в зависимости от степени ионизации сетки. При всех показателях степени ионизации гелей ПАК параметр $\chi < 0.5$, т.е. вода является хорошим растворителем. Напротив, для гелей ПМАК при всех степенях ионизации вода остается плохим растворителем ($\chi > 0.5$). Для обоих гелей наблюдается экстремальная зависимость параметра Флори–Хаггинса от степени ионизации. При показателях степени ионизации до 10% при введении в сетку ПАК заряженных групп термодинамическое качество воды как среды набухания ухудшается, а при дальнейшем повышении степени ионизации качество растворителя начинает улучшаться и при высоких показателях сте-

пени ионизации параметр взаимодействия ПАК с водой становится близок к нулю. Для гелей ПМАК тенденция ухудшения качества растворителя наблюдается вплоть до степени ионизации 40%. Хотя с дальнейшим увеличением степени ионизации ПМАК параметр χ уменьшается, термодинамическое качество растворителя остается плохим.

Анализ энтальпийного и энтропийного вкладов в параметр Флори–Хаггинса показал, что тенденции его изменения в основном определяются энтропийным вкладом структурообразования в полиэлектролитном геле. Энтальпийный параметр взаимодействия в обоих рядах при всех степенях ионизации остается меньше 0.5. Основное различие в термодинамическом поведении гелей ПАК и ПМАК наблюдается для энтропийного параметра. Для геля ПАК он монотонно понижается до нуля при увеличении степени ионизации, что свидетельствует о преобладании процессов разрушения структуры. Для геля ПМАК, напротив, энтропийный параметр, в целом, увеличивается с ростом степени ионизации, обеспечивая плохое качество растворителя. Этот эффект согласуется с более гидрофобной природой цепей ПМАК. При ионизации ПМАК происходит подавление гидрофобной гидратации вокруг метильных групп, что приводит к их ассоциации, увеличивающей отрицательные значения некомбинаторной энтропии и положительные значения энтропийного параметра взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Philippova O. E. // Polymer Science. С. 2000. V. 42. № 2. P. 208.
2. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1995.
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. Hirotsu S., Hirokawa Y., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1987. V. 82. № 2. P. 1392.
6. Khokhlov A.R., Starodubtzev S.G., Vasilevskaya V.V. // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. P. 123.
7. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
8. Gerasimov V.K., Chalykh A.A., Chalykh A.E., Razgovorova V.M., Fel'dshtein M.M. // Polymer Science. A. 2001. V. 43. № 12. P. 1266.
9. Safronov A.P., Smirnova Ye.A., Pollack G.H., Blyakhtan F.A. // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. P. 1431.
10. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М: Мир, 1984.
11. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
12. ~~Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. Statistical Physics of Macromolecules, AIP Press, New York, 1994.~~
13. Safronov A.P., Kamalov I.A. // Polymer Science. A. 2011. V. 53. № 3. P. 195.
14. Safronov A.P., Adamova L.V. // Polymer. 2002. V. 43. P. 2653.
15. Чалых А.Е., Краков В.Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2630.
16. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
17. Horkay F., Tasaki I., Basser P.J. // Biomacromolecules. 2000. V. 1. № 1. P. 84.
18. Horkay F., Tasaki I., Basser P.J. // Biomacromolecules. 2001. V. 2. P. 195.
19. Safronov A.P., Zubarev A.Yu. // Polymer. 2002. V. 43. P. 743.
20. Safronov A.P., Terziyan T.V. // Polymer Science. A. 2008. V. 50. № 7. P. 733.