



УДК 544

Влияние свойств полимеров на условия их набухания в воде и в водных растворах

Ферапонтов Н.Б., Токмачев М.Г., Гагарин А.Н.,
Герасимчук В.В., Пушкарева И.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносов, Москва

Поступила в редакцию 9.07.2014 г.

Аннотация

Предложена и экспериментально проверена физико-математическая модель, описывающая кинетику набухания полимерных гелей при переносе их из воды в водные растворы. Исследована кинетика набухания катионитов КУ-2х4 и КУ-2х8 в К-форме и анионита АВ-17х8 в С1-форме в растворах КС1 разных концентраций, а также сшитого поливинилового спирта (ПВС-20) в растворах сахарозы. Отдельно исследовано влияние размера гранул полимера на условия набухания.

Ключевые слова: полимеры, полимерные гели, кинетика набухания, физико-математическая модель, гетерофазная модель, фазы, изотермы сорбции

A physico-mathematical model describing kinetics of swelling of the polymer gels, which were taken from water and immersed into water solutions, was suggested and experimentally confirmed. Kinetics of swelling of KU-2x4 and KU-2x8 cationites in K-form and AB-17x8 anionites in Cl-form in KCl solutions of different concentrations, as well as of cross-linked polyvinyl alcohol (PVA-20) in saccharose solutions was studied. The influence of the polymer granular size on the swelling conditions was studied separately.

Keywords: polymers, polymer gels, swelling kinetics, physico-mathematical model, heterophase model, phases, sorption isotherms

Введение

Основной задачей исследования кинетики набухания полимеров в жидкостях является определение времени установления равновесия в полимере при его переносе из одной фазы в другую.

Проблемы, возникающие при описании набухания сшитых гидрофильных полимеров в воде и водных растворах, связаны, в основном, с двумя причинами. Первая, это разнообразие форм зависимостей, наблюдаемых в экспериментах, и возникающие в связи с этим трудности их системного описания, а вторая - большое количество параметров, влияющих на кинетику набухания полимеров.

К параметрам, влияющим на кинетику набухания, относятся условия синтеза полимеров, природа матрицы, природа и количество сшивки, природа полярной группы и противоиона, а также размеры и геометрия образца. Из свойств растворов, влияющих на кинетику набухания полимеров, следует выделить активность воды, природу растворенного вещества, а также плотность и вязкость раствора.

Реакции между гидрофильными полимерами и окружающей средой всегда проходят в присутствии воды. С водой и водными растворами сшитые

гидрофильные полимеры образуют полимерные гели. Полимерные гели (ПГ), это системы, состоящие из полимера и растворителя (или раствора), образованные пространственной сеткой из сшитого полимера. В сшитых полимерах сшивка препятствует полному их растворению, и оно останавливается на стадии набухания. Благодаря сшивке, ПГ сохраняют свою форму даже на воздухе и этим отличаются от растворов полимеров. Объем ПГ, находящегося в равновесии с раствором конкретного состава, постоянен и изменяется только при изменении состава внешнего раствора. Скорость установления равновесия зависит от свойств как полимера, так и от составов исходного и конечного растворов.

Кинетика набухания ПГ редко описывается кинетическим уравнением первой степени [1-3]. Причина в том, что при установлении равновесия с новым раствором в ПГ одновременно идут несколько процессов, причем обычно их скорости и степень влияния на объем ПГ различны.

До 1970 гг. кинетике набухания ПГ, из-за сложности ее описания, достойного внимания не уделялось. Позже ее изучению способствовало как развитие компьютерной техники, так и возросший практический интерес.

В 1973 году Т. Танака предложил теорию, согласно которой набухание полимера происходит в результате одновременного протекания двух процессов – диффузии вещества внутри гранулы и релаксации полимерной сетки под воздействием трения между полимерной сеткой и гелевой жидкостью [4]. Характерное время набухания пропорционально отношению площади к объему геля, а также коэффициенту диффузии жидкости в полимерной сетке, который определяется как отношение модуля продольного растяжения сетки к коэффициенту трения между сеткой и гелевой жидкостью. Здесь заложена существенная разница между данной теорией и теорией, существовавшей до этого, базировавшейся на предположении, что время набухания определяется коэффициентом диффузии молекул жидкости. В более поздней работе (1990 г) им же предложен механизм изменения объема полимера с учетом двух процессов, то есть изменение объема ПГ не есть чисто диффузионный процесс [5]. Существенную роль при набухании играет модуль упругости полимера (*shear modulus*), поэтому важную роль играет геометрия геля. Исходя из аналитического решения уравнения диффузии для шарообразного ПГ Ли и Танака предположили, что изменение объема геля описывается бесконечной суммой экспонент с отрицательным показателем:

$$V(t) = V_0 + Ae^{-at} + Be^{-bt}$$

При этом, множители при экспонентах зависят только от качества набухающего агента (*swelling agent*), а показатели экспонент относятся как квадраты натуральных чисел ($a/1=b/4=c/9=...$). В работе формулируется теорема флуктуации-диссипации. Приводятся выражения для описания кинетических процессов в полимерах произвольной формы. В статье даются явные аналитические решения для гелей в форме бесконечного цилиндра и большого диска. Расчеты показывают, что эффективные коэффициенты диффузии для гелей в форме длинного цилиндра и для большого диска в 1.5 и в 3 раза меньше, чем для гелей сферической формы, соответственно. Если брать диаметр цилиндра, диаметр шара и толщину диска одинаковыми, то времена релаксации для гелей с малым коэффициентом упругости меньше в 2.0 и в 5.7 раза соответственно. Теория также показывает, что экспериментально измеряемые скорости протекания процесса в длинном цилиндре и в диске вдоль оси z и вдоль радиальной оси – одинаковые. Результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Они показывают, что кинетику процесса с 30 по 800 минуты можно описать обычной экспоненциальной зависимостью. На начальном участке наблюдается отклонение от нее. Подобные

экспериментальные результаты отмечены и у других авторов. Следует отметить, что для идеальных сферических гранул модель учитывает только внутреннюю диффузию.

В 1986 -1990 гг. Скотт [6] показал, что при набухании полимера проходят два процесса – диффузии растворенного вещества внутрь зерна (быстрый процесс) и релаксация объема к равновесному состоянию под воздействием возникающих напряжений в деформированной полимерной сетке. Приводятся обширные данные по исследованию скорости набухания и равновесий закрепленных и незакрепленных пленок желатина. Диффузионный процесс всегда заканчивается первым. После этого, скорость набухания контролируется выравниванием напряжения в деформированной полимерной сетке. Кинетические уравнения для этого процесса, которые также применимы к регенерированной целлюлозе, как показано, представляют собой нелинейные дифференциальные уравнения первого порядка с квадратичным членом по отношению к оставшейся емкости сорбента. Эти уравнения имеют вид:

$$dV/dt=k(V_{eq}-V)^2$$

В статье предполагается, что скорость набухания зависит от двух факторов – доли незаполненного пространства (диффузионный процесс заполнения пустого пространства) и сопротивления, связанного с упругостью полимерной сетки. Второй фактор пропорционален внутренней специфической площади в зоне, включающей в себя все области, которые еще не прореагировали с водой, но которые только собираются стать гидратированными и набухнуть в будущем процессе. Т.о. автор объясняет возникновение квадратичного члена в кинетическом дифференциальном уравнении, которое совпадает с эмпирическим уравнением Робинсона.

В работе [7] исследована кинетика набухания и сжатия дисков поливинилацетата, набухающих в изопропиловом спирте при различных температурах. При этом определялся общий коэффициент диффузии и отношение модуля упругости к продольному осмотическому давлению на базе теории Ли и Танаки. Авторы наблюдали хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными результатами макроскопического изменения объема.

В 1997 г. исследователи из северного Техаса предложили другой механизм релаксации объема полимерной гранулы к ее равновесному значению [8]. С помощью математического моделирования анализируется кинетика набухания геля с учетом движения, как раствора, так и полимерной сетки. Эта модель не использует подход двух процессов от Ли и Танаки, в котором движение раствора учитывается неявно. Аналитическое решение для описания движения раствора и сетки находится из системы уравнений общей диффузии для объектов: бесконечный цилиндр и большой плоский диск. Для цилиндрического объекта скорость движения раствора пропорциональна радиусу в радиальном направлении и координате z вдоль оси симметрии цилиндра. Авторы получили, что процесс набухания в цилиндре и на диске идет медленнее, чем ожидается, основываясь на теории чисто внутренней диффузии. В этой статье авторы модифицировали и расширили подход Ли и Танаки, путем добавления учета движения как раствора, так и полимерной сетки.

В 2000 г. финские ученые изучали процессы набухания полиуретанов различных типов [9]. Они показали, что только малая часть таких реакций может быть описана с помощью кинетических уравнений первого порядка. Кроме того, ими отмечено, что параметры процесса существенно зависят от температуры. Процесс обработки трех типов алифатических полиуретанов (ПУ) наблюдался посредством измерения изменений в сорбционных свойствах их изоцианатных групп. Исследуемый процесс включал в себя химический и диффузионный периоды. В

соответствии с анализом кинетики сшитых полимеров, один из ПУ описывается кинетическим уравнением первого порядка, а два других – кинетическим уравнением второго порядка. Поведение набухания алифатических ПУ описывалось посредством нахождения доли геля и степени сшивки после обработки образца. Предложены уравнения типа:

$$dp/dt=k(1-p)^n$$

В 2005 г. американские ученые из Массачусетса предложили оригинальный механизм изменения объема полимерной гранулы при ее набухании [10]. Сшитые полимерные сетки, безотносительно от метода сшивки, содержат доли неприсоединенных мономерных молекул. В процессе набухания в растворе, эти отдельные макромолекулы участвуют как альтернативный раствор. Они также покидают пределы полимера и выходят во внешний раствор, пока не будет достигнуто динамическое равновесие. Таким образом, набухший полимер следует трактовать как сложную систему из собственно полимерной матрицы, раствора ВМС и раствора НМС. На базе теории Флори – Рейнера была разработана первая модель для предсказания поведения таких систем при набухании. Переходные состояния трактуются как квазиравновесные, при этом оценивается конечное условие равновесия. Также изучается эффект выхода полимерных молекул во внешний раствор. В статье оценены результаты набухания частично-сшитого высокоплотного полиэтилена в параксилоле. Приведены кинетические кривые с экстремумом. Быстрый процесс – проникновение раствора в гранулу полимера и резкое набухание. Медленный процесс – выход отдельных несвязанных макромолекул во внешний раствор и релаксация объема полимера к равновесному значению.

В работе [11] рассмотрены две теории. Обе предложенные теории – линейная и нелинейная – используются для описания кинетики набухания. Теории согласуются друг с другом только при условии малых отклонений от изотропного состояния геля. Отношения между материальными свойствами линейной теории и теми же свойствами в нелинейной теории устанавливаются процедурой линеаризации. Оба решения применяются для оценки набухания трехмерного геля и гелевой пленки на подложке. Хотя линейная теория порозластичности является достаточно хорошей, ее можно применять только при малых отношениях набухания. Для удаления линейных ограничений предложена новая процедура, которая увязывает экспериментальные данные с результатами расчета по нелинейной теории. В конце обсуждается *indentation experiment* как эффективный метод, характеризующий механические свойства и свойства переноса в полимерных гелях. Последующие исследования [12] показали, что обобщенный подход Танаки сравним с линейной теорией порозластичности Биота и Шерера [13-15].

Таким образом, исходя из выполненного обзора видно, что большинство исследователей согласно, что процесс набухания полимера есть комбинация как минимум двух процессов, один из которых есть заполнение полимера внешним раствором, который протекает быстро, а насчет другого процесса (или других) авторы расходятся во мнениях. Медленный процесс обуславливается либо трением жидкости о полимерные связи, либо упругостью полимерной сетки, либо вытеканием полимерных молекул из полимера во внешний раствор.

В предлагаемой работе дано теоретическое описание кинетики процесса набухания ПГ и представлена математическая модель процесса для шарообразной гранулы. Приведены результаты экспериментальной проверки предложенной модели. Исследовано влияние на кинетику набухания ПГ природы полимера и количества сшивающего вещества, а также природы растворенного вещества и концентрации раствора. Экспериментальные результаты были получены методом

оптической микрометрии (МОМ) [16]. Этот метод позволяет проследить изменение степени набухания ПГ, происходящее в результате изменения состава внешнего раствора [17,18].

Теоретическая часть

Для описания кинетики набухания ПГ в работе использовали гетерофазную модель, выделяющую в набухшем полимере две фазы: фазу полимерного раствора (ПР) и фазу внешнего раствора (ВР) [19-21]. Кинетическая схема гетерофазной модели приведена на рис.1.

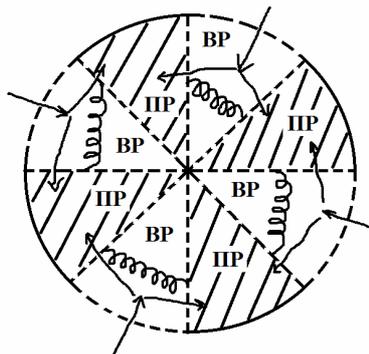


Рис. 1. Кинетическая схема двухфазного строения набухшего полимера – полимерного геля (ПГ). ПР – фаза полимерного раствора, состоящая из полимера и «связанной» воды. Объем этой фазы изменяется в зависимости от активности воды в растворе снаружи; ВР – фаза внешнего раствора или «свободной» воды. Состав этой фазы при равновесии ПГ с раствором снаружи не отличается от состава этого раствора

Процесс и результат набухания полимера в растворе зависят как от природы раствора, так и от природы полимера. Из свойств растворов, влияющих на кинетику набухания полимеров, следует выделить концентрацию и природу растворенного вещества, а также плотность и вязкость раствора. Концентрация раствора влияет на активность воды, которая, в свою очередь, связана с активностью и количеством воды в фазе ПР. Влияние природы растворенного вещества может сказываться на образовании и разрушении различного рода связей между полимерными цепями. Например, поливалентные катионы могут связывать сульфогруппы соседних полимерных цепей, а однозарядные ионы могут разрушать водородные связи, существующие между соседними полимерными цепями. Плотность раствора и его вязкость влияют на скорость перемешивания и в результате на условия установления нового равновесия.

Важным фактором, влияющим на кинетику набухания полимеров, является методика их получения. В зависимости от условий получения, процесс набухания полимеров протекает по-разному. Например, как показано в работах [22, 23], объем фазы ВР в ионитах на основе полистирола, сшитого дивинилбензолом, зависит от количества сшивки (% ДВБ), но остается постоянным при изменении состава внешнего раствора. Изменения объема ПГ на основе таких полимеров связаны только с изменением объема фазы ПР, которое происходит в результате изменения количества «связанной» воды при изменении состава ВР.

В ПГ на основе ПВС, сшитого суспензионным методом [24], изменение степени набухания является следствием изменения объемов обеих фаз. При этом

основное изменение объема ПГ происходит в результате изменения объема ВР так как объем фазы ВР в таких ПГ много больше объема фазы ПР. Существенное влияние на степень набухания таких полимеров оказывает способность растворенного вещества разрывать или образовывать водородные связи между соседними полимерными цепями. Изменение их количества часто приводит к экстремальной форме получаемых кинетических зависимостей.

Описание получаемых при набухании ПГ кинетических зависимостей проводили с помощью новой физико-математической модели. В ней предложена система уравнений, решение которой позволяет получить информацию о влиянии отдельных параметров системы (свойств раствора и полимера) на условия и время протекания процесса набухания, а также об изменении степени набухания ПГ. Основной массив необходимой для вычислений информации, состоит из справочных данных о свойствах исследуемых растворов и полимеров. В него входят: активности воды, коэффициенты активности растворенных веществ, коэффициенты диффузии, плотности и вязкости растворов, а также справочные данные о свойствах полимеров: условия получения, природа и удельное количество полярных групп, природа противоиона, природа и процент сшивки, а также величина константы распределения воды K_d^w . Кроме того, для проведения вычислений важно знать размер и форму исследуемого образца полимера.

В качестве примера рассмотрим процесс изменения степени набухания гранулы ПГ сферической формы при переносе ее из воды в раствор. Часть объема ПГ и, соответственно, его поверхности (см. рис. 1) занимает ПР, в котором, в соответствии с константой распределения, активность воды («связанной») меньше, чем активность «свободной» воды, находящейся в фазе ВР [20]. При этом количество воды в фазе ПР максимальное и соответствует изотерме сорбции воды данным полимером. Для проведения вычислений требуется знать отношение объемов сухого полимера к объему его полимерного геля (V_p/V_0).

В растворе, в который помещают полимер активность воды всегда меньше, чем в чистой воде, поэтому переход от равновесия вода – ПР к равновесию раствор снаружи – ПР сопровождается уменьшением количества воды в фазе ПР. Выделившаяся из фазы ПР вода, вытесняется за пределы ПГ и тем самым снижает концентрацию раствора снаружи вблизи поверхности гранулы.

Другую часть объема и поверхности ПГ занимает фаза ВР. «Свободная» вода из фазы ВР вытесняется в раствор снаружи по двум разным механизмам, зависящим от условий синтеза полимера. Если при изменении состава раствора снаружи объем фазы ВР в ПГ не изменяется [22], то направление потока «свободной» воды из ПГ определяется, в основном, различием в плотностях раствора и воды. При этом, скорость потока зависит от разности химических потенциалов воды в вытесняемой и вытесняющей фазах.

В остальных случаях при изменении состава раствора снаружи объем фазы ВР изменяется, и одновременно изменяется объем всего ПГ. Установление равновесия идет по иному механизму. В воде фазу ВР в ПГ заполняла «свободная» вода. Разность химических потенциалов «свободной» воды в ПГ и воды в растворе снаружи создает поток «свободной» воды из ПГ во внешний раствор (первое слагаемое правой части уравнения (1)). В результате сжатия полимерного каркаса вокруг него снаружи образуется водяная прослойка. На скорость потока «свободной» воды кроме разности потенциалов оказывает влияние строение полимерного каркаса (второе слагаемое правой части уравнения (1)).

$$\frac{dV_f}{dt} + \frac{dV_s}{dt} = \delta(\ln(a_w(\bar{c})) - \ln(a_w(c_{bound}))) \cdot S + k(V_f^{eq} - V_f) \quad (1)$$

Вытеснение воды из ПГ сопровождается возникновением альтернативного потока внутрь ПГ. Это приводит к появлению и увеличению количества и концентрации растворенного вещества в фазе ВР. Скорость увеличения зависит от концентрации раствора вблизи поверхности гранулы, которая, в свою очередь, постоянно изменяется из-за вытесняемой из ПГ воды, (см. уравнение (2)).

$$\frac{dM}{dt} = c_{bound} \frac{dV}{dt} - \mu(\bar{c} - c_{bound}) \cdot S \quad (2)$$

Увеличение концентрации растворенного вещества в фазе ВР является причиной уменьшения количества воды в фазе ПР и, соответственно, объема всего ПГ. Изменение объема ПГ, происходящее по этой причине, описывается уравнением (3).

$$\frac{dV_s}{dt} = \lambda(V_s^{eq}(\bar{c}) - V_s) \quad (3)$$

Во всех расчетах скорость установления равновесия между фазами внутри гранулы полагалась значительно большей скоростей других процессов и принималась равной $\lambda=10^4 c^{-1}$, и поэтому изменение объема фазы ПР происходило без запаздывания.

Эксперимент

Материалы и реактивы. В данной работе использовали растворы КС1 и сахарозы. Необходимая для обработки результатов информация о свойствах этих растворов приведена в таблицах 1 и 2 [25,26]. Кроме того, на основании результатов, представленных в [27], было принято, что коэффициенты диффузии и вязкости в растворах КС1 не изменяются при изменении концентрации. При этом значение коэффициента диффузии $D=1.5 \cdot 10^{-9} m^2/c$.

Таблица 1. Свойства водных растворов хлорида калия

КС1								
$c, н$	0.17	0.34	0.67	1.01	1.35	1.69	2.03	2.71
a_w	0.994	0.989	0.978	0.967	0.955	0.943	0.931	0.905

Таблица 2. Свойства водных растворов сахарозы

% (масс)	$c, моль/л$	$\eta, мПа \cdot с$	a_w
5	0.149	≈ 1.01	0.998
10	0.303	≈ 1.03	0.996
20	0.632	1.0794	0.991
30	0.988	1.1252	0.987
40	1.375	1.1744	0.981
50	1.796	1.2273	0.976

Используемое при расчетах значение коэффициента диффузии сахарозы в воде: $D=0.32 \cdot 10^{-9} m^2/c$. [28].

В качестве полимеров в работе исследованы иониты на основе полистирола, сшитого дивинилбензолом: КУ-2х4, КУ-2х8 в К-форме и АВ-17х8 в С1-форме, а также поливиниловый спирт, сшитый эпихлоргидрином (ПВС-20). Сведения о

свойствах этих полимеров приведены в таблицах 3-6. Изотермы сорбции воды вычисляются на основании данных, приведенных в [29].

Таблица 3. Основные удельные характеристики сшитого ПВС-20

Ср. мол.масса	Плотность, ρ , г/см ³	e_V , мг-экв/мл	e_M , мг-экв/г
65	1.274	19.6	15.4

Таблица 4. Характеристики геля одного моля ПВС-20, находящегося в равновесии с водой

М.м., г	Объем 1 моля сухого ПВС, V_r , мл/моль ROH	Объем фазы ПР в воде, V_R , мл/моль ROH	Объем геля в воде, V_g , мл/моль ROH
65	51±2	249±5	770±5

Таблица 5. Некоторые удельные характеристики ионитов: удельная емкость, размер гранул, константа распределения воды

Ионит	Удельные характеристики ионитов		
	e_V , мг-экв/мл	Диаметр гранул в воде, мм	Константа распределения воды K_d^w
КУ-2х4	7.7	0.50±0.01	0.943±0.02
КУ-2х8	6.0	0.70±0.01	0.90±0.02
АВ-17х8	4.2±0.1	0.50±0.01	0.82±0.01

Таблица 6. Доли «свободной» и «связанной» воды в полимерных гелях, определенные изопиестическим и оптическим методами

Полимер	$V_{\text{своб.}}$, %	$V_{\text{связ.}}$, %
КУ-2х4, К+ - форма	6	94
КУ-2х8, К+ - форма	39	61
АВ-17х8, Сl- форма	55	45
ПВС-20	69	31

Подготовка полимеров к работе и методика проведения измерений.

Метод оптической микрометрии (МОМ), в данном случае был применен для измерений изменяющихся размеров гранул ПГ непосредственно в растворе в любой момент времени. Непрерывное измерение под микроскопом позволяет надёжно проследить влияние состава внешнего раствора на кинетику набухания ПГ.

Перед проведением экспериментов, образцы исследуемых полимеров промывали ацетоном для удаления остатков продуктов синтеза, затем отмывали водой от ацетона и, в случае ионитов, переводили их в необходимую ионную форму и отмывали дистиллированной водой. Для минимизации ошибок в процессе съёмки и обработки результатов, отбирали гранулы сферической формы и с помощью микроскопа измеряли их размер в воде (V_0). Обычно диаметр отобранных гранул составлял 0.3-0.8 мм. Для сопоставления результатов, полученных для разных гранул, текущий объем гранулы в растворе (V_i), всегда относили к ее объему в воде (V_0). Объем выборки составлял от 3 до 10 гранул.

Эксперимент проводили следующим образом. На предметный столик микроскопа устанавливали ячейку с раствором известного состава. В ячейку помещали набухшую в воде гранулу полимера и одновременно с этим начинали съёмку. В предлагаемой версии в случае быстро проходящей кинетики и условия

съёмки 1 кадр в секунду обработке обычно подлежит около 1000 фотографий. Скорость обработки одной фотографии колеблется, в среднем, от 0.5 до 3 секунд и зависит исключительно от производительности вычислительной системы. Это позволяет получать готовые результаты фактически в режиме реального времени. После установления равновесия в растворе, гранулу переносили в дистиллированную воду. Обратную кинетику снимали так же, как и прямую.

На основании фотографий, полученных в результате съёмки, вычисляли два перпендикулярных диаметра гранулы. Для определения третьей, необходимой для вычисления объёмов координаты считали, что в анализируемых образцах диаметр по координате z равен полусумме двух определённых диаметров. По полученным значениям строили зависимость относительного объёма гранулы в растворе заданной концентрации V_i/V_0 от времени, на основании которой можно рассчитать константу скорости набухания ПГ в данном растворе.

После обработки результатов измерений программа самостоятельно генерирует всю необходимую экспериментатору информацию: численные текстовые данные (в Excel-совместимом формате) и изображения графиков кинетических кривых. Пример такой кривой приведён на рис. 2.

Получаемые МОМ кинетические зависимости иллюстрируют текущее изменение степени набухания ПГ, происходящие в результате изменения состава ВР.

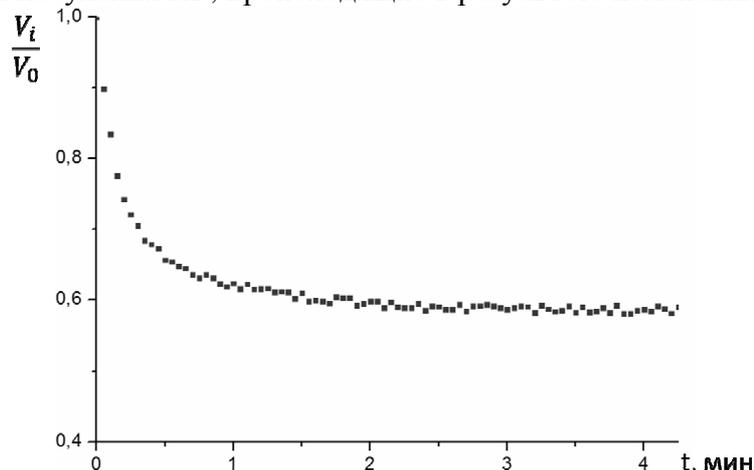


Рис. 2. Изменение степени набухания гранулы катионита КУ-2х4 в результате ее переноса из воды в 4.0 н. раствор CaCl_2

Обсуждение результатов

В работе приведены результаты изучения кинетики набухания двух, различающихся по составу и по условиям получения типов полимеров: ионитов на основе сшитого полистирола: КУ-2х4, КУ-2х8 в К-форме и АВ-17х8 в С1-форме, а также поливинилового спирта, сшитого эпихлоргидрином (ПВС-20). Проверку адекватности предложенной модели для описания набухания ионитов исследовали в растворах КС1 различной концентрации, а кинетику набухания поливинилового спирта, сшитого эпихлоргидрином, изучали в растворах сахарозы различной концентрации. Все исследования проводили методом ОМ.

Для теоретического описания кинетики набухания ионитов КУ-2х4 и КУ-2х8 в К-форме и анионита АВ-17х8 в С1-форме в растворах КС1 разных концентраций были использованы справочные данные о свойствах указанных растворов и

полимеров (см. табл. 1-5). В таблице 6 приведены доли «свободной» и «связанной» воды в ПГ этих полимеров, находящихся в воде [30].

Характерной особенностью полимеров на основе полистирола, сшитого дивинилбензолом, является постоянство объема фазы ВР при изменении состава раствора снаружи. Однако это постоянство отмечено в тех случаях, когда полимер находится в равновесии с раствором, и не исключает того, что при переходе от одного равновесия к другому объем фазы ВР может изменяться.

Результаты исследования кинетики набухания ионита КУ-2х4 в К-форме.

Для экспериментов с ионитом КУ-2х4 были отобраны гранулы полимера диаметром $d=0.5$ мм в воде. Используя данные таблицы 6, и изотерму сорбции воды данным ионитом для этих гранул вычисляли величину V_r , а затем находили величину, необходимого для последующих вычислений отношения ($V_r/V_0=0.31$). Кроме справочных данных о свойствах растворов КС1 различных концентраций и данных о свойствах этого ионита кинетику изменения объема гранул описывали, используя набор фиксированных параметров модели: μ , δ и λ . Здесь и далее для ионитов использовали значение $\mu = 6 \cdot D/d$, как это указано в списке условных обозначений. Коэффициенты δ и λ подбирали на основании результатов эксперимента.

Сравнение теоретических, рассчитанных по предложенной модели, и экспериментально полученных кинетических зависимостей приведено на рис. 3. Анализ этих результатов показывает согласие между рассчитанными и экспериментальными величинами.

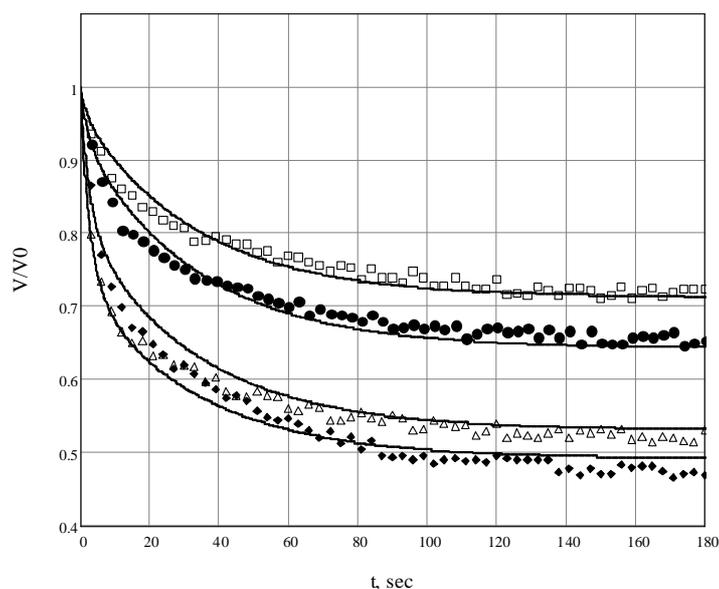


Рис. 3. Кинетика набухания ионита КУ-2х4 в растворах КС1 разной концентрации: 1 – 1 моль/л, 2 – 1.5 моль/л, 3 – 3 моль/л, 4 – 4 моль/л. Сплошными линиями обозначены расчетные кинетические зависимости; точки – экспериментальные данные

Исследование кинетики набухания ионита КУ-2х8 в К-форме.

От ионита КУ-2х4 ионит КУ-2х8 отличается количеством сшивающего вещества (ДВБ). Данная серия экспериментов должна была установить влияние количества сшивки на кинетику набухания. С этим ионитом были проведены две серии экспериментов: прямые, это перенос гранул ионита из воды в раствор КС1 и

обратные, это перенос полимера из раствора КС1 в воду. Для экспериментов были отобраны гранулы полимера диаметром $d=0.7$ мм в воде. Вычисленным способом, указанным выше, значение $V_r/V_0=0.4$. Кинетику изменения объема гранул, также как и в первом случае, описывали, используя набор тех же фиксированных параметров модели, а также справочные данные о свойствах этого ионита и растворов КС1 различных концентраций.

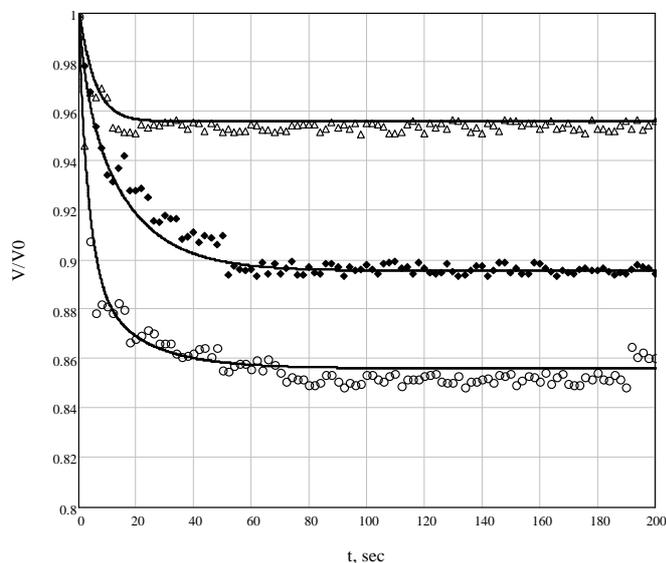


Рис. 4. Кинетика набухания ионита КУ-2x8 в растворах КС1 разной концентрации: 1 – 0.8 моль/л, 2 – 2.4 моль/л, 3 – 4 моль/л. Сплошными линиями обозначены расчетные кинетические зависимости; точки – экспериментальные данные

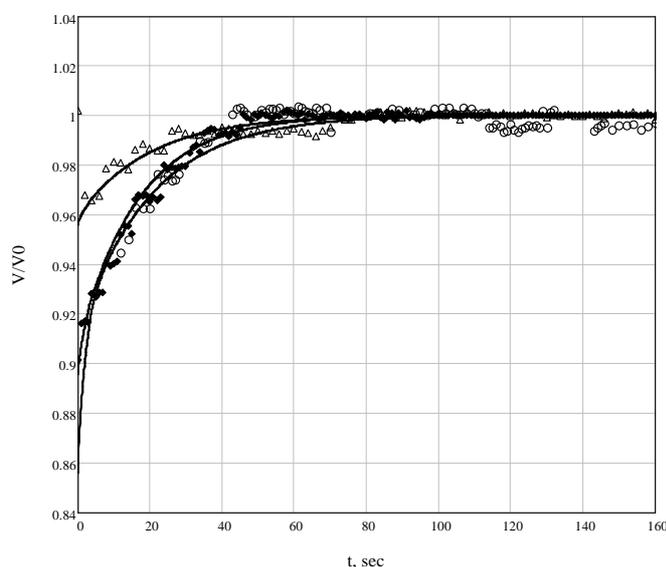


Рис. 5. Кинетика набухания ионита КУ-2x8 в воде из растворов КС1 разной концентрации (обратный опыт). Обозначения аналогичны обозначениям на рис. 4

Некоторые из экспериментально полученных кинетических зависимостей и рассчитанные по предложенной модели теоретические кривые приведены на рис. 4-5. Видно как при увеличении концентрации раствора уменьшается равновесная степень набухания ПГ, а при проведении обратных экспериментов размер гранул возвращается к исходным значениям.

Исследование кинетики набухания ионита АВ-17х8 в С1-форме.

Ионит АВ-17х8 имеет точно такую же полимерную матрицу, как и ионит КУ-2х8. Их различие состоит в разной природе полярных групп. Влияние природы полярной группы на кинетику набухания было исследовано.

Кинетика изменения объема сильноосновного анионита АВ-17х8 в С1-форме в растворах КС1 различных концентраций также была описана с использованием обычного набора фиксированных параметров модели. Как и в первом случае для экспериментов были отобраны гранулы диаметром $d=0.5$ мм в воде. Для данного полимера значение $V_r/V_0=0.38$. При этом было отмечено, что при разных концентрациях раствора КС1 для АВ-17х8 в С1-форме значения коэффициента k , связанные с упругостью полимерного каркаса гранулы, получаются близкими.

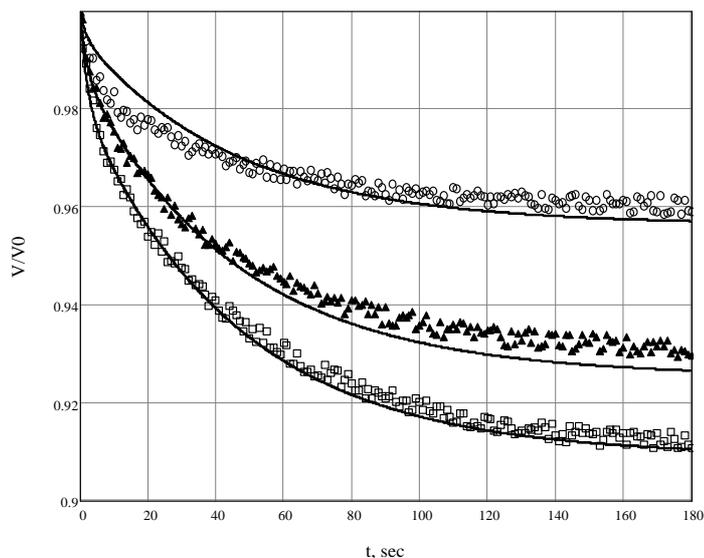


Рис. 6. Кинетика набухания ионита АВ-17х8 в С1-форме в растворах КС1 разной концентрации: 1 – 1.5 моль/л, 2 – 3 моль/л, 3 – 4 моль/л. Сплошными линиями обозначены расчетные кинетические зависимости; точки – экспериментальные данные

Целью проведенных исследований было изучить влияние концентрации раствора КС1, количества сшивающего агента в полимере и природы ионообменной группы на кинетику набухания полимеров на основе полистирола, сшитого дивинилбензолом. В таблице 7 представлены итоговые значения найденных расчетных коэффициентов. На основании этих результатов было сделано заключение о том, что коэффициенты δ и k зависят от сшивки и природы полярной группы данных полимеров. Кроме того, установлено, что с учетом погрешности экспериментальных данных разработанная математическая модель описывает все полученные экспериментальные результаты. (Ошибки при определении относительных объемов V_r/V_0 , получаемые при обработке экспериментальных данных не превышали 1%).

Таблица 7. Итоговые значения найденных расчетных коэффициентов

Ионит	КУ-2х4	КУ-2х8	АВ-17х8
Параметры			
$\delta, 10^{-5}$ м/с	8.0	2.0	0.6
$k, 10^{-2}$ с ⁻¹	3	5	2.2

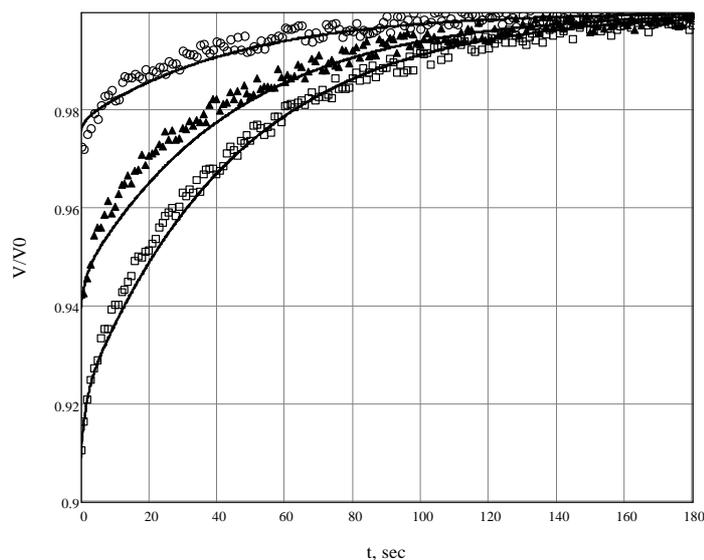


Рис. 7. Кинетика набухания ионита АВ-17х8 в С1-форме в воде из растворов КСl разной концентрации (обратный опыт). Обозначения идентичны обозначениям на рис. 6

Исследование кинетики набухания ПВС-20 в растворах сахарозы.

Сшитый поливиниловый спирт (ПВС) относится к полимерам, гели которых заметно изменяют свой объем при изменении состава внешнего раствора. Отличительная особенность набухания геля ПВС связана с образованием большого количества водородных связей, образующихся в геле этого полимера между соседними полимерными молекулами. Эти связи препятствуют набуханию геля ПВС, но из-за малой прочности их количество зависит, как от концентрации раствора, так и от природы растворенных веществ. Образование и разрыв водородных связей влияют на кинетику набухания геля ПВС. Кроме того, на кинетику набухания гранул геля ПВС в растворах сахарозы оказывает влияние вязкость раствора. Влияние вязкости придает кинетическим зависимостям сложный характер и требует использования для описания получаемых кинетических зависимостей уравнения второго порядка.

На сшитом полимере ПВС-20 экспериментально изучали влияние на кинетику изменения объема гранул двух параметров: концентрации внешнего раствора и диаметра гранул. Эксперименты проводили как для случаев переноса гранул из воды в раствор (прямые эксперименты), так и для обратных опытов, т.е. из раствора в воду. В работе были использованы концентрации сахарозы равные соответственно 10%, 20%, 30%. Зависимость кинетики от размера гранулы проверяли на 20% растворе сахарозы.

Изотерма сорбции воды для данного полимера определена на основании данных, приведенных в работе [29]. Оттуда же взяты данные о константе распределения воды для этого ионита: $K=0.95$. Обычным способом был установлен и не менялся в процессе расчета параметр $V_r/V_0=0.1$. Следует отметить, что предлагаемая в работе система уравнений корректно описывает получаемые для ПВС-20 экспериментальные результаты при значении коэффициента $\mu=3 \cdot D/d$.

На рисунках хорошо видно, что на полученных кинетических зависимостях наблюдается экстремум. Как и ожидали значения коэффициентов k , полученные для ПВС оказались на порядок меньше, чем аналогичные коэффициенты для ионитов. Это связано с меньшей жесткостью полимерного каркаса ПВС-20. Кроме того, для

данного полимера параметры k и δ оказались переменными величинами, зависящими как от концентрации, так и от размера гранулы.

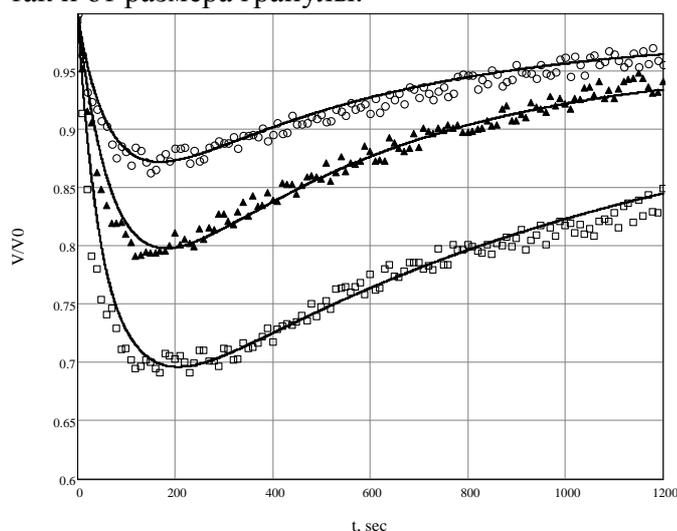


Рис. 8. Кинетика изменения объема гранул ПВС-20 в растворах сахарозы разной концентрации (прямой опыт): 1 – 10% = 0.303 моль/л, 2 – 20% = 0.632 моль/л, 3 – 30% = 0.988 моль/л. Сплошными линиями обозначены расчетные кинетические зависимости; точки – экспериментальные данные

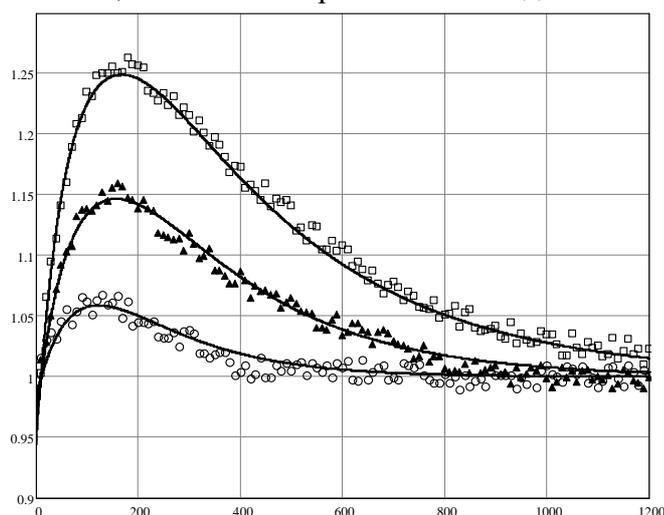


Рис. 9. Кинетика изменения объема гранул ПВС-20, перенесенных из растворов сахарозы разной концентрации в воду (обратный опыт). Обозначения идентичны обозначениям на рис. 8

Таблица 8. Кинетика набухания ПВС-20 в растворах сахарозы. Расчеты, проведены с учетом влияния размера гранул и изменения коэффициента диффузии в зависимости от вязкости

опыты	прямые	обратные	прямые	обратные	прямые	обратные
d , мм		0.81		0.87		0.83
c , % (масс)		10		20		30
c , моль/л		0.303		0.632		0.988
η , мПа·с		1.03		1.08		1.125
μ , D/R_0		1.5		1.5		1.5
δ , 10^{-5} м/с	0.9	0.65	0.6	0.65	0.7	0.65
k , 10^{-3} с $^{-1}$	2	6	2	4	1	3

Влияние размера гранул ПВС-20 на кинетику их набухания в растворе сахарозы (20%).

Влияние размера гранул на кинетические характеристики геля ПВС-20 исследовали в 20% растворе сахарозы. В экспериментах было установлено, что в данном случае параметры k и δ не являются постоянными величинами. Значения изменяемых параметров модели приведены в табл. 9.

Таблица 9. Значения параметров k и δ , полученные в прямом и обратном экспериментах для гранул разного размера.

опыты	прямые	обратные	прямые	обратные	прямые	обратные
d , мм	0.39		0.65		0.91	
δ , 10^{-4} м/с	2.5	2.3	1.5	1.3	1	0.65
k , 10^{-3} с $^{-1}$	3	9	1.4	5	0.55	2.1

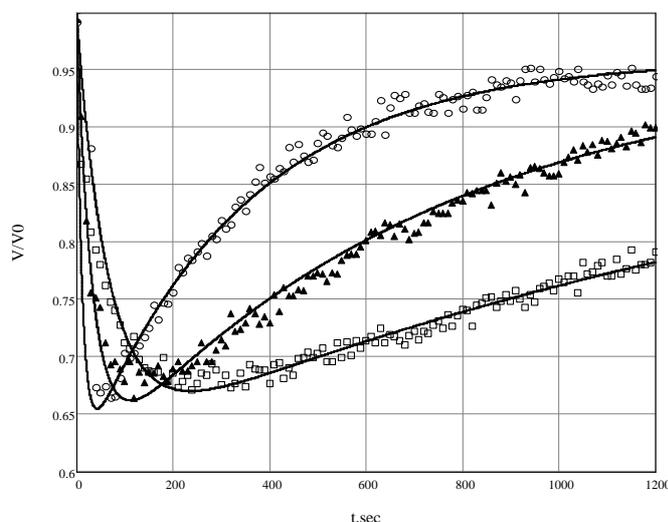


Рис. 10. Влияние размера гранул ПВС-20 на кинетику изменения их объема при переносе гранул из воды в раствор сахарозы (прямые опыты). Кривая 1 – 0.39 мм, кривая 2 – 0.65 мм, кривая 3 – 0.91 мм. Сплошными линиями обозначены расчетные кинетические зависимости; точки – экспериментальные данные

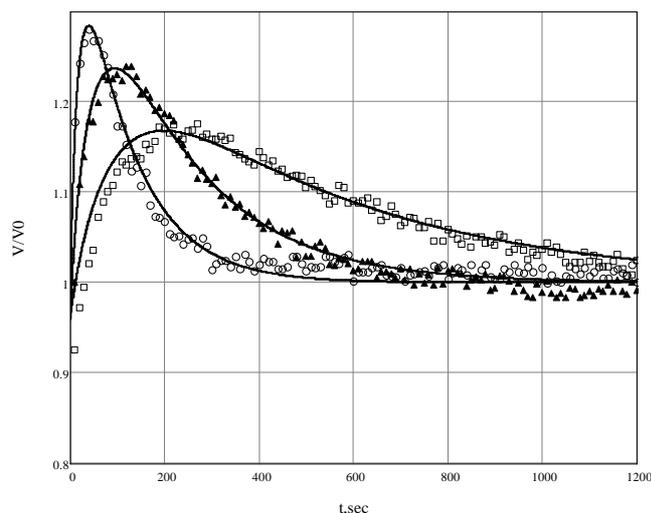


Рис. 11. Влияние размера гранул ПВС-20 на кинетику изменения их объема при переносе гранул из раствора сахарозы в воду (обратные опыты). Кривая 1 – 0.39 мм, кривая 2 – 0.65 мм, кривая 3 – 0.91 мм. Сплошными линиями обозначены расчетные кинетические зависимости; точки – экспериментальные данные

Заключение

Как видно из полученных результатов, предложенное физико-математическое описание кинетики набухания ПГ позволило получить хорошее соответствие между теоретическим представлением и получаемыми экспериментальными зависимостями.

Анализ приведенных в работе экспериментальных данных позволяет предложить следующий порядок изменения степени набухания ПГ. Процесс перехода ПГ от равновесия с водой к равновесию с раствором начинается с вытеснения воды из ПГ в объем внешнего раствора. Этот процесс характеризуется большой начальной скоростью и, обычно, резким уменьшением объема ПГ. Количество выделившейся воды зависит как от свойств полимера, так и от активности воды во внешнем растворе. По мере уменьшения количества воды в ПГ, скорость ее потока из ПГ снижается, что приводит к возникновению и развитию встречного процесса – потока раствора снаружи в ПГ. Из-за более низкой активности воды во входящем растворе, уменьшается количество «связанной» воды в фазе ПР. Освободившаяся «связанная» вода также вытесняется из ПГ.

При проведении обратных процессов обычно наблюдается обратная симметрия кинетических зависимостей, полученных в прямых экспериментах. Времена установления равновесия, коэффициенты, вычисляемые на основании экспериментальных данных и скорости прямых и обратных потоков во многих случаях одинаковы.

Численные значения коэффициентов, используемые в модели, были найдены путем сопоставления экспериментальных и расчетных данных. Для ионитов они постоянны, т.е. не зависят от концентрации внешнего раствора, что позволяет прогнозировать кинетику набухания без проведения непосредственного эксперимента. Использование одного из определяемых коэффициентов – k , позволяет без проведения эксперимента определить время релаксации исследованных ПГ.

- Предложенная в работе физико-математическая модель кинетики набухания полимерных гелей позволила описать все проведенные эксперименты.

- В результате исследования влияния концентрации растворов КС1 на кинетику набухания ионитов: КУ-2x4 и КУ-2x8 в К-форме и анионита АВ-17x8 в С1-форме. показано, что время релаксации полимера не зависит от концентрации раствора КС1.

- При изучении влияния вязкости раствора сахарозы на кинетику набухания ПВС-20 значения коэффициентов k , полученные для ПВС оказались на порядок меньше, чем аналогичные коэффициенты для ионитов.

- Исследовано влияние размеров гранул ПВС-20 на кинетику набухания этого полимера в растворе сахарозы. Установлено, что в данном случае параметры k и δ не являются постоянными величинами.

Список литературы

1. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия. М., ГЭОТАР-МЕД. 2001. 364 с.
2. Zhao Y., Chen W., Yang Y., Yang X. et al. Swelling behavior of ionically cross-linked polyampholytic hydrogels in varied salt solutions // Colloid Polym. Sci. 2007. Vol. 285. P. 1395-1400.

3. Budtova T., Navard P. Swelling kinetics of a polyelectrolyte gel in water and salt solutions. Coexistence of swollen and collapsed phases // *Macromolecules*. 1998. Vol. 31. P. 8845-8850.
4. Fillmore P., Tanaka T. Kinetics of swelling of gels // *Journal of Chemical Physics*. 1979. Vol. 70. P. 1214.
5. Tanaka T., Li B. Kinetics of swelling and shrinking of gels // *Journal of Chemical Physics*. 1990. 90. P. 1365-1371.
6. Schott H. Kinetics of swelling of polymers and their gels // *Journal of pharmaceutical sciences*. 1990. Vol. 5, 81. P. 467-470.
7. Zrinyi M., Rosta J., Horkay F. Studies on the swelling and shrinking kinetics of chemically cross-linked disk-shaped polyvinyl acetate gels // *Macromolecules*. 1993. Vol. 26, 12. P. 3097-3102.
8. Changjie Wang Yong Li and Zhibing Hu Swelling kinetics of polymer gel // *Macromolecules*. 1997. Vol. 30, 16. P. 4727-4732.
9. Li S., Vatanparast R., Lemmetyinen H. Cross-linking kinetics and swelling behaviour of aliphatic polyurethane // *Polymer*. 2000. Vol. 41, 15. P. 5571-5576.
10. Souvik Nandi H., Henning Winter Swelling behaviour of partially cross-linked polymer: a ternary system // *Macromolecules*. 2005. Vol. 38, 10. P. 4447-4455.
11. Bouklasa N., Huang R. Swelling kinetics of polymer gels: comparison of linear and nonlinear theories // *Soft matter*. 2012. Vol. 8. P. 8194-8203.
12. Hui C.Y., Muralidharan V. Gel mechanics: a comparison of the theories of Biot and Tanaka, Hocker, and Benedek // *J.Chem.Phys.* 2005. Vol. 123, 15. P. 154905.
13. Biot. M.A. General theory of three-dimensional consolidation // *J. Appl.Phys.* 1941. Vol. 12. P. 155-164.
14. Scherer W.G. Measurement of permeability I. Theory // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1989. Vol. 113, 2-3. P. 107-118.
15. Scherer. George W. Stress development during supercritical drying // *J. Non-Cryst. Solids*. 1992. Vol. 145. P. 33-40.
16. Ферапонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С. Безреагентный способ определения содержания компонентов в растворе и устройство для его осуществления. // Патент РФ № 228250 от 29 апреля 2005 г. БИ № 24 от 27 августа 2006 г.
17. Ферапонтов Н.Б., Ковалёва С.С., Рубин Ф.Ф. Определение природы и концентрации растворённых веществ методом набухающей гранулы. // *Журнал аналитической химии*. 2007. Т. 62. № 10. С.1028-1033
18. Худякова С.Н., Токмачев М.Г., Ферапонтов Н.Б. Кинетика набухания геля сшитого поливинилового спирта в процессе синтеза медьсодержащего композита на его основе // *Журнал физической химии*, 2013, Т.87, №7. С. 1243-1248.
19. . Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Trobov H.T., Parbuzina L.R. // *Russ. J. Phys. Chem.* 1994. 68, №6
20. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Trobov H.T. et al. Heterophase model of swollen cross-linked polyelectrolyt.// *React. & Funct. Polym.* 1991. Vol. 41. P. 213-225.
21. . Ferapontov N.B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L. et al. Interaction of cross-linked polyelectrolytes with solutions of low-molecular-weight electrolytes // *Reactive & Functional Polymers*. 2000. Vol. 45. P. 145-153.
22. Ferapontov N.B., Tokmachev M.G., Gagarin A.N., Strusovskaya N.L. et al. Influence on the environment on swelling of hydrophilic polymers // *Reactive and functional polymers*. 2013. Vol. 73, P. 1137-1143.

23. Шелковникова Л.А., Сарвин В.А., Ферапонтов Н.Б. Влияние внешних условий на набухания гелевых полистирольных сульфокатионитов со средней сшивкой. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т. 4, Вып. 5. С.660-666.
24. Ямсков И.А., Буданов М.В., Даванков В.А. Гидрофильные носители на основе поливинилового спирта для иммобилизации ферментов // Биоорганическая химия. 1979. Т. 5. № 11. С. 1728-1734.
25. Справочник химика. (Под ред. Б.П. Никольского). Том III. Л.: Химия. 1965. 1005 с.
26. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Справочник. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Л.: Химия. 1988. 416 с.
27. Зелинская Е.В., Воронина Е.Ю. Теоретические аспекты использования гидроминерального сырья. М. Изд-во "Академия Естествознания", 2009. 118 с.
28. Кошкин Н.Н., Ширкевич М.Г. Справочник по элементарной физике. М., Наука, 1976. 256 с.
29. Ферапонтов Н.Б., Токмачев М.Г., Гагарин А.Н. Свойства воды в растворах гидрофильных полимеров. // ЖФХ. 2009. Т.83. № 8. С. 1487-1492.
30. Ферапонтов Н.Б., Вдовина С.Н., Гагарин А.Н., Струсовская Н.Л. и др. Свойства воды в гелях гидрофильных полимеров // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 2. С. 208-214.

Ферапонтов Николай Борисович - д.х.н., вед. научн. сотр., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, Москва, тел. (495) 939 40 19

Гагарин Александр Николаевич — н.с., химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; тел.: (495) 9394433

Ferapontov Nikolay B. - Doctor of Sciences, Senior Researcher, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry. Postal address: Chemistry Department, Moscow State University, Moscow, e-mail: n.ferapontov@phys.chem.msu.ru

Gagarin Alexander N. — scientific employee of Chemical faculty, Lomonosov Moscow State University; e-mail: a.gagarin@phys.chem.msu.ru