

УДК 541.64:547.39

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ АЭРОСИЛА С СЕТКОЙ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛАМИДА, ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ¹

© 2015 г. Т. В. Терзиян, А. П. Сафронов, Ю. Г. Белоус

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620000 Екатеринбург, пр. Мира, д. 19

Поступила в редакцию 22.05.2014 г.

Принята в печать 28.08.2014 г.

Для гидрогелей на основе редкосшитых матриц полиакриламида, полиакриловой и полиметакриловой кислот, наполненных аэросилом, измерены равновесные степени набухания в зависимости от содержания наполнителя. Обнаруженные различия в поведении гелей проанализированы с точки зрения конкурентного межмолекулярного взаимодействия в трехкомпонентных системах. Для этого методом изотермической микрокалориметрии измерены энтальпии набухания предварительно высушенных и частично гидратированных гелей. Из концентрационных зависимостей энтальпии набухания рассчитаны значения энтальпийного параметра Флори–Хаггинса для наполненных и ненаполненных полимерных матриц с водой, параметры изменения структуры полимера в наполненных гидрогелях, а также энтальпии адгезионного и адсорбционного взаимодействия полимерных матриц с поверхностью аэросила. Показано, что наблюдается линейная корреляция изменения параметра Флори–Хаггинса и энтальпии адсорбции субцепей на поверхности частиц аэросила, которая принимает отрицательные значения в случае полиакриловой кислоты и положительные значения в случае полиметакриловой кислоты и полиакриламида.

DOI: 10.7868/S2308112015020169

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композитные гидрогели, содержащие нанодисперсные частицы неорганических материалов в среде набухшей полимерной матрицы, становятся одними из наиболее перспективных материалов в различных технологиях. Полимерная матрица гидрогеля обеспечивает эластичность, биосовместимость и отклик материала на изменение внешних условий. Использование дисперсных наполнителей, в большинстве случаев, направлено на улучшение механических характеристик гелей [1–5]. Кроме этого, функциональные свойства самого наполнителя могут быть востребованы при создании композитных гидрогелей. Таким образом, развиваются направления создания магнитных [6–9], биоактивных [10, 11], структурно-функциональных [5, 12–16] и других гидрогелей путем введения соответствующих наполнителей. Причиной многообразия и уникальности свойств таких материалов, кроме состава и природы компонентов, является баланс сил межмолекулярного взаимодействия, в том числе на границе раздела фаз.

Рассматривая гидрогель (в отсутствие частиц дисперсного наполнителя) в качестве сетки химически сшитых полимерных цепей в водной среде, можно выделить три типа межмолекулярных взаимодействий: контакты молекул воды

друг с другом, межцепное взаимодействие сегментов и взаимодействие сегментов с водой. Степень того или иного типа взаимодействия в гелях определяется химической природой полимера, а именно гидрофильностью цепи, степенью сшивки и удаленностью системы от значений критической температуры фазового разделения [17]. Очевидно, что усложнение состава гидрогеля путем введения частиц дисперсного наполнителя влечет возникновение новых типов межмолекулярных контактов. Взаимодействие полимерных цепей и молекул воды с поверхностью наполнителя на межфазной границе вносит существенный вклад в баланс сил межмолекулярного взаимодействия всей системы. Так, адсорбционное взаимодействие полимерных цепей на границе раздела фаз рассматривается в большинстве исследований как фактор, определяющий свойства композитного материала. Вместе с тем, учитывая многообразие сил межмолекулярного взаимодействия в таких сложных многокомпонентных системах, как композитные полимерные гидрогели, вопросам количественной оценки параметров этого взаимодействия не уделяется должного внимания.

Для оценки межмолекулярного взаимодействия в полимерных системах особое значение имеют термодинамические измерения [18–20], направленные на определение основных термо-

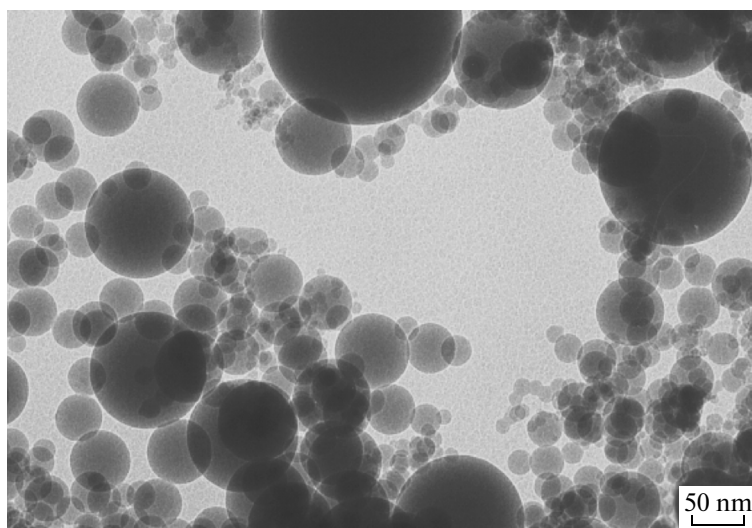


Рис. 1. Электронная микрофотография порошка аэросила.

динамических функций процесса получения полимерной композиции. В частности, изменение энтальпии образования композитного геля ΔH^m – это тепловой эффект образования трехкомпонентной системы из индивидуальных веществ с формированием сложноорганизованной структуры. В работах [21, 22] было предложено термодинамическое описание трехкомпонентных систем посредством оценки энтальпии бинарного взаимодействия отдельных компонентов. В композитном геле такой подход означает изучение взаимодействия полимерной матрицы с водой в присутствии и отсутствие дисперсного наполнителя, а также изучение взаимодействия в бинарной системе “наполнитель–полимерная матрица”.

Цель данной работы – термодинамическое изучение межмолекулярного взаимодействия в сшитых гидрогелях на основе неионизированных полиакриловой, полиметакриловой кислот и полиакриламида, содержащих нанодисперсный наполнитель силикатной природы – аэросил. Именно силикатные наполнители, такие как аэросил, бентонит и монтмориллонит предлагаются в качестве наполнителей, улучшающих механические свойства гидрогелей. Аэросил, в отличие от слоистых силикатов, не диссоциирует в водной среде с образованием свободных ионов, что позволяет не учитывать факторы полиэлектролитного действия ионов в балансе сил межмолекулярного взаимодействия композитных гелей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе наполнителем служил аэросил марки А-175. На рис. 1 приведена электронная микрофотография, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа “JEOL JEM 2100”. Видно, что частицы аэросила имеют правильную сферическую форму и

неоднородны по размеру. Диаметр частиц варьируется от 5 до 100 нм. Методом низкотемпературной равновесной сорбции азота с помощью вакуумной сорбционной установки “Micromeritics TriStar 3000” определена удельная поверхность аэросила $S_{уд}$, которая составила $210 \text{ м}^2/\text{г}$. С учетом правильной геометрической формы частиц рассчитано среднее значение их диаметра по уравнению [23]

$$d = \frac{6}{S_{уд}\rho} \checkmark$$

где ρ – плотность аэросила равная $2.36 \text{ г}/\text{см}^3$ [24]. Средний диаметр частиц аэросила составил 12 нм.

Для синтеза гидрогелей использовали химически чистые мономеры акриламида, акриловой и метакриловой кислот производства “Merck” (Германия). Гели получали свободнорадикальной полимеризацией указанных мономеров в водном растворе с концентрацией $2.67 \text{ моль}/\text{л}$ в присутствии сшивающего агента метилendiакриламида (МДАА). Мольное соотношение МДАА мономера составляло 1:200. Инициатором служил пероксодисульфат аммония при концентрации в реакционной смеси $44 \text{ ммоль}/\text{л}$. Для получения наполненных гидрогелей в реакционную смесь при интенсивном механическом перемешивании вводили расчетное количество А-175; его содержание составляло 10, 20 и 40 мас. % по отношению к общей массе полимера и наполнителя. Полимеризацию проводили в цилиндрических полиэтиленовых формах при 70°C в течение 60 мин. После полимеризации гели промывали в течение двух недель при ежедневной смене воды. Все синтезированные гели представляли собой сильно набухшие системы, сохраняющие форму в водной сре-

де. Кроме наполненных гелей, содержащих МДАА, синтезировали наполненные системы без химически сшивающего вещества. В ходе промывания водой, такие системы полностью растворялись, что свидетельствует об отсутствии влияния аэросила на эффективную степень сшивания образующейся полимерной сетки. Полученный результат согласуется с литературными данными по влиянию кремнийсодержащих наполнителей на поведение гелей [25].

Равновесную степень набухания гелей в воде определяли гравиметрически по сухому остатку после высушивания до постоянной массы при 80°C. При расчете степени набухания учитывали содержание ненабухающего дисперсного наполнителя неорганической природы.

С помощью микрокалориметра Кальве измеряли энтальпии набухания высушенных и частично набухших гелей в воде, а также энтальпию смачивания порошка аэросила водой. Для этого в тонкостенную стеклянную калориметрическую ампулу помещали ~0.04–0.08 г высушенного геля в виде порошка или частично набухшего геля с определенным содержанием воды. Ампулы запаивали и опускали в ячейки калориметра, заполненные водой. В процессе калориметрического опыта после установления термического равновесия, ампулы разбивали внутри ячейки и регистрировали тепловой эффект набухания в воде до равновесного состояния сухого или частично набухшего геля. Тепловые эффекты измеряли при 25°C. Абсолютная погрешность калориметрических измерений, по данным электрической калибровки прибора, составляла ± 0.02 Дж. Измеряемые тепловые эффекты составляли не менее 0.4 Дж, так что относительная погрешность измерений не превышала 5%. При малых значениях удельных тепловых эффектов пропорционально увеличивали массу образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из базовых характеристик гидрогелей является сродство к воде, которое количественно определяется степенью набухания геля в воде. На рис. 2 показана концентрационная зависимость степени набухания гидрогелей полиакриламида (ПАА), полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой кислот (ПМАК) в отсутствие и в присутствии дисперсного наполнителя – аэросила. Содержание ненабухающего аэросила было учтено при расчете степени набухания.

Среди ненаполненных гелей наибольшей степенью набухания (36 ± 2), характеризуется ПАК. Степени набухания гелей ПМАК и ПАА близки друг к другу и составляют 15 ± 2 . Обнаруженное различие в значениях степени набухания для поликислот согласуется с общей хорошо известной тенденцией как для указанных гидрогелей, так и



Рис. 2. Равновесная степень набухания гидрогелей ПАК (1), ПМАК (2) и ПАА (3) в зависимости от содержания аэросила.

для солевых форм поликислот [26, 27]. Уменьшение полярности цепи при переходе от ПМАК к ПАК приводит к ослаблению взаимодействия с водой. Малое сродство к воде у гелей ПАА может быть обусловлено его слабым участием в образовании водородных связей.

Для всех гелей введение аэросила в большей или меньшей степени изменяет степень набухания полимерной матрицы. Степень набухания ПАК существенно уменьшается с увеличением содержания наполнителя. Для гелей на основе ПАА наблюдаемое уменьшение степени набухания незначительно. Рассматривая частицы нанодисперсного наполнителя как узлы физической сетки, можно ожидать уменьшение степени набухания для всех гелей. Однако гели ПМАК в присутствии аэросила набухают в воде сильнее, чем его отсутствие. По-видимому, наполнитель изменяет весь баланс сил межмолекулярного взаимодействия в композитном геле, что проявляется в макроскопическом эффекте увеличения степени набухания.

Для оценки влияния наполнителя на межмолекулярное взаимодействие в композитных гелях определили энтальпийный параметр бинарного взаимодействия Флори–Хаггинса χ_H в присутствии и отсутствии аэросила. Для этого провели калориметрические измерения энтальпии набухания в воде до состояния равновесия для частично набухших сеток с варьируемым содержанием полимера.

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости энтальпии набухания ненаполненных гелей и композитных гелей, содержащих 40 мас. % аэросила. По оси ординат отложены энтальпии

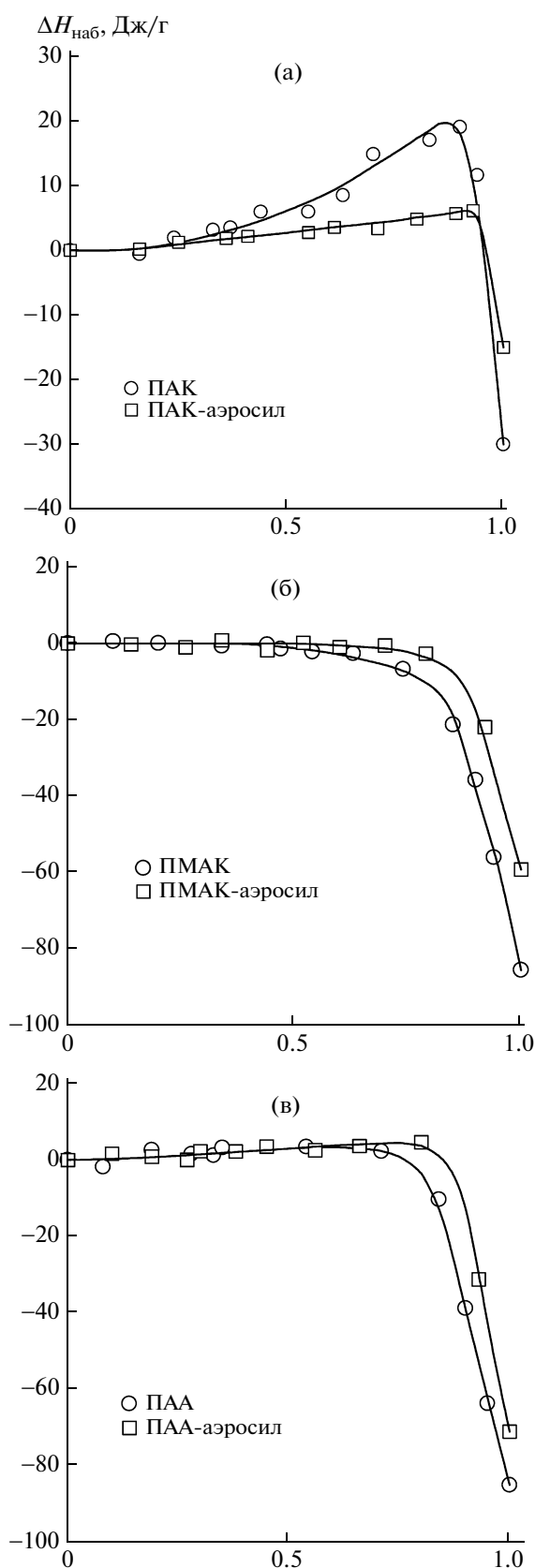


Рис. 3. Концентрационные зависимости энтальпии набухания в воде ненаполненных гелей (1) и композитных гелей, содержащих 40 мас. % аэросила (2). А – ПАК, б – ПМАК, в – ПАА.

набухания до равновесия в расчете на 1 г высушенного геля, по оси абсцисс – суммарная массовая доля полимера и аэросила в частично набувшем геле. Энтальпия набухания при $\omega_2 = 1$ соответствует тепловому эффекту набухания в воде до состояния равновесия предварительно высушенного геля. Остальные значения энтальпии отвечают тепловым эффектам набухания в воде до состояния равновесия частично набухших гелей, содержащих либо индивидуальную полимерную матрицу, либо полимерную матрицу с наполнителем.

Для всех изученных систем форма кривых типична для гелей, находящихся в стеклообразном состоянии [20]. Энтальпия набухания высушенных гелей принимает большие отрицательные значения, что обусловлено разрушением метастабильной неравновесной структуры стекла под действием воды. В области малых и средних значений концентрации наблюдаются линейные участки, угол наклона которых связан непосредственно с величиной термодинамического сродства макромолекул и растворителя.

В рамках описанного в работе [27] подхода, энтальпия набухания гелей записывается в виде суммы двух вкладов:

$$\Delta H_{\text{наб}} = \Delta H_{\text{взаим}} + \Delta H_{\text{ст}}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{взаим}}$ – вклад, обусловленный межмолекулярным взаимодействием сегментов полимерных цепей с водой; $\Delta H_{\text{ст}}$ – вклад релаксации стеклообразной структуры полимера при набухании в воде. Эти вклады были оценены численной обработкой экспериментальных данных, представленных на рис. 3, с использованием формализма теории Флори–Хаггинса. При этом массовая доля была пересчитана в объемную долю полимерной матрицы в набухшем геле, а удельные энтальпии набухания, выраженные в Дж/г, – в мольные величины $\Delta H_{\text{наб}}^{\text{моль}}$, выраженные в Дж/моль, нормированием на единичную ячейку эффективной решетки раствора по формуле

$$\Delta H_{\text{наб}}^{\text{моль}} = \Delta H_{\text{наб}} \frac{M_2 V_1}{(1 - \omega) V_2},$$

здесь M_2 – молекулярная масса звена полимера; V_1 , V_2 – мольный объем растворителя и звеньев полимера; ω – массовая доля наполнителя в высушенном геле. Мольные объемы рассчитывали с помощью программы квантово-механического моделирования CAShe 7.5 [28]. Они составили 27, 74, 91 и 64 см³/моль для H₂O, ПАК, ПМАК и ПАА соответственно.

В теории Флори–Хаггинса энтальпия взаимодействия полимера с растворителем записывается как [20]

$$\Delta H_{\text{взаим}} = \chi_H RT(\varphi_2 - \varphi_{2,\text{кон}}), \quad (2)$$

где φ_2 — объемная доля полимера в исходном частично набухшем геле, $\varphi_{2, \text{кон}}$ — объемная доля полимера в равновесно набухшем геле.

Выражение для энтальпии релаксации стеклообразной структуры имеет вид [20]:

$$\Delta H_{\text{ст}} = \varepsilon_{22} \varphi_V^0 \varphi_2^{(1/\varphi_V^0)-2}, \quad (3)$$

здесь ε_{22} — энергия когезии полимерных звеньев, φ_V^0 — объемная доля метастабильных вакансий в структуре стеклообразного полимера.

Концентрационные зависимости для ненаполненных гелей, представленные на рис. 3, были аппроксимированы линейной комбинацией уравнений (1)–(3). Рассчитанные значения параметров χ_H , ε_{22} и φ_V^0 приведены в табл. 1. Для наполненных гелей при аппроксимации концентрационных зависимостей энтальпии набухания использовали значения энергии когезии для ненаполненных гелей и рассчитали параметры χ_H и φ_V^0 . Они характеризуют параметр бинарного взаимодействия “полимер–вода” в присутствии наполнителя и объемную долю метастабильных вакансий в структуре наполненного полимера, соответственно.

Для всех ненаполненных гелей параметр бинарного взаимодействия меньше 0/5, что свидетельствует о сродстве полимерных сеток к воде. Параметр бинарного взаимодействия, увеличивается в ряду ПМАК, ПАА, ПАК. Аналогичная тенденция прослеживалась ранее для сополимеров ПАК, ПМАК и ПАА с ионизированными звеньями в работе [29]. Численные значения χ_H также согласуются с литературными данными. Так в работе [27] приведена величина χ_H для геля ПАК, равная 0.21.

Несмотря на то что в рассматриваемом ряду наибольшее значение параметра Флори–Хаггинса наблюдается для геля ПАК, именно он набухает в наибольшей степени. Гели ПАА и ПМАК, характеризуемые меньшими величинами χ_H , набухают в воде значительно слабее (рис. 2). Данная закономерность обусловлена гидрофобной гидратацией поликислот [30], которая проявляется в водных растворах макромолекул в том, что слабая растворимость (аналог набухания гелей) не коррелирует с высокой экзотермичностью процесса. Другими словами, для гелей ПМАК и ПАА гидрофобная гидратация выражена в значительной степени, т.к. нет корреляции между низкими значениями χ_H , характеризующими высокое сродство полимерных сеток к воде, и незначительной степенью набухания.

Для ненаполненных гелей энергия когезии увеличивается по абсолютной величине в ряду ПМАК, ПАА, ПАК. Энергия когезии отражает степень межмолекулярного взаимодействия сегментов сетки полимера в отсутствие воды и на-

Таблица 1. Значения χ_H , ε_{22} и φ_V^0 для ненаполненных гелей и гелей содержащих 40 мас. % аэросила

Гель	ω , масс. %	ε_{22} , кДж/моль	χ_H	φ_V^0
ПАК	0	–29.6	0.22	0.04
ПАК	40		0.13	0.04
ПМАК	0	–21.1	–0.01	0.10
ПМАК	40		0.04	0.13
ПАА	0	–26.7	0.16	0.11
ПАА	40		0.34	0.15

Примечание. Доверительный интервал для χ_H , ε_{22} и φ_V^0 составляет ± 0.01 , 0.05, 0.007 кДж/моль соответственно.

полнителя. Большая абсолютная величина энергии когезии для ПАК обусловлена наличием сил межмолекулярного взаимодействия между звеньями как электростатической, так и специфической природы. При переходе от кислотной группы к амидной в ПАА и появлении углеводородного радикала в каждом звене цепи в ПМАК полярность цепи и возможность специфического взаимодействия уменьшаются, что проявляется в снижении энергии когезии по абсолютной величине.

Метастабильные вакансии являются структурными элементами полимерных стекол. Доля метастабильных вакансий в стеклообразной структуре полимера характеризует неравновесное состояние макромолекулярных клубков и уменьшение плотности их упаковки по отношению к равновесным конформациям [31]. Макроскопическим параметром неравновесности стеклообразной структуры полимера считается температура стеклования. Чем больше доля метастабильных вакансий, тем менее равновесны конформации макромолекул и выше температура стеклования. Значение φ_V^0 для ненаполненных гелей ПАК меньше, чем для гелей ПМАК, что коррелирует с показателями температур стеклования этих полимеров [32]. Для ПАА φ_V^0 близко к такому для ПМАК, что свидетельствует о высокой степени неравновесности его стеклообразной структуры.

Рассмотрим, как изменяются параметры χ_H и φ_V^0 при введении в структуру гелей дисперсного наполнителя аэросила.

Как видно из табл. 1, для гелей ПМАК и ПАА наблюдается увеличение доли метастабильных вакансий, а для геля ПАК φ_V^0 сохраняет неизменное значение. Повышение доли метастабильных вакансий может косвенно свидетельствовать об увеличении свободного объема полимера в систе-

ме, что характерно для процесса структурного стеклования. Имеются литературные свидетельства стеклования полимера на границе раздела фаз в наполненных гелях. Так, в работе [33] для гидрогелей на основе ПАА и частиц глины обнаружено “застекловывание” полимера на поверхности частиц в среде геля, содержащего 90 об. % воды. Постоянство φ_V^0 для геля ПАК свидетельствует о неизменности стеклообразной структуры полимера, которая, в целом, характеризуется меньшей степенью неравновесности по сравнению с ПМАК и ПАА.

Для всех наполненных гелей параметра χ_H отличается от такового для ненаполненных гелей. Для геля на основе полиакриловой кислоты введение аэросила приводит к уменьшению, а для гелей ПАА и ПМАК к увеличению абсолютной величины χ_H . Параметр Флори–Хаггинса для наполненных гелей характеризует энергетику взаимодействия макромолекул с водой в присутствии наполнителя, поверхность которого может участвовать в адсорбционном взаимодействии как с сегментами цепей, так и с молекулами воды. В этой связи, рассчитанные значения параметра Флори–Хаггинса отражают конкурентное взаимодействие в трехкомпонентной системе наполненного гидратированного геля.

Для геля полиакриламида наблюдается увеличение абсолютной величины χ_H при введении дисперсного наполнителя. Следовательно, взаимодействие макромолекул с водой ухудшается, что должно способствовать уменьшению степени набухания наполненных гелей, о чем и свидетельствуют экспериментальные данные рис. 2.

Изменение параметра χ_H при наполнении геля ПМАК невелико. Как в ненаполненном, так и в наполненном геле он близок нулю и имеет небольшую тенденцию к увеличению. Иначе, введенный в гель аэросил практически не оказывает влияния на энергетику взаимодействия сетки ПМАК с водой. Вместе с тем (рис. 2), равновесная степень набухания полимерной матрицы ПМАК в присутствии аэросила увеличивается, т.е. корреляции в изменении χ_H и степени набухания не наблюдается.

В еще большей мере это справедливо для гелей ПАК. Параметр χ_H при введении аэросила уменьшается, что указывает на усиление взаимодействия сетки с водой, но это сопровождается не повышением, а понижением степени набухания.

Вероятно, отсутствие согласованности тенденций изменения параметра χ_H и степени набухания гелей обусловлено интегральным характером χ_H , который был отмечен выше. Поэтому, рассматривая баланс сил межмолекулярного взаимодействия в наполненных гидрогелях, для объяснения макроскопических эффектов гидрата-

ции гелей следует учитывать все возможные виды парного межмолекулярного взаимодействия, в частности энтальпию гидратации частиц аэросила и энтальпию адгезии к их поверхности субцепей сетки.

Энтальпия гидратации аэросила была определена в прямом калориметрическом эксперименте по смачиванию водой высушенного до постоянной массы аэросила. Энтальпия смачивания ΔH_2 принимает большое отрицательное значение – 23.1 Дж/г, что свидетельствует о высокой степени гидрофильности поверхности аэросила, которая обусловлена наличием на ней гидроксильных групп.

Энтальпия адгезии полимера к поверхности наполнителя не может быть измерена непосредственно. Оценку межфазного взаимодействия в наполненных полимерных системах проводят с использованием термодинамического цикла [32, 34, 35], включающего калориметрические измерения следующих величин: ΔH_1 – энтальпии растворения ненаполненного полимера, ΔH_2 – энтальпии смачивания порошка наполнителя и ΔH_3 – энтальпии растворения наполненной полимерной композиции. Энтальпия смешения наполнителя с полимерной матрицей рассчитывают по уравнению

$$\Delta H^m = (1 - \omega)\Delta H_1 + \omega\Delta H_2 - \Delta H_3V \quad (4)$$

где ω – массовая доля наполнителя в высушенном геле.

Применение термодинамического цикла для композиций на основе сетчатых полимеров имеет ограничение. Термодинамические измерения проводятся при условии полного растворения полимерной композиции с образованием предельно разбавленного раствора. При наличии химической сшивки между макромолекулами в предельном состоянии можно получить только равновесно набухший гель. Но, поскольку изучаемые в данной работе гели являются редкосшитыми и не проявляют полиэлектролитные свойства, использование термодинамического цикла возможно. Наличие редкой сшивки обеспечивает значительное разделение сегментов макромолекул друг от друга при набухании, а отсутствие заряженных частиц исключает дальнедействующее взаимодействие в разбавленном растворе. Основываясь на этом, мы использовали приведенное выше термодинамическое уравнение для оценки ΔH^m в наполненных редкосшитых сетках. Несмотря на эффективный характер величин ΔH^m , они могут быть использованы для сравнительного анализа энтальпии взаимодействия субцепей сеток ПАК, ПМАК и ПАА и поверхности частиц аэросила.

В табл. 2 приведены измеренные энтальпии набухания предварительно высушенных ненаполненных полимерных сеток ΔH_1 , энтальпии

Таблица 2. Энтальпии набухания, смешения и адгезии в наполненных композициях, содержащих 40 мас. % аэросила

Гель	ΔH_1 , Дж/г	ΔH_3 , Дж/г	ΔH^m , Дж/г	$\Delta H_{адг}$, Дж/г	$\Delta H_{адс}$, Дж/г
ПАК	-30.0	-15.0	-12.2	-30.5	-7.4
ПМАК	-85.3	-59.0	-1.2	-3.0	+20.1
ПАА	-85.0	-71.0	+10.8	+27.0	+50.1

Примечание. Доверительный интервал для величин ΔH_1 и ΔH_2 составлял ± 0.02 Дж, для величин ΔH^m , $\Delta H_{адг}$ и $\Delta H_{адс}$ — ± 0.03 Дж.

набухания наполненных композитов, содержащих 40 мас. % аэросила ΔH_3 и энтальпии смешения, рассчитанные по уравнению (4). Значение энтальпии смачивания аэросила водой приведено выше.

Энтальпия смешения, рассчитываемая по уравнению (4), относится к единице массы композита. Для наполненных систем более информативной величиной является энтальпия адгезии полимера к поверхности, которая отнесена к единице массы наполнителя

$$\Delta H_{адг} = \frac{\Delta H^m}{\omega}$$

Энтальпии адгезии субцепей ПАК, ПМАК и ПАА также приведены в табл. 2. Энтальпия адгезии $\Delta H_{адг}$ принимает большое отрицательное значение для ПАК, близка к нулю и отрицательна для ПМАК, но положительна для ПАА. Другими словами, в ряду ПАК, ПМАК, ПАА адгезия субцепей к поверхности аэросила ослабляется. Величины $\Delta H_{адг}$ относятся к бинарной системе полимерная сетка–наполнитель. В набувшем геле адгезионное взаимодействие полимера с поверхностью частиц конкурирует с процессом гидратации поверхности. Соотношение энергетик этих двух процессов логично оценить с помощью разности энтальпии адгезии и энтальпии смачивания. Данная величина показывает изменение энтальпии, которое сопровождается заменой контактов вода–аэросил на контакты полимер–аэросил, что по физическому смыслу отвечает процессу адсорбции субцепей на поверхности частиц. Энтальпии адсорбции, рассчитанные по уравнению

$$\Delta H_{адс} = \Delta H_{адг} - \Delta H_2,$$

приведены в табл. 2.

Из данных таблицы видно, что энтальпия адсорбции субцепей к поверхности аэросила возрастает в ряду ПАК, ПМАК, ПАА. В этом же ряду возрастает разность $\Delta\chi_H$ между параметром Флори–Хаггинса для наполненного и ненаполненного геля. Между указанными величинами наблюдается линейная корреляция, с помощью которой можно проанализировать тенденцию изменения параметра Флори–Хаггинса в наполненных гидрогелях с точки зрения конкуренции разных ви-

дов взаимодействия (рис. 4). Так, видно, что уменьшение параметра χ_H при наполнении гидрогелей ПАК (отрицательные значения $\Delta\chi_H$) в основном обусловлено выигрышем в энергии при адсорбции субцепей ПАК на поверхности частиц (отрицательные значения $\Delta H_{адс}$), а увеличение χ_H в гидрогелях ПАА – существенным проигрышем в энергии при адсорбции. Для гидрогелей ПМАК проигрыш в энтальпии при адсорбции не так значителен, как для ПАА, поэтому возрастание χ_H относительно невелико.

Таким образом, представленные данные позволяют сделать вывод о том, что изменение энтальпийного параметра Флори–Хаггинса при наполнении гидрогелей аэросилом обусловлено исключительно изменением энтальпии адсорбции субцепей на поверхности частиц наполнителя. Поэтому не наблюдается прямой корреляции между параметром χ_H и степенью набухания сетки, которая определяется в основном взаимодействием субцепей с водной средой геля.

Данные по энтальпии адсорбции позволяют проанализировать тенденции изменения степени набухания. В гидрогелях полиакриламида $\Delta H_{адс}$ принимает большие положительные значения, что не способствует адсорбции субцепей на поверхности частиц и образованию физических уз-

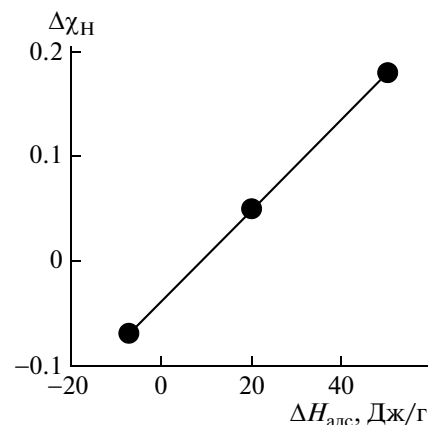


Рис. 4. Корреляция изменения параметра Флори–Хаггинса при наполнении гидрогеля и изменения энтальпии адсорбции субцепей к поверхности частиц.

лов сетки за счет адсорбционных контактов. В этих условиях степень набухания сетки не должна изменяться, однако, следует учесть, что в результате конкуренции взаимодействий определенная доля молекул воды будет гидратировать поверхность частиц, что эффективно понизит степень набухания. В гидрогелях ПАК наблюдаются отрицательные значения $\Delta H_{\text{адс}}$, тем самым благоприятствуя адсорбции субцепей на поверхности, образованию дополнительных узлов сетки и, в конечном счете, приводя к уменьшению ее степени набухания.

В случае ПМАК природа наблюдаемых эффектов не так очевидна. Формально гель ПМАК должен быть подобен рассмотренному выше гелю ПАА, однако для ПМАК характерно дополнительное набухание сетки. Известно, что растворы и гели ПМАК содержат существенную фракцию агрегатов за счет гидрофобных взаимодействий неполярных метильных групп звеньев. Эти агрегаты, в частности являются причиной заметной опалесценции гелей ПМАК, которая отсутствует в гелях ПАК и ПАА. Можно предположить, что введение аэросила изменяет баланс сил межмолекулярного взаимодействия, в том числе степень гидрофобных взаимодействий и гидрофобной гидратации, что приводит к повышению степени набухания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для редкосшитых гелей полиакриловой и полиметакриловой кислот и полиакриламида, наполненных нанодисперсным аэросилом измерены равновесные степени набухания полимерных матриц в воде. Обнаружено уменьшение степени набухания гелей ПАК и увеличение степени набухания гелей ПМАК с увеличением содержания наполнителя. Степень набухания гелей ПАА с ростом содержания наполнителя незначительно уменьшается. Наблюдаемое различие в поведении наполненных гидрогелей обсуждено с точки зрения конкурентного межмолекулярного взаимодействия в монокомпонентных полимерных системах с учетом структурных изменений полимерных матриц.

Методом изотермической микрокалориметрии измерены тепловые эффекты процесса набухания высушенных и частично гидратированных гелей в присутствии и отсутствие аэросила. На основании этих данных рассчитаны энтальпийный параметр Флори–Хаггинса χ_H и энтальпия адсорбции субцепей сеток на поверхности частиц аэросила. Показано, что параметр Флори–Хаггинса при введении наночастиц аэросила в сетку гидрогеля уменьшается для ПАК, незначительно увеличивается для ПМАК и существенно возрастает для ПАА. Наблюдаемые изменения находятся в хорошей корреляции с энтальпией адсорб-

ции субцепей на поверхности наночастиц аэросила, которая отрицательна в случае ПАК и положительна для ПМАК и ПАА. Таким образом, адсорбция субцепей на поверхности частиц является основным фактором, обуславливающим изменение энтальпийного параметра Флори–Хаггинса при наполнении исследованных гидрогелей.

Отрицательные значения энтальпии адсорбции субцепей ПАК свидетельствуют о формировании дополнительных узлов сетки за счет адсорбционных контактов с частицами, что приводит к уменьшению степени набухания при наполнении. Субцепи ПАА не взаимодействуют с поверхностью частиц аэросила, и степень набухания сетки при введении в нее аэросила практически не изменяется. В этих двух случаях можно считать, что введенные наночастицы аэросила не влияют непосредственно на процесс взаимодействия субцепей с водой и для его описания, по-видимому, можно использовать параметр Флори–Хаггинса для ненаполненных гелей. Однако для гелей ПМАК дополнительно требуется учет изменения степени гидрофобного агрегирования под действием наночастиц аэросила.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ✓ Nie J., Du B., Oppermann W. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 5729.
- Can V., Abdurrahmanoglu S., Okay O. // *Polymer*. 2007. V. 48. P. 5016.
- Rose S., Dizeux A., Narita T., Hourdet D., Marcellan A. // *Macromolecules*. 2013. V. 46. P. 4095.
- Rose S., Marcellan A., Hourdet D., Creton C., Narita T. // *Macromolecules*. 2013. V. 46. P. 4567.
- Ning J., Li G., Haraguchi K. // *Macromolecules*. 2013. V. 46. P. 5317.
- Polymer Gels and Networks* / Ed. by Y. Osada, A.R. Khokhlov. New York: Marcel Dekker, 2002.
- Lattermann G., Krekhova M. // *Macromol. Rapid Commun*. 2006. V. 27. P. 1373.
- Raikher Yu.L., Stolbov O.V., Stepanov G.V. // *Techn. Phys*. 2008. V. 53. № 9. P. 1169.
- Safronov A.P., Terziyan T.V., Istomina A.S., Beketov I.V. // *Polymer. Science. A*. 2012. V. 54. № 1. P. 26.
- Lopatin V.V., Askadskii A.A., Vasil'ev V.G. // *Polymer. Science. A*. 2005. V. 47. № 7. P. 737.
- Mohan Y.M., Lee K., Premkumar T., Geckeler K.E. // *Polymer*. 2007. V. 48. P. 158.
- Starodoubtsev S.G., Ryabova A.A., Khokhlov A.R., Allegra G., Famulari A., Meille S.V. // *Langmuir*. 2003. V. 19. P. 10739.
- Haraguchi K., Li H., Matsuda K., Takehisa T., Elliott E. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 3482.
- Lavrent'eva E.K., Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R., Volkov V.V., Dembo K.A. // *Colloid J*. 2008. V. 70. № 5. P. 604.

- Faucheu J., Gauthier C., Chazeau L., Cavaillé J.-Y., Mellon V., Lami E.B.* // *Polymer*. 2010. V. 51. P. 6.
- Starodoubtsev S.G., Churochkina N.A., Khokhlov A.R.* // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 1529.
- Панков С.П.* Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974. 255 с.
- Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
- Сафронов А.П., Терзиян Т.В., Калинина Е.Г., Галяутдинова А.С., Пузырев И.С., Ятлук Ю.Г.* // *Российские нанотехнологии*. 2007. Т. 2. № 9–10. С. 81.
- Safronov A.P., Terziyan T.V.* // *Polymer. Science. A*. 2008. V. 50. № 7. P. 733.
- Тагер А.А., Юшкова С.М., Бессонов Ю.С., Гужев В.В., Рафиков М.Н., Ежов В.С.* // *Высокомолек. соед. А*. 1979. Т. 21. № 5. С. 1051.
- Юшкова С.В., Тагер А.А., Бессонов Ю.С., Гужев В.В., Ежов В.С.* // *Высокомолек. соед. А*. Т. 24. № 7. С. 1373.
- Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1988.
- Кац Г.С., Милевски Д.В.* Наполнители для полимерных композиционных материалов. М.: Химия, 1981.
- Haraguchi K., Li H.-J., Matsuda K., Takehisa T., Elliott E.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 3482.
- 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. № 7. P. 511.
- Safronov A.P., Smirnova Y.A., Pollack G.H., Blyakhman F.A.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2004. V. 205. P. 1431.
- FQS Poland Sp. z o. o.:* <http://www.fqs.pl>.
- Safronov A.P., Kamalov I.A.* // *Polymer. Science. A*. 2011. V. 53. № 3. P. 195.
- Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
- Safronov A.P., Somova T.V.* // *Polymer. Science. A*. 2002. V. 44. № 11. P. 2014.
- Terziyan T.V., Safronov A.P., Petrov A.V., Panteleeva M.V., Beketov I.V.* // *Polymer. Science. A*. 2014. V. 56. № 1. P. 63.
- Kalfus J., Singh N., Lesser A.J.* // *Polymer*. 2012. V. 53. P. 2544.
- Petrov A.V., Safronov A.P., Terziyan T.V., Beketov I.V.* // *Polymer. Science. A*. 2012. V. 54. № 11. P. 840.
- Safronov A.P., Istomina A.S., Terziyan T.V., Polyakova Yu I., Beketov I.V.* // *Polymer. Science. A*. 2012. V. 54. № 3. P. 214.