



УДК 541

## Артефакты в кинетике набухания полимерных гранул в водно-спиртовых растворах и их интерпретация

Рудаков О.Б., Кудухова И.Г.

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж*

Рудакова Л.В.

*Воронежская государственная медицинская академия, Воронеж*

Пастухов А.В., Даванков В.А.

*Институт элементарной органической химии РАН, Москва*

Поступила в редакцию 21.06.2011 г.

### Аннотация

Микрофотографическим методом изучены эффекты набухания гранул неионогенных и ионогенных полимеров в водно-спиртовых растворах. Отмечено, что в ряде случаев наблюдаются артефакты, требующие новых подходов в теоретической интерпретации и экспериментальных исследований.

**Ключевые слова:** микрофотография, набухание, иониты, поливиниловый спирт, полиакриламид

Microphotographic technique was used to study the effects of swelling of spherical beads of non-ionic and ionic polymers in aqueous-alcoholic solutions. It is noted that in some cases, there are artifacts that require additional experimental tests and new approaches to their theoretical interpretation.

**Keywords:** photomicrography, swelling, ion exchangers, polyvinyl alcohol, polyacrylamide

### Введение

Микрофотографический метод в настоящее время широко применяют для изучения морфологических изменений различных объектов, в частности, для изучения эффектов набухания гранул ионогенных и неионогенных полимерных материалов. Это обусловлено высоким уровнем развития техники и программного обеспечения для получения и обработки цифровых изображений. Цифровое видеоизображение набухающей гранулы предложено Ферапонтовым в качестве аналитического сигнала [1]. Дальнейшее изучение объемных эффектов в растворах показало перспективность их применения в качестве интегрального показателя в химическом анализе [2-4]. Информация о кинетике набухания гранул в водно-спиртовых растворах необходима также при конструировании фильтров и

разработке технологии сорбционной очистки этанола и его растворов [5].

Целью работы было изучение формальной кинетики набухания гранул ионогенных материалов, применяемых в сорбционной очистке водно-спиртовых растворов, а также кинетики набухания гранул неионогенных материалов – поливинилового спирта (ПВС) и полиакриламида (ПАА) для установления размеров гранул в состоянии, близком к равновесному.

## Эксперимент

Алгоритм получения цифрового изображения набухающей гранулы и его обработки описан в [1,2]. В отличие от [1,2] окружность гранул измеряли с применением программы Pixia, ver. 4.70e.

Таблица 1. Объемные эффекты гранул полимеров в водно-спиртовых растворах

Марка	Тип полимера	$f_{\max}$	$f_{\min}$
AB 17 CГ	анионит сильноосновный	1.21	0.75
C 120 E H <sup>+</sup>	катионит сильнокислотный	1.17	0.93
ПАА 3% сшивки	неионогенный	3.48	0.21
ПВС 20% сшивки	неионогенный	4.05	0.33
ВП 1 An	анионит сильноосновный	1.40	0.73
ВП 14 K	амфолит	1.43	0.66
WOFATIT AK 40 tech	анионит слабоосновный	1.07	0.99
WOFATIT EA 60	анионит сильноосновный	1.40	0.74
WOFATIT ES tech	анионит сильноосновный	1.66	0.67
TULSION A-2 XMP	анионит слабоосновный	1.13	0.94
TULSION A-8 XMP	анионит слабоосновный	1.20	0.85
TULSION A-23 CГ	анионит сильноосновный	1.25	0.80
TULSION A-23 P	анионит сильноосновный	1.28	0.79
TULSION T-42 Na <sup>+</sup>	катионит сильнокислотный	1.38	0.72

В табл. 1 приведены полученные данные о максимальных и минимальных значениях набухания этих гранул (относительные объемы  $f=V/V_0$ ). Эксперимент проводили в условиях термостатирования при 25 °С.

Для изучения набухания применяли гранулы размером 0.50-0.75 мм формы, близкой к сферической. Гранулометрический состав и форму гранул определяли по данным измерений на лазерном дифрактометре Fritsch Analysette 22 NanoTech Combi.

Деформации гранул определяли также дилатометрическим методом на установке для термомеханических и дилатометрических исследований полимеров УИП-70 (ЦКБ АН СССР)[6]. В этом случае диаметр гранулы перед экспериментом определяли с точностью 1 мкм микроскопом МИН-8. Образец гранулы помещали в специально выточенное сферическое углубление (радиус 1.0 мм, глубина 0.2 мм) в кварцевой пластине. Пластины помещали в измерительную камеру прибора. Изменение диаметра гранулы регистрировали потенциометром с точностью  $\pm 0.5$  мкм.

После нанесения микрошприцем порции воды объемом  $\sim 0.02-0.03$  мл на образец, камеру закрывали и при комнатной температуре в автоматическом режиме записывали кривую изменения размера образца до полного прекращения увеличения диаметра гранулы в растворителе и достижения равновесного состояния. Объемную деформацию  $e_{sw}$  сферического образца при поглощении или десорбции растворителя рассчитывали по уравнению:

$$e_{sw} = (V_{sw} - V)/V = [(D_{sw}/D)^3 - 1] 100$$

где  $D$ ,  $V$  - диаметр и объем сухой гранулы,  $D_{sw}$ ,  $V_{sw}$  - диаметр и объем гранулы в процессе набухания или высушивания.

## Результаты и их обсуждение

Установлено, что гранулы рассматриваемых полимеров, выдержанные предварительно в ректифицированном спирте (96 масс. %) в водно-спиртовых растворах набухают. Чем выше концентрация воды, тем сильнее эффект набухания.

Ранее в работе [4] было показано, что величина  $\ln f$  для ПВС и ПАА прямо пропорциональна концентрации воды в водно-спиртовой смеси в широком диапазоне варьирования составов.

Для гранул, выдержанных в воде, наблюдается, как правило, отрицательное набухание в водно-спиртовых растворах, тем более выраженное, чем выше массовая доля этанола. Этот эффект можно назвать контракцией, хотя под этим термином в химии полимеров обычно понимают уменьшение объема всей системы в целом, а не только фазы полимера. Общее уменьшение объема системы в данной работе не измеряли.

Наиболее сильный эффект набухания наблюдали для гранул полимеров неионогенного типа (ПАА с 3% сшивкой и ПВС с 20% сшивкой) – в 3.5-4 раза в воде, для них же характерны максимальные эффекты контракции – 70-80% в 96%-ном этаноле. Достаточно ярко выраженные объемные эффекты получены также для гранул сильных анионообменных смол – максимальное набухание примерно в 1.5 раза и контракция – до 25-30%. Для использованных в эксперименте слабокислотных катионитов наблюдались лишь слабые объемные эффекты.

На рис. 1 приведены кинетические кривые набухания гранул различных полимеров. Кинетика набухания, как известно, определяется сродством жидкости к полимеру и скоростью диффузионных процессов. В пористых полимерах набухание ускоряется в результате капиллярного проникновения в них жидкости. Для некоторых полимеров воспроизводимо наблюдается временное превышение степени набухания над ее равновесным значением.

Обращают на себя внимание заметные флуктуации величины  $f$  квазипериодического и стохастического типа, которые имели место на стадии, близкой к равновесному состоянию. Наиболее вероятным объяснением этих артефактов является разброс экспериментальных точек, вызванный возможностью свободного перемещения гранул в декартовых координатах, а также принципиальная возможность вращательных перемещений в измерительной ячейке. Вертикальные перемещения наблюдаются, например, при изменении плотности гранул. В отдельных случаях замечали даже всплытие или погружение гранул в растворах в процессе регистрации цифрового изображения. Микрофотографии гранул показывают, что они могут иметь дефекты поверхности в виде углублений, вмятин, кратерообразных структур, выпуклостей, трещин, иметь эллипсоидное

строение и т.п. Такие гранулы могут давать нестабильные результаты измерений объемных эффектов. На рис. 2 приведены примеры микрофотографий гранул.

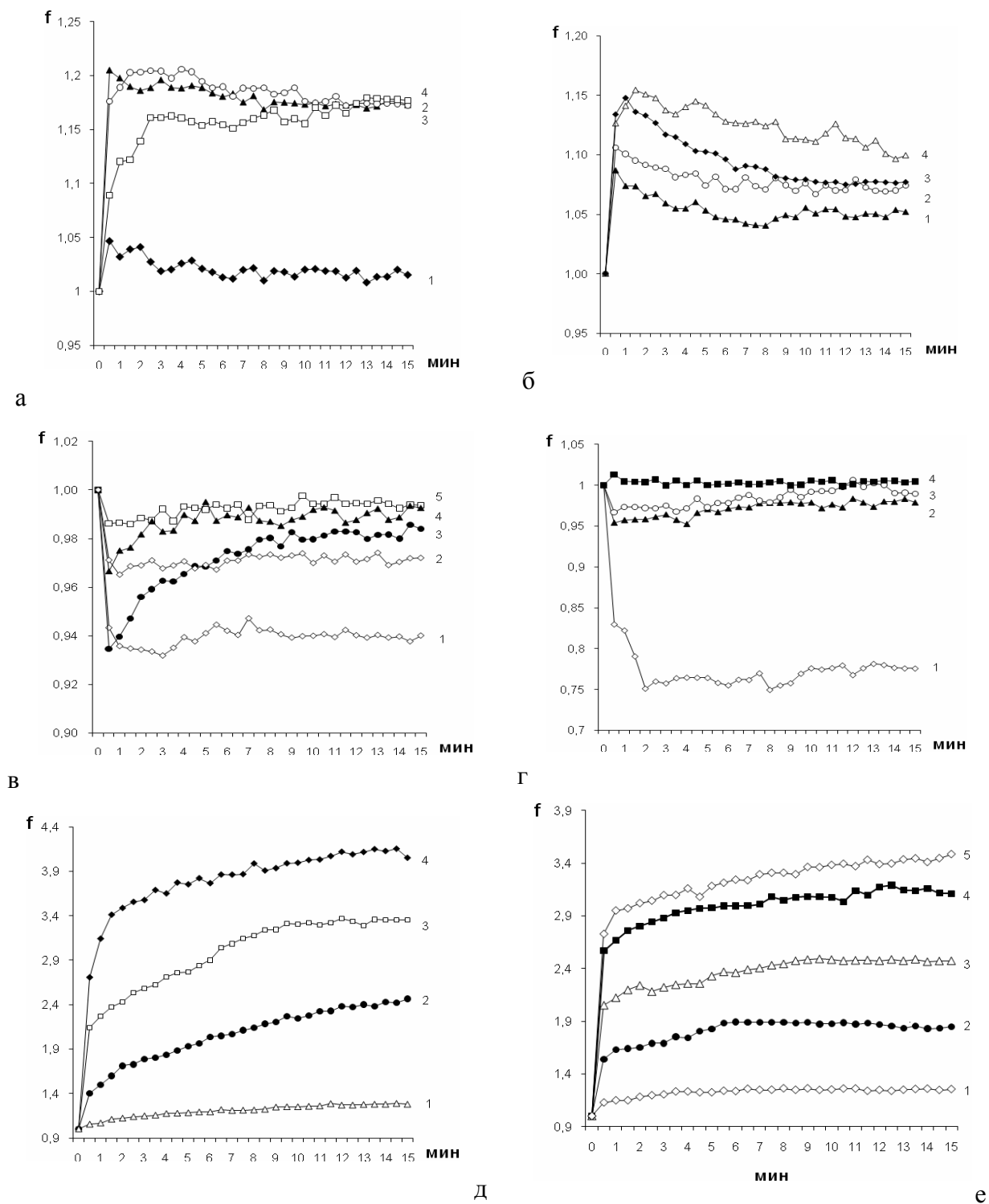


Рис. 1. Кинетика изменения  $f$  для гранул ионогенных и неионогенных полимеров, выдержанных в воде или в ректификованном спирте, в водно-спиртовых растворах различной концентрации: а) анионит АВ 17 СГ (1 – 100%; 2 – 80%; 3 – 60%; 4 – 30 % об. воды); б) катионит С 120 Е Н<sup>+</sup>; (1 – 100%; 2 – 60%; 3 – 30%; 4 – 80% об. воды); в) катионит С 120 Е Н<sup>+</sup> (1 – 4%; 2 – 95%; 3 – 80%; 4 – 60%; 5 – 30% об. воды); г) анионит АВ 17 СГ (1 – 4%; 2 – 60%; 3 – 80%; 4 – 95% об. воды); д) ПВС (1 – 30%; 2 – 60%; 3 – 95%; 4 – 100% об. воды); е) ПАА (1 – 30%; 2 – 60%; 3 – 80%; 4 – 95%; 5 – 100% об. воды)

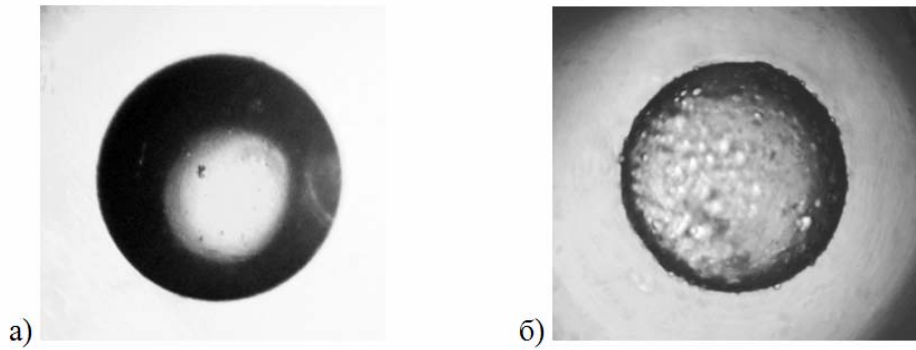


Рис. 2. Микрофотографии набухших гранул в воде: а) WOFATIT ES б) ПАА

Вместе с тем, как показала выполненная нами микровидеосъемка процесса набухания, гранулы в условиях эксперимента, как правило, не испытывают интенсивных вращательных и других перемещений, но процесс набухания иногда происходит не монотонно, при этом гранулы, прозрачные в воде, мутнеют при помещении в спиртовые смеси, а мутные гранулы, выдержанные в спирте, напротив, приобретают в воде прозрачность, с градиентом от поверхности внутрь зерна.

Еще одним недостатком микрофотографического метода в кинетических исследованиях является наличие «слепой зоны», т.е. участок кривой набухания в 1-ую минуту при перенесении гранулы из исходного в анализируемый раствор по технике эксперимента не фиксируется. Этого недостатка лишен dilatометрический метод.

В целом, dilatометрическое наблюдение за изменением размеров гранул дает аналогичные кинетические зависимости, что и микрофотографические измерения. Однако в них отсутствует «колебательный» характер кривых на участке, близком к равновесному. Вместе с тем, немонотонность, ступенчатость процесса набухания, которую нельзя объяснить случайными погрешностями измерений размеров гранул, мы четко наблюдали при dilatометрических измерениях (рис.3), особенно ступенчатость набухания проявляется для ПВС. Это явление, по всей видимости, связано с особенностями процессов образования и разрыва водородных связей между слоями полимера и жидкой фазой.

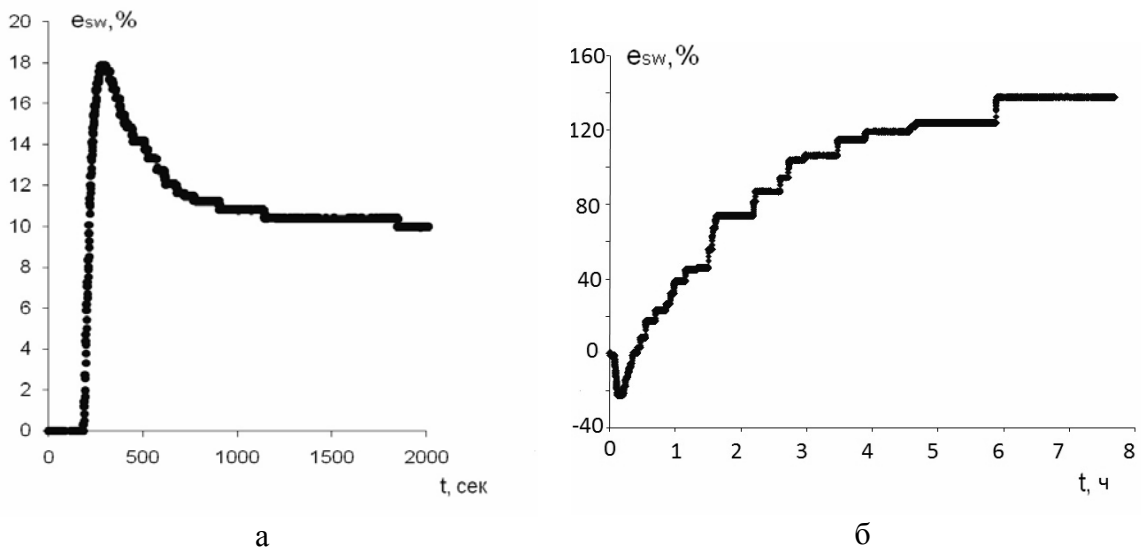


Рис. 3. Деформация в воде гранулы, предварительно набухшей в спирте: а) сильнокислотного катионита С 120 Е Н<sup>+</sup>; б) ПВС

Преимуществом микрофотографического метода является техническая возможность одновременно фиксировать равновесные эффекты набухания в испытуемых растворах для гранул нескольких разных полимеров, что позволяет получать мультисенсорный сигнал, обладающий селективностью к составу раствора, в котором происходит набухание.

### **Заключение**

С точки зрения прикладных задач использования эффекта набухания гранул в качестве аналитического сигнала с целью уменьшения случайных погрешностей следует предусмотреть возможность фиксации гранул. Важными факторами, которые необходимо учитывать при выборе гранул для количественных измерений объемных эффектов, являются факторы, влияющие на качество гранул в процессе их изготовления и эксплуатации, а именно, максимально близкая к сфере форма гранул, минимальное количество дефектов на поверхности и в структуре полимера, равномерность сшивки и размеров пор, степень полимеризации. Для выявления влияния этих факторов на стабильность эффектов набухания необходимы дальнейшие исследования.

### **Список литературы**

1. 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.
2. Байдичева О.В., Рудаков О.Б., Полянская Н.К., Рудакова Л.В., Селеменев В.Ф. Применение эффекта контракции гранул сульфокатионита для контроля содержания лизоцима в изотоническом растворе// Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. № 4. С. 699.
3. Кудухова И. Г., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Ферапонтов Н.Б. Кинетика набухания гранул из ионогенных и неионогенных полимерных материалов в водно-спиртовых растворах// Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. т.10. №4, с. 589.
4. Кудухова И. Г., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Ферапонтов Н.Б. Новый способ контроля содержания воды в водно-спиртовых смесях, основанный на микрофотографическом измерении эффектов набухания полимерных гранул // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. т.10. №5. с.759.
5. Никитина С.Ю., Кудухова И.Г., Рудаков О.Б. Применение ионообменных смол в сорбционной очистке этанола от микропримесей // Сорбционные и хроматографические процессы, 2010, т.10, №5, с. 786.
6. Цюрупа М.П., Павлова Л.А., Пастухов А.В., Даванков В.А. О колебательном характере процесса сорбции аминокислот на катионитах // Журн. физич. химии. 2009. Т. 83. №5. С. 996.

**Рудакова Людмила Васильевна** – к.х.н., доцент кафедры фармацевтической химии и клинической фармации Воронежской государственной медицинской академии им. Н.Н. Бурденко, Воронеж, тел. (473)-2208185

**Кудухова Инга Гайзовна** – аспирант кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж

**Рудаков Олег Борисович** - профессор, зав. кафедрой физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж

**Даванков Вадим Александрович** – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией Института элементоорганических соединений РАН, Москва, тел. (499) 135-64-71

**Пастухов Александр Валерианович**, д.х.н., ведущий научный сотрудник Института элементоорганических соединений РАН, Москва

**Rudakova Lyudmila V.** – k.kh.n., assistant professor of the chair of pharmaceutical chemistry and clinical pharmacy of Voronezh state medical academy, Voronezh, [vodoley65@mail.ru](mailto:vodoley65@mail.ru)

**Kudukhova Inga G.** - post-graduate student of the chair of chemistry Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh

**Rudakov Oleg B.** - professor, head of the chair of physics and chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh

**Davankov Vadim A.** – Dr. Sc. Chem., Prof., Head of Department Institute of Organo-Element Compounds, Russ. Acad. Sci., Moscow, [davank@ineos.ac.ru](mailto:davank@ineos.ac.ru)

**Pastuhkov Aleksander V.** Dr. Sc. Chem., Leading Researcher of Institute of Organo-Element Compounds, Russ. Acad. Sci., Moscow