

RESPONSIVE GELS

A. R. KHOKHLOV

The main physical effects from polyelectrolyte gels are considered: their superabsorbing properties, jump-like collapse upon the decrease of the quality of the solvent leading to the anomalously high response of such gels to a change in external conditions, thickening of solutions of associating polyelectrolytes by using physical gels formation. The unifying factor lying in the basis of all these effects is the important role of "exerting" pressure of counter ions.

Рассмотрены основные физические явления, происходящие с полиэлектролитными гелями: их суперабсорбционные свойства, скачкообразный коллапс при ухудшении качества растворителя, приводящий к аномально высокой восприимчивости гелей к изменению внешних условий, загустевание растворов ассоциирующих полиэлектролитов. Объединяющий фактор в основе всех этих явлений – важная роль распирающего давления противоионов.

© Хохлов А.Р., 1998

ВОСПРИИМЧИВЫЕ ГЕЛИ

A. R. HOХЛОВ

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ ГЕЛИ КАК СУПЕРАБСОРБЕНТЫ

Полимерные молекулы – это длинные молекулярные цепочки. Повторяющиеся единицы цепи – мономерные звенья имеют две свободные валентности и поэтому объединяются в линейные цепи. Если, однако, при синтезе в цепь могут встраиваться звенья с валентностью три и выше, то в результате образуется трехмерный пространственный каркас из цепочек, соединенных друг с другом ковалентными связями, – полимерная сетка. Такие сетки, будучи помещены в хороший растворитель, набухают в нем. Полимерная сетка, абсорбировавшая в себя значительное количество растворителя, обычно называется полимерным гелем. Схематическое представление о структуре полимерного геля можно получить из рис. 1. Это гигантская молекула макроскопических размеров, так как все атомные группы соединены ковалентными связями.

Из всех полимерных гелей наибольший интерес представляют собой гели на основе цепочек, содержащих заряженные звенья, – полиэлектролитные гели. Поскольку макроскопический образец геля должен быть электронейтральным, то заряд полимерных цепей геля должен быть скомпенсирован противоположным зарядом низкомолекулярных противоионов, плавающих в растворителе, в котором гель набухает.

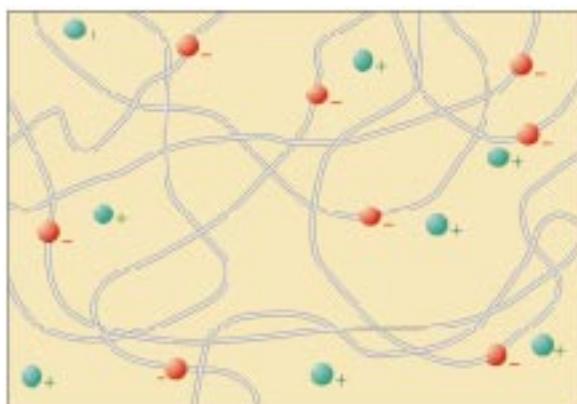


Рис. 1. Схематическое изображение полиэлектролитного геля, набухающего в растворителе. Заряженные звенья показаны красным, противоионы – зеленым

Например, если цепи геля содержат карбоксильные COOH-группы (таковы, например, широко используемые гели полиакриловой или полиметакриловой кислоты) и набухают в воде, то при добавлении щелочи (например, NaOH) цепи становятся отрицательно заряженными (содержат группы COO⁻), а в качестве положительно заряженных противоионов выступают ионы Na⁺. Схематически противоионы в полиэлектролитном геле показаны на рис. 1.

Противоионы ответственны за многие из необычных свойств полиэлектролитных гелей. Одно из таких свойств, получившее наибольшее практическое использование, – суперабсорбционные свойства полиэлектролитных гелей по отношению к воде. Оказывается, что все заряженные полимерные гели способны эффективно абсорбировать большое количество воды (до нескольких сот граммов воды на грамм сухого геля). Таковы, например, уже упоминавшиеся гели на основе полиакриловой и полиметакриловой кислот. Они широко используются в промышленности при производстве различного типа подгузников, абсорбирующих прокладок и т.д. По частоте появления рекламы соответствующих изделий на телевидении читатель может судить о том, что суперабсорбенты – это действительно крупнотоннажное химическое производство, причем оно стало таковым только за последние 10 лет.

В чем же причина суперабсорбционных свойств полиэлектролитных гелей? Это чисто физический эффект. Давайте снова обратимся к рис. 1 и представим себе, что на этом рисунке изображен такой гель, набухающий в большом объеме воды. Противоионы находятся внутри геля, но им энтропийно выгодно выйти во внешний большой объем воды и равномерно распределиться в нем. Это, однако, невозможно, так как при этом нарушится условие макроскопической электронейтральности: образец геля окажется чрезвычайно сильно заряжен и возникающая при этом громадная электростатическая энергия намного существеннее выигрыша в энтропии противоионов за счет их равномерного распределения по всему объему воды. Поэтому противоионы вынуждены оставаться внутри геля, то есть внутри сравнительно небольшого объема, их привлекает там условие электронейтральности. Но одновременно противоионы оказывают распирающее давление на гель, им термодинамически выгодно максимально увеличить его объем. Это-то распирающее давление противоионов, вынужденно заключенных в малый объем, и есть причина суперабсорбционных свойств полиэлектролитных гелей.

Действительно, за счет давления противоионов гель стремится увеличить свой объем, а это можно сделать только абсорбировав большое количество воды. При этом составляющие гель полимерные цепи сильно растягиваются, но здесь есть значительный резерв: все знают, что ряд сортов резины можно

растянуть более чем в 10 раз без потери обратимости деформаций, а растяжение резин на молекулярном уровне – это растяжение тех же полимерных цепей, из которых резины состоят.

Описанный эффект значительного набухания полиэлектролитных гелей в воде обусловлен общими физическими причинами, а не конкретным химическим строением полимерных цепей, поэтому он универсален, то есть наблюдается для всех заряженных полимерных гелей. Изменения объема сухого геля при помещении его в воду могут достигать нескольких сот раз, то есть можно сказать, что гель очень сильно реагирует на изменения среды, в которую он помещается (на замену воздуха водой). Фактически здесь мы наблюдаем простейшее проявление свойства высокой восприимчивости полиэлектролитных гелей к изменению внешних условий, благодаря которому такие гели получили название восприимчивых.

КОЛЛАПС ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГЕЛЕЙ

Однако говорить о восприимчивых гелях ученые стали не в связи с их суперабсорбционными свойствами, которые были известны уже давно, а в связи с так называемым эффектом коллапса гелей. Этот эффект был открыт в 1978 году профессором Т. Танакой из Массачусетского технологического института в Бостоне (Massachusetts Institute of Technology). Танака изучал набухание электрически нейтральных полиакриламидных гелей в смесях воды и ацетона. Вода является хорошим растворителем для полиакриламида, а ацетон – плохим, поэтому при добавлении ацетона гель уменьшал свой объем (коллапсировал). Для свежесинтезированного полиакриламидного геля зависимость объема от состава смеси ацетон–вода показана на рис. 2 (кривая I). Видно, что наиболее значительные изменения объема происходят при доле ацетона в смеси, равной 0,4, однако сам по себе переход в коллапсированное состояние происходит непрерывно, без скачка.

Разумеется, на рис. 2 показаны равновесные изменения объема геля при добавлении ацетона. Чтобы добиться равновесия после помещения сухого геля в раствор данного состава, Танаке пришлось ждать довольно долго: процесс объемного набухания включает диффузию большого числа молекул растворителя внутрь геля и поэтому он весьма медленный. Для образцов сантиметровых размеров время полного установления равновесия равно примерно одной неделе. Поэтому неудивительно, что Танаке для проведения экспериментов приходилось хранить гели, помещенные на долгое время в воду или водно-ацетоновые смеси.

По мере того как Танака проводил эксперименты, оказалось, что для разных гелей результаты не воспроизводятся: если гели не свежесинтезированные, а хранились некоторое время в водной среде, то они набухают в воде гораздо лучше, тогда как

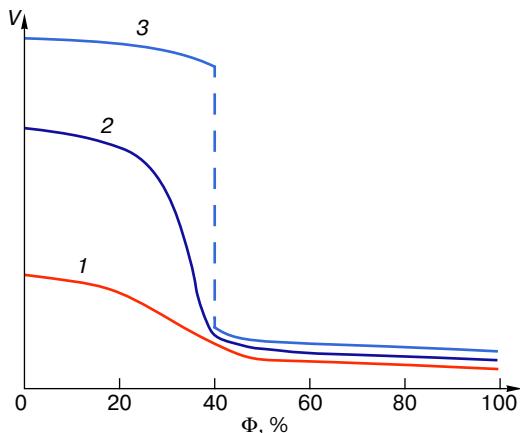


Рис. 2. Типичная зависимость равновесного объема V полиакриламидного геля от доли Φ ацетона в водно-ацетоновой смеси, в которой гель набухает. Кривая 1 – свежесинтезированный гель; 2 – гель, выдержанный в водной среде в течение одной недели, 3 – гель, выдержаный в водной среде в течение одного месяца

после добавления значительного количества ацетона они коллапсируют примерно до тех же объемов, что и только что синтезированные гели. В результате коллапс гелей становится все более и более резким и кооперативным. Начиная с гелей определенного возраста, он происходит скачком, причем амплитуда этого скачка становится все больше и больше (кривые 2, 3 на рис. 2). Для гелей, предварительно выдержанных в воде в течение месяца, при коллапсе объем геля изменяется в несколько сот раз.

Причина такого странного поведения полиакриламидных гелей выяснилась довольно скоро: когда полимерная цепь находится в водной среде, происходит медленная химическая реакция гидролиза. Звено полиакриламида реагирует с водой и превращается в заряженное звено полиакриловой кислоты, то есть гель становится полизэлектролитным, причем с течением времени степень заряженности геля (доля заряженных звеньев полиакриловой кислоты) увеличивается. В предыдущем разделе мы видели, что в водной среде полизэлектролитные гели должны набухать существенно сильнее своих незаряженных аналогов за счет распирающего давления противоионов. В то же время в водно-ацетоновых смесях при достаточно большом содержании ацетона растворитель является плохим, то есть полимерные цепи притягиваются друг к другу и гель коллапсирует. Объем геля при этом определяется силами притяжения звеньев и слабо зависит от наличия или отсутствия заряженных звеньев. Поэтому различие сколлапсированного и набухшего состояний геля становится все большим (для заряженных гелей мы имеем не просто набухание в хорошем растворителе, а сверхнабухание за счет распирающего давления противоионов). Неудивительно, что

непрерывный переход между этими состояниями становится невозможным, на кривых зависимости набухания от концентрации добавленного ацетона появляется скачок, причем амплитуда этого скачка все возрастает и возрастает.

Разумеется, этот интересный физический эффект можно описать строгими теоретическими выкладками, и автору статьи удалось это сделать, но для наших целей достаточно приведенных качественных соображений.

Итак, коллапс полизэлектролитных гелей происходит путем резкого изменения объема геля, иногда в несколько сот раз. Посмотрим теперь на этот результат с другой стороны. Предположим, что заряженный гель набухает в водно-ацетоновой смеси при концентрации ацетона чуть-чуть ниже пороговой концентрации коллапса. Тогда очень небольшое увеличение доли добавленного ацетона приведет к значительным изменениям в состоянии геля: его объем уменьшится в сотни раз. Можно сказать, что восприимчивость геля к изменению внешних условий (в данном случае к добавлению ацетона) оказалась чрезвычайно высокой. Именно этот эффект имеют в виду, когда говорят о восприимчивых гелях: если гель находится вблизи порога коллапса, то он становится аномально сильно восприимчивым к изменению тех внешних факторов, которые могут вызвать переход в сколлапсированное состояние.

Разумеется, состав растворителя – это только один из таких факторов. После открытия эффекта коллапса гелей были проведены всесторонние исследования, и оказалось, что значительное скачкообразное изменение размеров геля может быть вызвано изменением температуры, pH среды, добавлением соли, поверхностно-активных веществ, линейных полимеров и т.д. Как видно из приведенных объяснений, резкий скачкообразный коллапс есть универсальное свойство полизэлектролитных гелей.

Свойство восприимчивости полизэлектролитных гелей находит разнообразные практические применения. Такие гели используются при конструировании различных датчиков, чувствительных к изменению внешних условий, мягких манипуляторов, систем, обеспечивающих дозированное поступление лекарственных препаратов, которое регулируется внешними условиями, и т.д.

В данной статье, однако, важнее подчеркнуть физический фактор, лежащий в основе того, что гели являются восприимчивыми. Это свойство полизэлектролитных гелей связано все с тем же распирающим осмотическим давлением противоионов, которое обусловливает и суперабсорбционные свойства таких гелей. Именно за счет давления противоионов разница между сверхнабухшим и сколлапсированным состояниями геля оказывается столь значительной, а переход между этими состояниями – столь резким. Обратимся теперь еще к одному явлению в

науке о полимерах, в котором давление противоионов играет важнейшую роль.

АССОЦИИРУЮЩИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ КАК ЗАГУСТИТЕЛИ РАСТВОРОВ

Ассоциирующими называют полимеры, содержащие небольшую долю сильно притягивающихся друг к другу звеньев, тогда как основная масса звеньев либо слабо взаимодействует, либо такие звенья отталкиваются друг от друга. Будучи помещенными в хороший растворитель (по отношению к основной массе звеньев), такие полимеры образуют физический гель, структура которого схематически показана на рис. 3. Сильно притягивающиеся звенья образуют агрегаты (или мультиплеты), которые эффективно привязывают друг к другу полимерные цепи. В результате образуется пространственная сетка, аналогичная изображенной на рис. 1. Отличие состоит в том, что на рис. 1 все цепи связаны ковалентно, то есть мы имеем ковалентный, или химический, гель, тогда как на рис. 3 сшивание цепей осуществляется сильными взаимодействиями нековалентного характера (например, гидрофобными взаимодействиями), энергия которых, хотя и несколько превышает тепловую энергию $k_B T / 1/40$ эВ (k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура), все же намного меньше энергии ковалентной химической связи (несколько электронволов). Поэтому для сетки, показанной на рис. 3, возможны разрыв связей в агрегате, распад и возникновение новых агрегатов.

Иными словами, сетка на рис. 1 намертво зафиксирована, тогда как сетка на рис. 3 “живет”. В частности, под воздействием сдвигового напряжения эта система будет течь, хотя и медленно. Изоб-

раженная на рис. 3 сетка получила название физического геля.

Все ассоциирующие полимеры в растворах достаточно высокой концентрации образуют физические гели. В качестве примера можно привести водные растворы уже упоминавшегося водорастворимого полимера – полиакриламида, содержащего небольшую долю так называемых гидрофобно-модифицированных звеньев. В отличие от звеньев полиакриламида, которые “любят” взаимодействовать с водой, то есть являются гидрофильными, такие звенья содержат длинные боковые углеводородные ответвления. Этим ответвлениям термодинамически выгодно контактировать друг с другом, а не с водой (или со звеньями полиакриламида), то есть они являются гидрофобными. Энергия этих гидрофобных взаимодействий достаточно велика (поскольку боковые ответвления длинные), это и приводит к формированию физического геля типа, показанного на рис. 3.

Что происходит, если мы начинаем добавлять только что описанные гидрофобно-модифицированные ассоциирующие полимеры в водную среду? При достаточно небольших концентрациях добавленного полимера его еще недостаточно, чтобы сформировать физический гель во всем объеме. Под действием сильного притяжения гидрофобно-модифицированных звеньев образуется осадок – физический гель, набухающий практически в свободной от полимера водной среде. На практике в растворах ассоциирующих полимеров единий осадок часто не образуется, а вместо этого в водном растворе плавают микрогели (размером от 100 нм до нескольких микрон). Вязкость такого раствора невелика и практически совпадает с вязкостью воды.

Если увеличивать концентрацию добавленного полимера, то доля осадка (или доля микрогелей) в общем объеме возрастает. Наконец, при некоторой критической концентрации физический гель занимает весь объем. В области этих концентраций происходят драматические изменения вязкости раствора: пока в растворе частично была чистая вода, не занятая микрогелями, вязкость раствора примерно соответствовала вязкости воды; как только физическая сетка образует непрерывный кластер, простирающийся на весь объем, вязкость значительно (на много порядков) возрастает, так как теперь, чтобы обеспечить течение, необходимо разрушать и вновь создавать агрегаты физического геля.

Посмотрим теперь на описанное значительное возрастание вязкости (или загустование) раствора вблизи критической концентрации добавленного полимера с другой стороны. Предположим, что нам необходимо изменить вязкость жидкости (например, воды), добавив туда некоторое количество полимера (загустителя). При этом загуститель тем лучше, чем меньше полимера надо добавить для достижения одного и того же эффекта (то есть увеличения вязкости в заданное число раз).

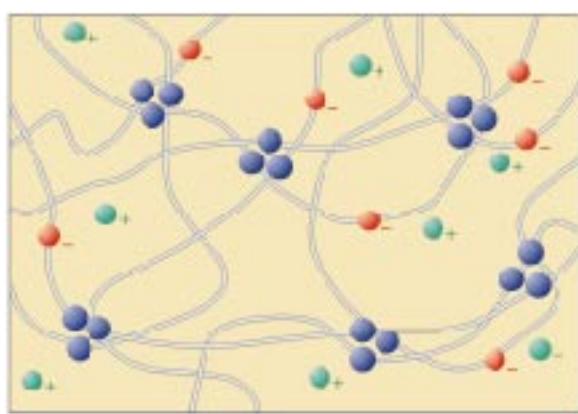


Рис. 3. Схематическое изображение физического геля, сформированного в растворе полиэлектролитов с ассоциирующими (притягивающимися) группами. Ассоциирующие группы показаны синим, заряженные звенья – красным, противоионы – зеленым

Соответственно зададимся вопросом: какой ассоциирующий полимер является лучшим загустителем? Очевидно, что тот, который образует физический гель с максимальной степенью набухания: в этом случае загустевание (то есть образование непрерывного кластера физического геля, занимающего весь объем жидкости) будет происходить при относительно меньшей концентрации полимера в растворе.

Для поликариламида вода является хорошим растворителем, поэтому упоминавшиеся выше физические гели на основе гидрофобно-модифицированного поликариламида сравнительно хорошо набухают, но все же в обычных случаях это набухание (увеличение объема) составляет 3–10 раз (относительно сухого состояния). Поэтому даже в оптимальном случае (десетикратное набухание) доля полимера, необходимого для образования физического геля по всему объему воды, то есть для загустевания раствора, составляет 10%. Это довольно большая концентрация, то есть загуститель оказывается слишком дорогим, а свойства получающегося загустевшего раствора – слишком далекими от свойств воды.

Как увеличить эффективность загустителя? Здесь мы возвращаемся к эффекту давления системы противоионов, который обсуждался в двух предыдущих разделах. Предположим, что ассоциирующие группы входят в состав не электронейтральных, а заряженных цепей, то есть мы имеем ассоциирующие полиэлектролиты. Например, гидрофобно-модифицированные звенья входят в цепи поликариловой кислоты, а не поликариламида. Тогда по-прежнему будет образовываться физический гель типа, показанного на рис. 3, но он уже будет полиэлектролитным и поэтому будет присутствовать эффект распирающего давления противоионов. В результате такой гель очень сильно набухает (в типичных случаях увеличивая объем в сотни раз по отношению к сухому состоянию).

Применительно к обсуждавшейся проблеме загустевания раствора эффективность ассоциирующих полиэлектролитов как загустителей оказывается чрезвычайно высокой: если физические гели на основе таких полиэлектролитов набухают в несколько сот раз, то уже при концентрациях полимера в растворе в доли процента формируется непрерывный кластер физического геля и вязкость раствора возрастает на много порядков.

Таким образом, именно ассоциирующие полиэлектролиты являются наиболее эффективными загустителями водных растворов (модификаторами вязкости). Физическая причина этого – наличие противоионов внутри физического геля на основе ассоциирующих полиэлектролитов, которые создают распирающее гель давление.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе мы рассмотрели три интересных и практически важных явления, происходящих с полиэлектролитными гелями: суперабсорбционные свойства таких гелей, явление коллапса гелей при ухудшении качества растворителя и явление загустевания водных растворов при добавлении ассоциирующих полиэлектролитов. Все эти явления имеют в конечном итоге сходную физическую причину – наличие давления газа противоионов, которые не могут покинуть гель (ковалентный или физический) из-за условия макроскопической электронейтральности.

Оказывается, что давление системы противоионов является ключевым фактором и при описании многих других явлений, происходящих с полиэлектролитными макромолекулами. Во многих случаях этот фактор оказывается более важным, чем непосредственно электростатическое взаимодействие.

Применительно к рассмотренным в статье системам наличие давления противоионов приводит к тому, что полиэлектролитные гели становятся восприимчивыми, то есть дающими аномально большой отклик на небольшие изменения внешних условий. Восприимчивые гели имеют разнообразные практические применения, о которых шла речь выше.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Физика в мире полимеров. М.: Наука, 1989. 206 с.
2. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 346 с.
3. Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. Giant Molecules: Here and There and Everywhere... N.Y.: Acad. Press, 1997. 244 с.
4. Responsive Gels. B.: Springer-Verlag, 1993. Vol. 109. 275 p. (Adv. Polym. Sci.)
5. Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167, № 2. С. 113–128.

* * *

Алексей Ремович Хохлов, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ, зав. лабораторией физической химии полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, член-корреспондент РАН. Области научных интересов – физика полимеров, статистическая физика макромолекул, физическая химия ионсодержащих полимеров, полимерных жидких кристаллов, полимерных гелей, ассоциирующих полимеров, компьютерное моделирование полимерных систем. Автор более 300 научных работ, в том числе шести книг.