

УДК 544.777.

Кинетика набухания и сорбционные свойства геля сшитого полиакриламида

Кавалерская Н.Е., Струсовская Н.Л., Ферапонтов Н.Б.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, г. Москва
e-mail: nls@phys.chem.msu.ru*

Аннотация

Оптическим и колоночным методами исследованы кинетика набухания и равновесные характеристики геля сшитого полиакриламида (ПАА) в водных растворах LiCl и KCl разных концентраций. Показано, что кинетика набухания полимера в некоторых случаях имеет сложный характер и зависит от природы растворенного вещества. Колоночным методом получены данные о зависимости количества вещества в геле от его природы и концентрации. Показано, что концентрация растворенного вещества в геле сшитого ПАА может быть выше, чем в равновесном растворе. Проанализированы возможные причины наблюдаемых явлений.

Ключевые слова: гель полиакриламида, набухание, кинетика, сорбция.

Введение

“Чувствительные гидрогели – это гибкие и умные материалы, способные изменять объем и форму в ответ на специфические внешние условия, такие как температура, свойства растворителя, рН, электрическое поле”, - писали Шибаяма и Танака в работе [1]. В зависимости от строения полимерной матрицы изменения объема геля могут происходить непрерывно с изменением входного сигнала или с разрывом в критической точке. Эти свойства гидрогелей приобрели значительный интерес в последние 30 лет. Было предложено большое число изобретений, использующих гидрогели, включая искусственные органы. Однако их использование ограничено величиной отклика при диффузионных процессах, которые протекают медленно, а при приближении к критической точке еще более замедляются [2]. Одним из наиболее интересных полимеров, способных образовывать гидрогели, является полиакриламид (ПАА), содержащий в своем составе функциональные группы $-\text{CONH}_2$. Он относится к числу доступных и сравнительно недорогих полимеров с уникальным комплексом прикладных свойств.

Сшитый ПАА представляет собой полимер, состоящий из мономерных звеньев акриламида, сшитых N,N-метиленбисакриламидом. В воде и водных растворах сшитый ПАА набухает и образует полимерный гель. Кроме того, в растворах амидная группа проявляет слабоосновные свойства за счет неподеленной пары электронов на атоме азота. Это является причиной нехимического взаимодействия полимера не только с водой, но и с растворенными веществами.

В концентрированных растворах сильных кислот и гидроксидов щелочных металлов амидные группы могут гидролизироваться с образованием кислоты или ее соли [3], однако в растворах других соединений они достаточно устойчивы и не вступают в реакции с растворенными веществами. Несмотря на это, степень набухания сшитого ПАА в растворах солей и других соединений может заметно различаться [4]. Отмечено также, что в некоторых случаях степень набухания полимера увеличивается с ростом концентрации растворенных веществ, что свидетельствует об их нехимическом взаимодействии с амидными группами. Увеличение объема геля связано с сорбцией растворенных веществ, что, можно использовать для их выделения из смешанных растворов.

В работе оптическим методом изучена кинетика набухания сшитого ПАА в растворах LiCl, KCl, для сравнения приведены ранее опубликованные данные по кинетике набухания сахарозы [4]. Кроме того, оптическим и колоночным методами исследованы равновесные свойства данного полимера в растворах разных концентраций. Таким образом исследовано влияние природы и концентрации растворенных веществ на поведение и сорбционные свойства сшитого ПАА в водных растворах.

Экспериментальная часть

Исследовали свойства гранулированного ПАА, сшитого N,N-метиленбисакриламидом (3 вес. %, так называемый ПАА-3), с гранулами сферической формы диаметром около 1 мм.

Кинетику набухания ПАА-3 изучали оптическим методом [5, 6] при переносе гранулы полимера из воды в раствор и из раствора в воду. Исследовали поведение ПАА-3 в растворах LiCl и KCl, их характеристики приведены в таблице 1.

Гранулу ПАА-3 с измеренным в воде объемом помещали в раствор вещества известной концентрации и измеряли ее объем на начальном участке, через 20 сек, а затем каждую минуту в течение часа. После установления равновесия гранулу переносили в ячейку с водой и проводили аналогичные измерения объема гранулы в воде. По результатам экспериментов строили кинетические кривые зависимости относительного объема геля от концентрации раствора.

Таблица 1. Свойства растворов веществ, использованных для изучения кинетики набухания ПАА-3 [7, 8].

	Сахароза	LiCl	KCl
c, н	0,50	3,98	1,56
a_w		0,793	0,948
Динамическая вязкость, η, (спз)	1,677	1,267	0,989

Для измерения количества растворенного низкомолекулярного вещества в геле Q_g^i применяли колоночный метод [9], который позволяет с учетом данных оптического метода рассчитать не только количество, но и концентрацию растворенного вещества в геле при равновесии.

Через колонку объемом $V_k=200$ мл, заполненную набухшим ПАА-3 (объем сухого полимера $V_r = 13,3$ мл; объем набухшего геля в колонке $V_g^w=94,6$ мл) и водой, пропускали раствор электролита известного состава и таким образом вытесняли из колонки воду. Фильтрат собирали в мерную колбу (прямой опыт). Затем раствор из колонки вымывали водой и снова собирали фильтрат в мерную колбу (обратный опыт). Определяли концентрации электролита в колбах и по уравнениям (1-3) вычисляли количество электролита в колонке при равновесии Q_i .

$$Q_i^{пр} = \left(V_{\text{колбы}} - \frac{c_j V_{\text{колбы}}}{c_i} \right) c_i \quad (1)$$

$$Q_i^{обр} = V_{\text{колбы}} c_j \quad (2)$$

$$Q_i^{ср} = \frac{Q_i^{пр} + Q_i^{обр}}{2} \quad (3)$$

где: c_i и c_j – концентрации электролита в пропускаемом растворе и в колбах соответственно.

Исследовали взаимодействие ПАА-3 с растворами электролитов LiCl и KCl различной концентрации. Объем, занимаемый гелем в колонке при равновесии, V_g^i , вычисляли по уравнению (4).

$$V_g^i = V_g^w \frac{V_i}{V_o} \quad (4),$$

где: V_g^w - объем геля в колонке, заполненной водой; V_i . V_o – объем гранулы геля в растворе и гранулы геля в воде, соответственно, измеренные оптическим методом.

Концентрации электролитов в объеме всего геля были рассчитаны по следующим уравнениям:

$$c_g^i = \frac{Q_g^i}{V_g^i} \quad (5)$$

$$Q_g^i = Q_i - \bar{Q}_i \quad (6)$$

$$\bar{Q}_i = c_i V_{св} \quad (7)$$

$$V_{св} = V_k - V_g \quad (8)$$

где C_g – концентрация низкомолекулярного электролита в геле; \bar{Q}_i – количество электролита в свободном объеме колонки.

Таким образом, получены данные о распределении электролитов между гелем ПАА-3 и внешним раствором.

Результаты и обсуждение.

На рис. 1 и 2 видно, что изменение объема гранул, перенесенных из воды в раствор, проходит через минимум. Резкое уменьшение объема, наблюдаемое на коротком начальном участке, характерно для всех исследованных растворов. Затем объем геля начинает увеличиваться. После установления равновесия объем гранул в растворах сахарозы [4] и LiCl указанных концентраций становится больше, чем в воде, и только в растворе KCl меньше.

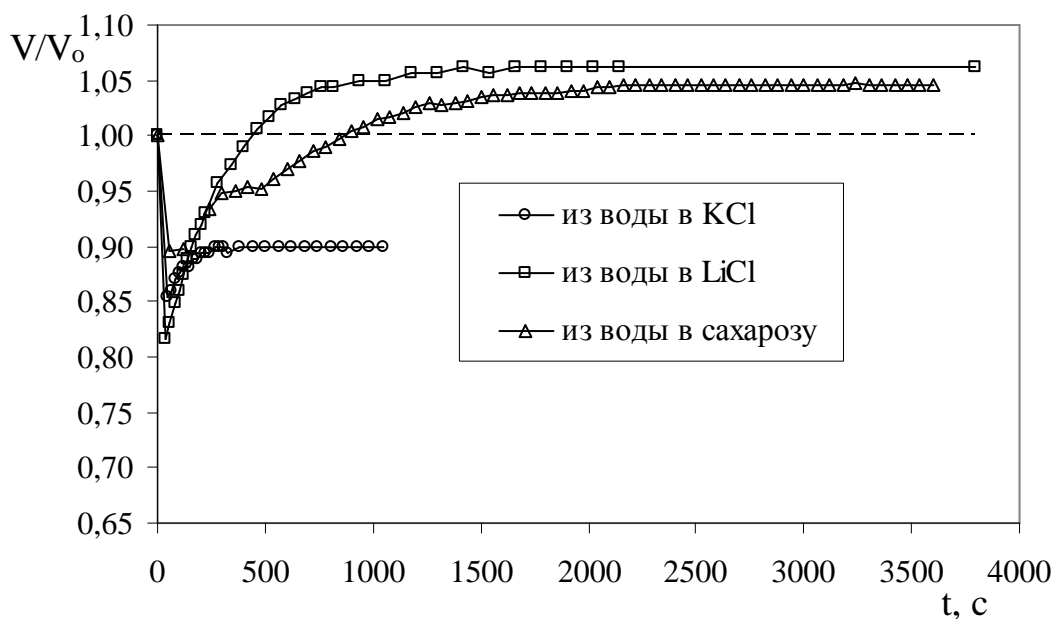


Рис. 1. Кинетические кривые изменения относительного объема гранул геля ПАА-3 при переносе полимера из воды в раствор.

Видно, что скорость проникновения жидкости в полимер в нашем случае велика, что соответствует известному факту [10] капиллярного проникновения жидкости в полимер. Очевидно, что резкое уменьшение объема гранулы, происходящее при ее переносе из воды в раствор, происходит в результате потери воды, находящейся внутри гранулы. Это связано с тем, что активность воды, находящейся в геле (или хотя бы ее части), больше, чем во внешнем растворе, и эта вода покидает гель из-за возникшей между гранулой и раствором разности химических потенциалов. Скорость проникновения раствора в гранулу меньше. Об этом говорят более пологие правые крылья пиков. Такое поведение геля, возможно, связано с иным механизмом переноса, в частности, из-за взаимодействия полярных групп полимера с растворенным веществом. Нельзя исключать и причины, связанные с более высокой вязкостью растворов.

В растворе KCl по мере проникновения внешнего раствора в гранулу объем полимера постепенно увеличивается и через некоторое время (около 10 мин) приходит к равновесному значению. Полученный после достижения равновесия объем геля в растворе меньше, чем в воде.

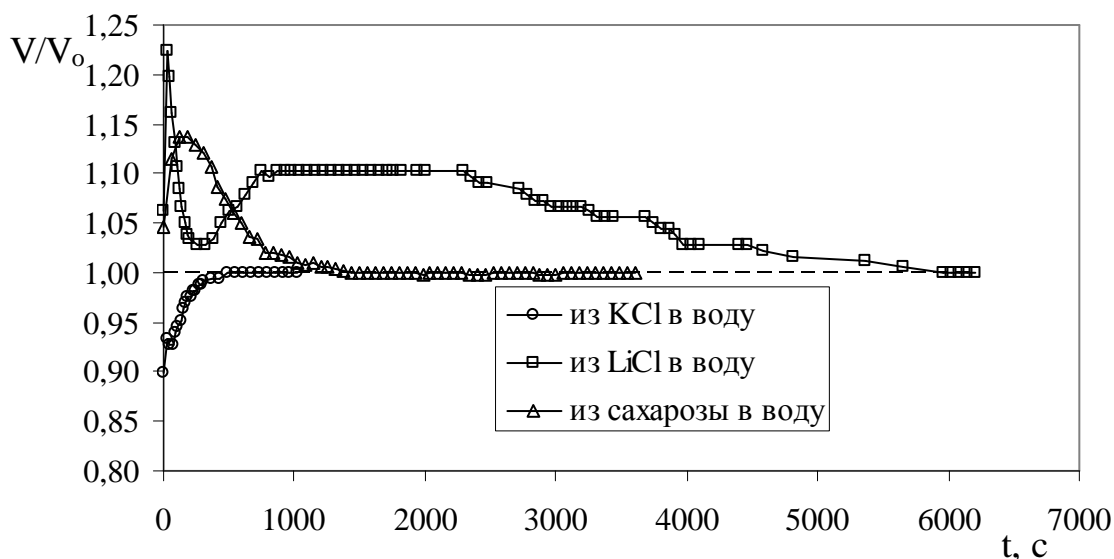


Рис. 2. Кинетические кривые изменения относительного объема гранул геля ПАА-3 при переносе полимера из раствора в воду.

Уменьшение объема геля при переносе в раствор характерно для большинства гидрофильных полимеров. Оно связано с уменьшением количества воды в геле при уменьшении ее активности. В растворах LiCl и сахарозы [4] равновесный относительный объем гранулы больше, чем в воде. Значительно медленнее происходит и достижение равновесия. Такое поведение полимера обычно является следствием взаимодействия растворенного вещества с полярными группами.

В обратном эксперименте при переносе полимера из раствора KCl в воду картина несколько иная. Кинетическая кривая для гранулы, помещенной в воду из раствора KCl, плавно возрастает и экстремумов не имеет. Приблизительно через 10 мин после начала опыта объем гранулы становится равным исходному, то есть ее объему в воде перед проведением первого опыта. Так как время достижения равновесия в прямом и обратном опытах одинаково, то можно считать, что лимитирующей стадией в этом случае является скорость перемещения раствора KCl между гелем и раствором. В любом случае на второй кинетической кривой максимум не наблюдается.

Форма кривой для гранулы, помещенной в воду из раствора LiCl, имеет более сложный вид. Процесс набухания проходит сначала через максимум, затем объем гранулы уменьшается, чтобы потом снова увеличиться. Гранула приходит к исходному равновесию с водой только через 100 мин за счет перестройки структуры и релаксационных процессов.

Наличие первого пика можно объяснить, если воспользоваться гетерофазной моделью строения гелей гидрофильных полимеров [11]. Большой по сравнению с его объемом в воде объем геля в растворе говорит о том, что растворенное вещество проникло в фазу полимерного раствора (ПР). Концентрация растворенного вещества в этой фазе больше, чем его концентрация во внешнем растворе, то есть возникает градиент концентраций, приводящий к увеличению скорости, с которой вода проникает в полимер. Большая скорость приводит к избытку воды в геле и увеличивает его объем. Заметное отклонение от равновесия приводит к тому, что на следующем этапе избыточный по сравнению с равновесным раствор LiCl покидает гель. Однако это приводит к излишнему уменьшению его объема. Затем новая порция раствора вновь заметно увеличивает объем геля. Новый градиент не так велик и дальнейший процесс установления равновесного объема протекает гладко. Принимая во внимание указанные выше свойства раствора и

полимера, можно предположить, что появление второго пика связано с параллельным протеканием еще одного процесса переноса LiCl, но уже по диффузионному механизму.

Форма кинетической кривой набухания гранулы, помещенной в воду из раствора сахарозы, также имеет максимум. Однако после его достижения объем начинает плавно уменьшаться и достигает исходного состояния с водой через 20 мин. Более плавный характер установления равновесия в этом случае по сравнению с раствором LiCl можно объяснить большей вязкостью раствора сахарозы, которая замедляет конвективный перенос раствора из геля во внешнюю фазу.

Изучение равновесных свойств геля ПАА.

Влияние состава внешнего раствора на набухание полимера при равновесии исследовано на растворах LiCl и KCl разных концентраций (рис. 3). Видно, что в области малых концентраций в обоих случаях степень набухания полимера уменьшается. Затем по мере увеличения концентрации в растворах KCl равновесное значение относительного объема набухания немного увеличивается, проходит через максимум и снова уменьшается. Однако все эти изменения происходят в незначительном интервале значений относительного объема и степень набухания полимера всегда меньше, чем в воде.

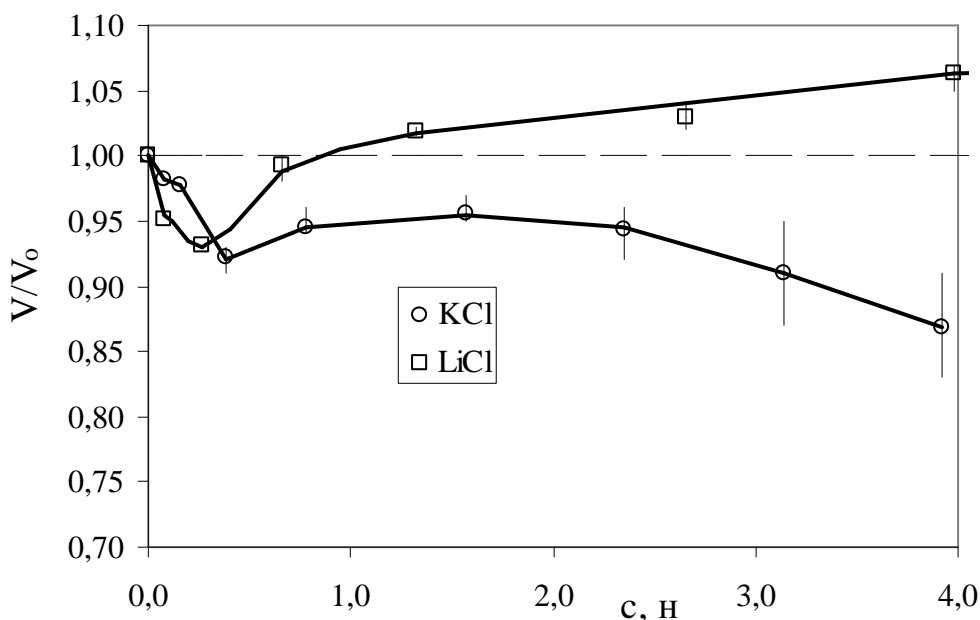


Рис. 3. Влияние концентрации раствора на относительный объем геля ПАА-3 в растворах хлоридов калия и лития.

В растворах LiCl с ростом концентрации относительный объем геля увеличивается, становится больше объема в воде и продолжает расти при повышении концентрации раствора. Такое поведение геля говорит о проникновении растворенного вещества в фазу ПР.

Наличие экстремумов на кривых зависимости относительного объема гранул полиакриламидного геля от концентрации KCl можно объяснить различным вкладом в набухание как минимум двух факторов. Один из них – это количество гидратной воды, связанной непосредственно с амидной группой. Количество ее определяется изотермой сорбции (рис. 4), полученной методом динамической десорбционной порометрии¹ [12]. В

¹ Эксперимент проведен А.Н. Гагариным, за что авторы выражают ему искреннюю благодарность.

соответствии с изотермой сорбции при малых концентрациях раствора электролита даже незначительное изменение активности воды приводит к значительному уменьшению количества сорбированной воды, а значит и к заметному уменьшению объема геля. Другой фактор, влияющий на набухание полимерного геля, – это количество раствора хлорида калия в фазе ПР. При малых концентрациях внешнего раствора количество электролита, находящегося в ПР, не столь велико и увеличение объема за его счет не перекрывает уменьшения объема геля полимера за счет уменьшения количества сорбированной воды. При увеличении концентрации раствора вклад количества электролита в фазе ПР начинает превалировать, объем гранулы постепенно растет и доходит до максимума. Последующий спад можно объяснить тем, что, несмотря на увеличение количества электролита в геле, количество воды, проникающее вместе с ним в фазу ПР, из-за роста концентрации уменьшается. Одновременно уменьшается и количество воды, сорбированной на амидных группах. В результате и суммарный объем гранулы тоже начинает уменьшаться.

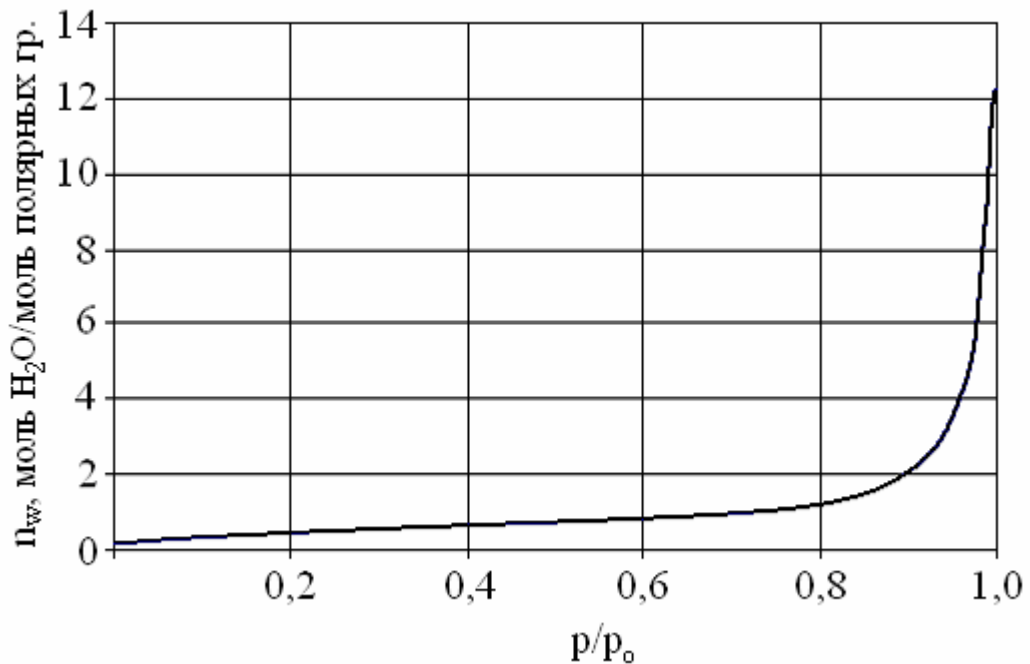


Рис. 4. Изотерма сорбции воды полимером ПАА-3.

В тех случаях, когда внешним для гранулы является раствор LiCl, наблюдается ситуация с минимумом при малых концентрациях и последующим плавным ростом величины относительного объема. Схожие начальные участки на кривых для хлоридов лития и калия говорят о схожих механизмах происходящих процессов. Однако следует отметить, что из-за присутствия в растворе катионов, имеющих различные по величине сольватные оболочки, величины минимумов на кривых для разных электролитов не совпадают. На участке с большими концентрациями плавный рост относительного объема в растворах хлорида лития можно объяснить тем, что вклад в изменение объема гранулы, который вносит акватированный катион лития, выше вклада покидающей гелем гидратной воды амидных групп. Вероятнее всего, это связано с тем, что хлорид лития проникает в фазу ПР больше, чем хлорида калия.

Из приведенных зависимостей видно, что как концентрация растворенного вещества, так и его природа оказывают заметное влияние на набухание ПАА в указанных растворах.

Определение количеств и концентраций электролитов в геле было проведено колоночным методом. Как показано на рис. 5, количества электролитов в колонке при равновесии всегда больше, чем при полном ее заполнении раствором соответствующей

концентрации (см. кривую 1). Это означает, что в геле концентрация выше, чем в равновесном растворе. Полученный результат легко объяснить с позиций гетерофазной модели. В фазе ПР концентрация растворенного вещества может быть выше, чем во внешнем растворе. Увеличение количества электролита приводит и к увеличению объема геля. Зависимости концентрации электролитов в геле от концентрации внешнего раствора приведены на рис. 6. Видно, что концентрации растворов заметно различаются. При одинаковой концентрации внешнего раствора концентрация LiCl в геле больше, чем концентрация KCl и выше концентрации внешнего раствора (кривая 1). Это означает, что удельное количество хлорида лития в фазе ПР выше, чем хлорида калия, и этот эффект можно использовать для разделения указанных электролитов безреагентным методом.

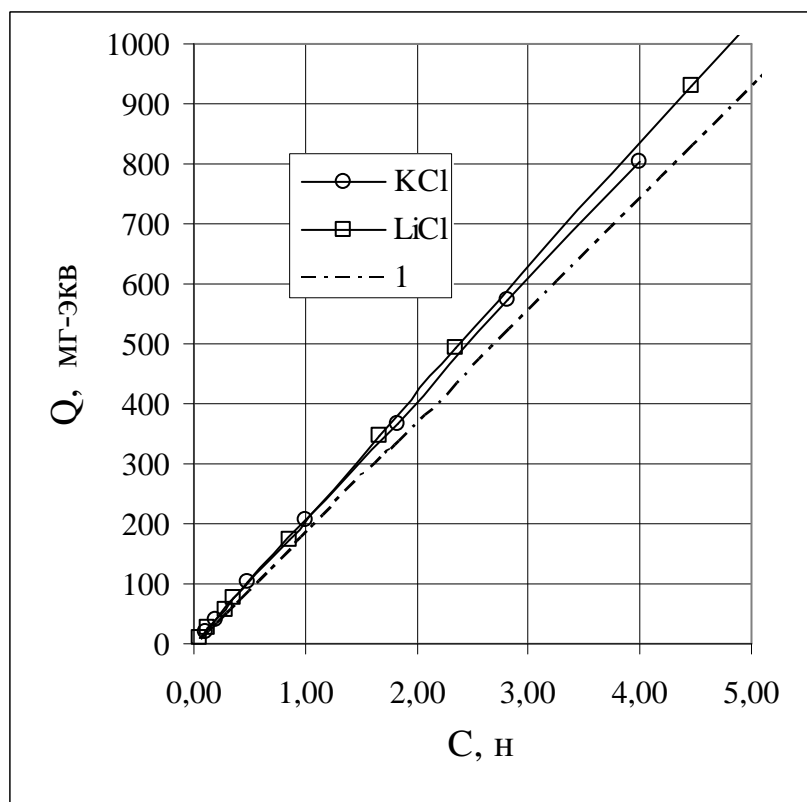


Рис. 5. Количества электролитов в колонке при равновесии.

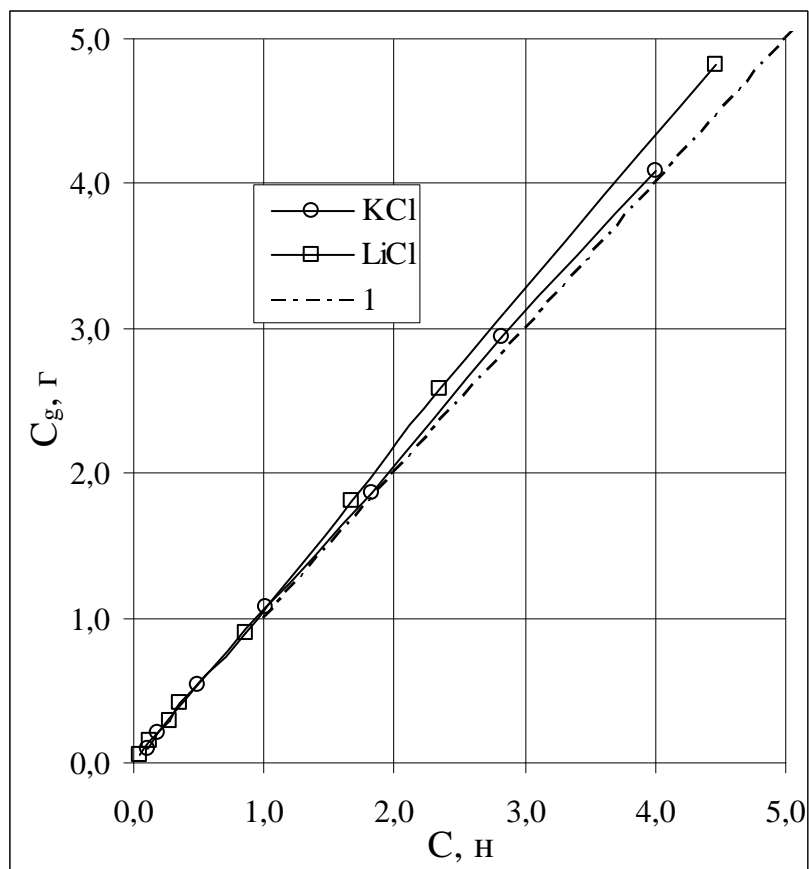


Рис. 6. Зависимости концентрации электролитов в объеме геля от концентрации внешнего раствора.

Заключение

Таким образом, исследование кинетики набухания сшитого ПАА показало, что существуют, по крайней мере, две причины, влияющие на форму кинетической кривой. Первая – это разные скорости распространения воды и раствора в объеме гранулы, которые зависят как от вязкости жидкости, так и от градиента активности воды в геле и во внешнем растворе.

Вторая причина заключается в том, что для образования координационных связей между полимером и растворенным веществом требуется дополнительное время, поэтому установление равновесного состава геля протекает медленнее, чем указанные выше процессы.

При изучении равновесия между сшитым ПАА и растворами разных низкомолекулярных соединений установлено, что удельные количества низкомолекулярных электролитов в фазе ПР различаются и определяются их природой и концентрацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке «Программы поддержки ведущих научных школ РФ (НШ 428. 2008. 3)».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shibayama M., Tanaka T. Volume phase transition and related phenomena of polymer gels.//Advantages in Polymer Science. 1993. V.109. P. 1-62.

2. Dinu M.V., Ozmen M.M., Dragan E.S., Okay O. Freezing as a path to built macroporous structures: Superfast responsive polyacrylamide hydrogels.//Polymer. 2007. V. 48. P. 195-204.
3. Полиакриламид./ Под ред. В.Ф.Куренкова. М.: Химия, 1992, 192 с.
4. Кавалерская Н.Е., Ферапонтов Н.Б. Поведение сшитого полиакриламида в растворах низкомолекулярных электролитов./ Сорбционн. и хроматогр. процессы. (В печати)
5. Ферапонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С. Безреагентный способ определения содержания компонентов в растворе и устройство для его осуществления.// Патент РФ № 228250. 29 апреля 2005 г. БИ № 24. 27 августа 2006 г.
6. Ферапонтов Н.Б., Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф. Определение природы и концентрации растворенных веществ методом набухающей гранулы.// Журн. аналит. химии. 2007. Т.62. №10. С.1028-1033.
7. Справочник химика. Т. 3. Л.: Химия, 1964, 1005 с.
8. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Справочник. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. М.: Химия, 1988, с. 416.
9. Ферапонтов Н.Б., Гагарин А.Н., Струсовская Н.Л. Описание межфазового равновесия в системе ионит-раствор и определение константы ионообменного равновесия./ Сорбционн. и хроматогр. процессы. 2005. Т. 5, вып. 1. С.124-137.
10. Химическая энциклопедия. Изд.: Большая российская энциклопедия. 1982. Т.8. с.319.
11. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Trobov H.T., Strusovskaya N.L. Heterophase model of swollen cross-linked polyelectrolyte.// React. Funct. Polym. 1999. V. 41. P.213-225.
12. Гагарин А.Н., Токмачев М.Г., Ковалева С.С., Ферапонтов Н.Б. Свойства воды в набухших сшитых полистиролсульфокислотах.// Журн. физич. химии. 2008. Т.82, № 11. С.2074-2080.

Kinetics of the swelling and sorption properties of gel of the cross-linked polyacrylamide

Kavalerskaya N.E., Strusovskaya N. L., Ferapontov N.B.

M.B. Lomonosov Moscow State University
Moscow

Kinetics of swelling and the equilibrium behaviour of gel of the cross-linked polyacrylamide (PAA) in aqueous solutions of LiCl and KCl with different concentrations were studied by optical and column methods. It has been shown the complicated character of kinetics of polymer swelling in some cases. It depends on nature of the dissolved substances. The dependences of amounts and concentrations of substances in the PAA gel on their concentrations were studied by column method. It has been shown that the concentration of the dissolved substance in gel of the cross-linked PAA can exceed its concentration in the equilibrium solution. The possible reasons of observed phenomena were analysed.

Keywords: polyacrylamide gel, swelling, kinetics.