



УДК 543.544

Концепция диффузии геля в кинетике набухания (сжатия) ионитов

Иванов В.А., Карпюк Е.А., Шелковникова Л.А., Гавлина О.Т.

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

Поступила в редакцию 21.06.2016 г.

Рассмотрена задача о набухании (сжатии) зерен ионообменника, в которой процесс представлен как «диффузионное» движение полимерных цепей во внешнюю жидкую фазу. Концепция диффузии геля ранее была разработана и использовалась для описания кинетики набухания (сжатия) гидрофильных гелей, но для ионообменных смол ранее не применялась. Представлено теоретическое рассмотрение задачи, исходя из общей макрокинетической концепции, обычно используемой при моделировании сорбционных и ионообменных процессов. Решение, которое определяет кинетику изменения радиуса сферической частицы, аналогично известному решению о внутридиффузионной кинетике сорбции вещества сферической частицей постоянного размера из раствора постоянного состава. Вместо коэффициента диффузии вещества в зерне в данное решение входит коэффициент, определяемый модулями упругости и сдвиговой деформации полимера, а также коэффициентом трения между полимерной сеткой и жидкостью. Поэтому данный коэффициент назван коэффициентом диффузии геля. Представлены результаты сопоставления теории с экспериментальными данными по набуханию зерна полиметакрилового ионита в Са-форме в 0.1 N растворе CaCl₂.

Ключевые слова: ионообменник, набухание, макрокинетика, кинетика набухания, диффузия геля, коэффициент диффузии.

The concept of diffusion of gel in the kinetics of swelling (deswelling) of ion exchangers

Ivanov V.A., Karpuk E.A., Shelkovnikova A.A., Gavlina O.T.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow

The problem of the swelling (deswelling) of beads of ion exchanger, in which the process is presented as the "diffusive" motion of polymer chains in an external liquid phase. The concept of diffusion gel was previously developed and used for describing the kinetics of swelling (shrinking) of hydrophilic gels, but for ion-exchange resins have not been applied. Theoretical consideration of the problem is presented, based on the macrokinetic concepts commonly used in modeling of sorption and ion exchange processes. The solution, which determines the kinetics of change of the radius of the spherical particles, is similar to the well-known solution for interparticular kinetics of sorption of substances by a spherical bead of constant size from a solution of constant composition. Instead of the diffusion coefficient of the substance in the bead this solution includes a factor determined by the moduli of elastic and shear deformation of the polymer, and by the friction coefficient between the polymer network and the liquid. Consequently, this coefficient is called diffusion coefficient of the gel. The results of the comparison between theory and experimental data on the swelling of the beads of the polymethacrylic ion exchanger in Ca in the form of a 0.1 N solution CaCl₂.

Keywords: ion exchanger, swelling, macrokinetics, kinetics of swelling, diffusion of gel, diffusion coefficient.

Введение

Одним из ключевых свойств ионообменных смол является их способность сорбировать воду или другой растворитель из внешней среды (паровой или жидкой), изменяя объем зерен. Степень набухания ионообменников достаточно сильно различается в зависимости от химического строения, фазового состояния и состава внешней среды, значения pH, температуры и т.д. Справочные издания по ионообменным смолам, монографии по ионному обмену и ионообменным процессам предоставляют в основном лишь сведения о равновесных степенях набухания.

Сведений о кинетике набухания и сжатия ионитов значительно меньше. В то же время здесь наблюдаются достаточно интересные явления. Набухание и сжатие ионообменников может выражаться не только в виде традиционных кинетических кривых с постепенным монотонным достижением равновесных значений, но также на них могут наблюдаться экстремумы [1-5] и даже устанавливаться различные стационарные степени набухания при одних и тех же условиях в зависимости от предшествующей траектории [6]. Эти процессы могут протекать с разной скоростью на материалах разной структуры, и даже со значительно различающимися скоростями на стадиях набухания и сжатия на одном и том же материале.

Значительно большее внимание уделяется кинетике набухания так называемых гидрофильных гелей на основе сшитых полиэлектролитов и гидрофильных полимеров неионогенной природы [7]. Наиболее типичным и исследованным представителем таких веществ является полиакриламидный гель, сшитый N,N-метиленбисакриламидом [8].

При описании кинетики набухания (сжатия) гидрофильных гелей наиболее часто пользуются формальным кинетическим уравнением вида [9, 10]

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (1)$$

где M_t и M_∞ - массы поглощенного (выделенного) вещества в момент времени t и после достижения равновесной степени набухания, k и n - коэффициенты кинетического уравнения. В тех случаях, когда показатель степени имеет значения вблизи 0.5, механизм набухания трактуют как диффузионный, имея в виду, что диффузия вещества в полимер протекает медленнее, чем происходит релаксация полимерных цепей. В тех же случаях, когда показатель степени приближается к 1, механизм трактуют как релаксационный, имея в виду, что диффузия вещества протекает значительно быстрее, чем релаксация полимерных цепей.

Для одновременного учета обоих механизмов в работе [11] было предложено уравнение

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_1t + k_2t^{1/2} \quad (2)$$

Было предложено также большое число и других кинетических уравнений. Пользоваться ими, безусловно, очень просто. Но необходимо учитывать, что коэффициент k в уравнении (1) зависит от степени n , и оба параметра даже зависят от формы образца. Поэтому сравнивать скорости набухания различных материалов по величинам k затруднительно.

При изучении кинетики набухания сшитых полиэлектролитов привлекает концепция диффузионного контроля процесса, т.к. в этом случае процесс может характеризоваться единственным параметром коэффициента диффузии. Математические вопросы диффузионных процессов рассмотрены во множестве изданий. Здесь можно рекомендовать известную книгу [12], в которой приведены решения задач

для частиц различной формы и при различных дополнительных условиях. В ионном обмене наиболее хорошо известно еще с работы [13] решение задачи о ионообменной сорбции сферическими зернами из внешней фазы постоянного состава

$$\frac{Q(t)}{Q_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{D}{R_0} \cdot t}}{n^2} \quad (3)$$

где D - коэффициент диффузии вещества в зерне, $Q(t)$ и Q_{∞} - количества поглощенного (выделенного) вещества в момент времени t и после достижения равновесия с внешней фазой, R_0 - радиус зерна.

Следует учитывать, что большинство решений, также как и соотношение (1), получено для неизменных размеров частиц. При обмене ионов на полимерном набухшем ионообменнике зерно ионита изменяет размер не очень значительно и поэтому использование решения (3) может быть допустимо. Однако при набухании слабосшитых полиэлектролитных частиц изменение объема значительное. Поэтому здесь, строго говоря, необходимо использовать решения при изменяющихся размерах частицы. На это обстоятельство обращают внимание в некоторых работах. Например, это оно отмечено в работе [14], но при обработке экспериментальных данных авторы все же использовали решение для плоских дисков постоянной толщины (аналогичное (1) для сферической частицы).

Для частицы с изменяющимся размером даже постановка диффузионной задачи сложнее. Эта математическая проблема была рассмотрена в работе [15], а примерами практического использования данного подхода являются работы [16, 17], в которых изучали кинетику изменения объема зерна полистирольного сульфокатионита с 4 % ДВБ после изменения состава внешнего водно-спиртового раствора. Авторы представили балансовые уравнения для этого случая и результаты моделирования, очень хорошо совпавшие с экспериментальными кинетическими кривыми. Однако само решение задачи изложено очень скупо, и главное, не обсуждено, насколько значим учет движения внешней границы зерна в результатах расчетов.

Принципиально иначе к моделированию процесса набухания (сжатия) частиц подошел известный американский ученый Т. Танака [18 - 21]. Вместо процесса диффузионного движения вещества внутри зерна геля он рассмотрел динамику релаксации полимерного каркаса с его расширением (движением полимерных цепей) во внешнюю жидкую фазу (рис. 1).

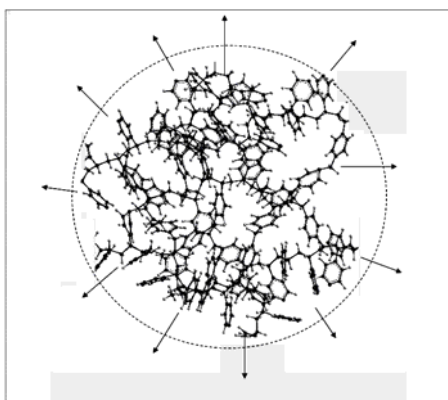


Рис. 1. Движение (диффузия) полимерных цепей во внешнюю жидкую фазу в процессе набухания сферического зерна гидрофильного геля (пунктиром показана внешняя граница зерна).

Были приведены примеры достаточно хорошего описания кинетики набухания неионогенных гидрофильных гелей в виде плоских частиц, цилиндров и сферических гранул. Для описания кинетики набухания ионообменных смол данный подход не применялся и остается неизвестным для специалистов в этой области. Кроме того, изложение теории может оказаться сложным для химиков, также как и изложение в других работах [22]. Поэтому в данной работе мы предлагаем: (1) рассмотреть задачу, исходя из общей макрокинетической концепции, обычно используемой при моделировании сорбционных и ионообменных процессов, и (2) привести пример использования данного подхода для моделирования кинетики набухания ионообменных смол.

Теоретическая часть

Уравнения движения вязкой среды. Для любой экстенсивной величины – массы вещества, энергии, энтропии, импульса, электрического заряда - справедливо уравнение баланса

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{\Phi} + \sigma \quad (4)$$

где φ - плотность этой величины - количество в единице объема, Φ - плотность потока этой величины – перенос в определенном направлении за единицу времени в расчете на единицу площади поперечного сечения, σ - мощность внутреннего источника величины - скорость возникновения в единицу времени в единице объема.

Уравнения движения вязкой среды выводятся из баланса *импульса (количества движения)*. В классической механике импульс тела равен произведению его массы m на скорость \vec{v} , направление импульса совпадает с направлением вектора скорости. Плотность импульса равна $\rho \vec{v}$. Важно понимать, что импульс не может переноситься с одного направления на другое ортогональное направление. Следовательно, в случае импульса (в отличие от массы и энергии) уравнения баланса составляются по каждому из трех независимых направлений в декартовой системе координат. Соответственно рассматривают три независимых потока и три независимых источника для каждой отдельной компоненты импульса

$$\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{\tau}_x + \vec{F}_x \quad (5a)$$

$$\frac{\partial(\rho v_y)}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{\tau}_y + \vec{F}_y \quad (5б)$$

$$\frac{\partial(\rho v_z)}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{\tau}_z + \vec{F}_z \quad (5в)$$

В этих уравнениях $\vec{\tau}_x, \vec{\tau}_y, \vec{\tau}_z$ - плотности потоков импульсов трех компонентов импульса, $\vec{F}_x, \vec{F}_y, \vec{F}_z$ - источники импульса - компоненты векторов действующих сил.

Каждый из потоков $\vec{\tau}_x, \vec{\tau}_y, \vec{\tau}_z$ является векторной величиной и включает конвективную составляющую, связанную с конвективным движением среды, и кондуктивную составляющую, связанную с тепловым движением молекул.

Плотность конвективного потока импульса записывают как произведение составляющей вектора плотности импульса на одну из осей координат $\rho v_x, \rho v_y, \rho v_z$ на величину вектора скорости \vec{v}

$$\vec{\tau}_{x, \text{конв.}} = (\rho v_x) \cdot \vec{v} \quad (6a)$$

$$\bar{\tau}_{y,конв.} = (\rho v_y) \cdot \bar{v} \quad (6б)$$

$$\bar{\tau}_{z,конв.} = (\rho v_z) \cdot \bar{v} \quad (6в)$$

Каждая из компонент импульса $\rho v_x, \rho v_y, \rho v_z$ влияет на все компоненты вектора скорости $\bar{v} = \{v_x, v_y, v_z\}$. Поэтому выражения (6а) – (6в) являются не компонентами одного вектора, а представляют собой три вектора. Перенос импульса в целом характеризуется тремя векторами или тензором - девятью компонентами всех векторов.

Кондуктивная составляющая плотности потока импульса связана с тем, что молекулы слоев, которые движутся с большей скоростью, могут передавать импульс молекулам слоев, которые движутся с меньшими скоростями. Импульс передается в направлении, перпендикулярном направлению движения среды. Кондуктивный поток импульса отражает процесс выравнивания плотности количества движения и имеет аналогию с диффузионным выравниванием концентрации вещества. Если в случае молекулярной диффузии вещества диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации $\bar{J} = -D \cdot grad c$, то кондуктивный (молекулярный) перенос импульса описывают аналогичными уравнениями (закон вязкости Ньютона)

$$\bar{\tau}_x = -\eta \cdot grad v_x \quad (7а)$$

$$\bar{\tau}_y = -\eta \cdot grad v_y \quad (7б)$$

$$\bar{\tau}_z = -\eta \cdot grad v_z \quad (7в)$$

где η – это коэффициент внутреннего трения или динамический коэффициент вязкости. Знак «минус» означает, что поток импульса направлен туда, где скорость меньше.

Источником импульса являются макроскопические силы, действующие на рассматриваемую систему. В гидродинамике обычно учитывают силы давления и гравитации. Если выделить некоторый объем системы, то по теореме Остроградско-Гаусса результирующая поверхностная сила (суммарный поток вектора силы \bar{p} через поверхность, ограничивающую данный объём) равна интегралу от дивергенции векторного поля \bar{p}

$$-\iint_s \bar{p} \cdot n \cdot ds = -\iiint_V div \bar{p} \cdot dV \quad (8)$$

(Знак «минус» здесь связан с тем, что положительным является направление нормали из данного объема.) Отсюда суммарная сила, действующая на элементарный объем, равна $-div \bar{p}$, а ее проекции на оси равны $-\frac{\partial p_x}{\partial x}$, $-\frac{\partial p_y}{\partial y}$ и $-\frac{\partial p_z}{\partial z}$ (здесь

p_x, p_y, p_z - декартовы компоненты вектора \bar{p}).

Гравитационная сила характеризуется вектором ускорения $\rho \vec{g}$, а силы гравитации в направлениях x , y и z равны $\rho g_x, \rho g_y$ и ρg_z .

Далее подставив выражения для потоков и источников импульса в уравнения баланса (5а) – (5 в), для несжимаемых жидкостей ($\rho = const$ и $div \bar{v} = 0$) получают уравнения Навье-Стокса движения непрерывной вязкой среды (здесь запишем только одно из трех уравнений)

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} = -\bar{v} \cdot grad v_x + \frac{\eta}{\rho} \cdot \Delta v_x - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p_x}{\partial x} + g_x \quad (9)$$

где $\nu = \eta/\rho$ - кинематическая вязкость с размерностью $\text{см}^2/\text{сек}$. В этом уравнении p_x - уже декартова компонента вектора силы за вычетом составляющей гравитационной силы.

Уравнения движения геля. В задаче о движении полимерной сетки во внешний раствор при набухании геля [18 - 21] считают, что движение геля достаточно медленное, так что потоком импульса можно пренебречь (первые два слагаемых в правой части уравнений Навье-Стокса), а также не учитывается гравитационная сила (последнее слагаемое). Но вместо последнего учитывают тормозящее давление в результате трения движущегося полимера о жидкость. Слагаемое тормозящего давления записывают пропорциональным скорости движения полимера по аналогии с формулой Стокса для обтекания сферы потоком вязкой жидкости $F = -6\pi r\eta v$, где F - сила сопротивления, оказываемая на сферу со стороны жидкости, r - радиус сферы, η - динамическая вязкость и v - скорость движения сферы в жидкости. В результате уравнение движения геля записывается в виде

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\text{div } \tilde{p} + f \cdot v_x \quad (10)$$

где f - коэффициент трения между полимерной сеткой и жидкостью, \tilde{p} - тензор напряжения, возникающего в элементарном объеме геля при изменении объема и сдвиговой деформации (компонента p_{ik} которого показывает давление вдоль оси k на единичную площадку, перпендикулярную оси i .)

Так как задачей моделирования является установление закономерности изменения размеров частицы геля, то скорость движения точки геля выражают через ее линейную координату, определяемую как смещение от равновесного положения \vec{u} . Тогда, учитывая, что $\vec{v} = \frac{\partial \vec{u}}{\partial t}$, уравнение (10) преобразуется к виду

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = -\text{div } \tilde{p} + f \cdot \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} \quad (11)$$

Слева в этом уравнении стоит ускорение, которым далее также пренебрегают

$$f \cdot \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\text{div } \tilde{p} \quad (12)$$

Теория упругости Ландау и Лифшица [23] дает выражение для связи вектора смещения с тензором напряжения, обусловленным изменением объема и деформацией сдвига. В случае сферической частицы вектор смещения является сферически симметричным и напряжение в радиальном направлении дается выражением

$$p_{rr} = (K + \frac{4}{3}\mu) \cdot \frac{du}{dr} + 2 \cdot (K - \frac{2}{3}\mu) \cdot \frac{u}{r} \quad (13)$$

где K - коэффициент объемной упругости и μ - модуль сдвига, r - радиальная координата. Подстановка (13) в выражение (12), преобразованное в сферическую систему координат, дает следующее уравнение движения геля

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{K + \frac{4}{3}\mu}{f} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} (r^2 \cdot u) \right] \right\} \quad (14)$$

Коэффициент перед скобкой в правой части выражения (14) авторы теории [18-21] назвали *коэффициентом диффузии геля* $D_g = \frac{K + \frac{4}{3}\mu}{f}$. В случае сферической частицы модуль сдвига практически равен 0. Поэтому $D_g = \frac{K}{f}$.

При решении задачи авторы теории [19, 20] приняли, что в начальном состоянии смещение точки геля с координатой r от равновесного состояния равно

$$u(r, t = 0) = (R_o - R_\infty) \frac{r}{R_o}, \quad (15)$$

где R_o и R_∞ - радиусы сферической частицы в начальном напряженном состоянии и в равновесном состоянии, когда это напряжение исчезает.

Граничные условия учитывают, что после начала процесса набухания на поверхности частицы исчезает напряжение и выражение (13) становится равным 0.

Решение задачи, полученное и представленное в [19, 20], определяет кинетику смещения любой точки геля относительно ее равновесного положения. Однако реально интересует кинетика изменения радиуса сферической частицы. Соответствующее выражение для зависимости изменения радиуса частицы от времени имеет вид

$$\Delta R(t) = \frac{6 \cdot \Delta R_o}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{D_g}{R_o^2} \cdot t}}{n^2}, \quad (16)$$

где $\Delta R(t) = R_\infty - R(t)$, $\Delta R_o = R_\infty - R_o$. Величина $\frac{R_o^2}{\pi^2 \cdot D_g} \equiv \tau$ имеет размерность време-

ни и ее называют *временем релаксации* или *характерным временем диффузии* геля.

Преобразуем это выражение к виду, показывающему отклонение радиуса частицы относительно исходного радиуса

$$\frac{R(t) - R_o}{R_\infty - R_o} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{D_g}{R_o^2} \cdot t}}{n^2} \quad (17)$$

Видим, что в соотношениях (3) и (17) правые части одинаковые и величина D_g аналогична коэффициенту молекулярной диффузии D , хотя и характеризует «коллективное» движение геля во внешний раствор. При набухании геля происходит одновременное движение геля (диффузия геля) и проникновение растворителя в гранулу. В целом процесс лимитируется более медленной стадией. Можно предполагать, что более медленной является первая стадия. В этом случае величина коэффициента диффузии растворителя, найденная по соотношению (3), будет отражать не диффузионные свойства самого растворителя, а кинетику релаксации полимерных цепей геля. Далее сопоставим данное решение с экспериментальными данными по набуханию зерна ионита.

Эксперимент

Использовали промышленный полиметакриловый гелевый ионит КБ-4П2 (сополимер метакриловой кислоты с 2.5 масс. % ДВБ) (1 моль сшивающего агента на 60 молей метакриловой кислоты)

Для измерения диаметра зерна ионита использовали прибор, в котором оптический микроскоп совмещен с цифровой камерой, позволяющей проводить съемку изображения зерна, и с компьютером, в котором накапливаются цифровые данные, получаемые с камеры. На предметный столик микроскопа помещали кварцевую кювету с длиной оптического пути 1 см, в которой находился дегазированный раствор определенного состава. Сама кювета при этом находилась в металлической термо-

статирующей ячейке при температуре 298 К. В кювету помещали сферическую гранулу полимера без трещин. Через определенные промежутки времени камера фотографировала зерно, с помощью компьютерной программы рассчитывали площади получаемых изображений и равновесный радиус (с точностью 0.2%). После этого кювету переносили в другую ячейку, термостатируемую при 363 К, и снимали кинетическую кривую изменения (уменьшения) радиуса гранулы до установления нового постоянного значения. При этом раствор в кювете нагревался до данной температуры не более 3-5 минут и основная часть кинетической кривой относится к постоянной температуре 363 К. После достижения постоянного объема гранулы кювету вновь перемещали в термостатируемую ячейку при 298 К и снимали кинетическую кривую набухания.

Обсуждение результатов

В результате эксперимента были получены кинетические зависимости изменения степени набухания гранул ионита в 0.1 N растворе CaCl_2 . В разбавленном растворе хлорида кальция набухание и сжатие при изменении температуры происходило с высокими достаточно близкими скоростями (рис. 2).

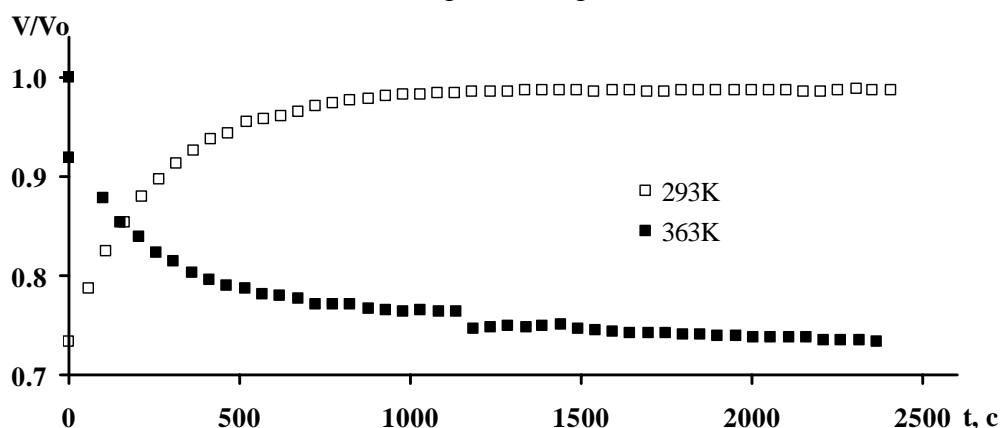


Рис. 2. Кинетика набухания зерна ионита КБ-4П2 в растворе 0.1 N CaCl_2 после изменения температуры от 293 К до 371 К (темные точки) и от 371 К до 293 К (светлые точки)

В начальный период набухания частицы происходит резкое изменение радиуса частицы, а далее уменьшение относительного изменения радиуса в логарифмической шкале от безразмерного времени практически линейное (рис. 2). На этом втором участке изменение радиуса частицы определяется практически только первым членом ряда (17).

По конечному участку полученной кинетической кривой зависимости $\ln\left(\frac{R(t)-R_0}{R_\infty-R_0}-1\right) = \ln\left(\frac{R(t)-R_\infty}{R_\infty-R_0}\right)$ от t (рис. 3) определяли величину характерного времени набухания τ и коэффициент диффузии D_g . Далее с этим значением строили теоретическую кинетическую кривую по уравнению (17) как сумму 250 членов сходящегося ряда (рис. 4).

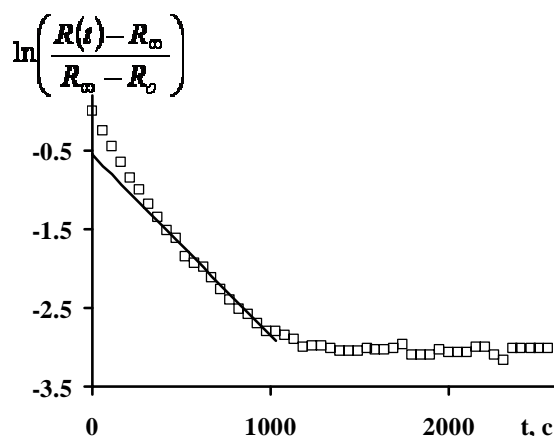


Рис. 3. Зависимость $\ln\left(\frac{R(t)-R_{\infty}}{R_{\infty}-R_0}\right)$ зерна ионита КБ-4П2 в растворе 0.1 н CaCl_2 после понижения температуры от 363 до 298 К от времени.

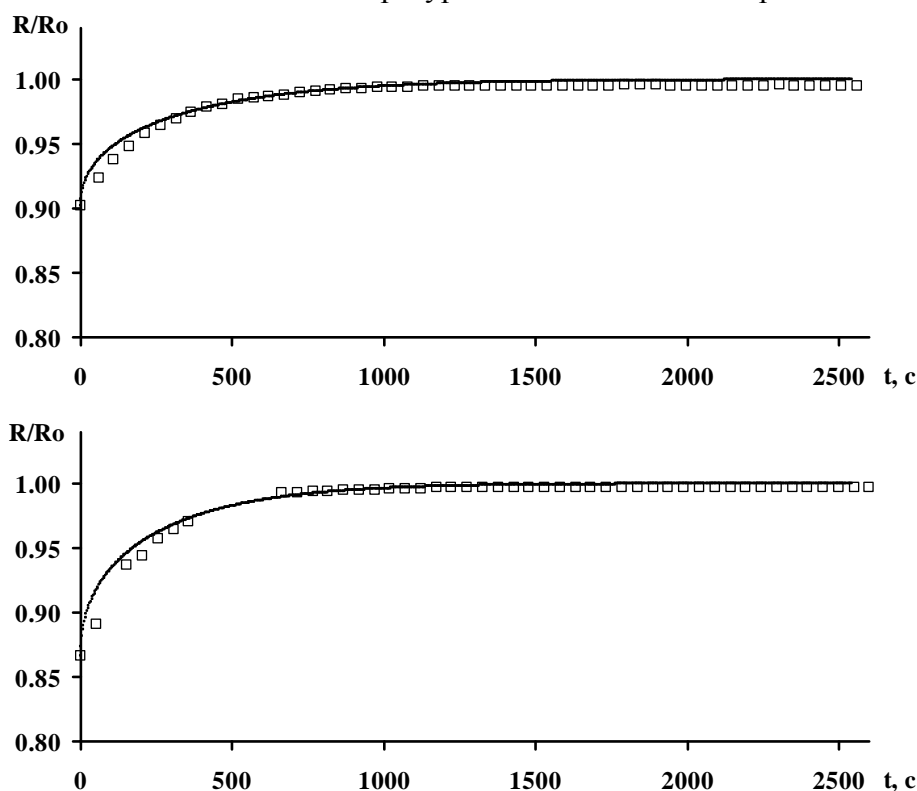


Рис. 4. Кинетика набухания зерна ионита КБ-4П2 в растворе 0.1 н CaCl_2 после понижения температуры от 363 до 298 К в двух опытах. Сплошная линия - расчет по соотношению (17); точки – экспериментальные данные.

Рассчитанные коэффициенты диффузии представлены в таблице. Там же для сравнения приведены значения коэффициентов диффузии воды в органических растворителях, глюкозы и некоторых полимерных глобулярных белков и рибосомальной РНК в воде, а также значения коэффициента диффузии полиакриламидного геля, полученные в работах [14, 18-21].

Видно, что для полиметакрилового катионита значение коэффициента диффузии геля оказалось близким к значениям, найденным в работах [18 – 21] для полиакриламидных гелей в виде сферических гранул. Это представляется логичным, учи-

тывая похожее полиакрилатное строение основных цепей обоих полимеров, а также близкую степень сшивки. Рассчитанные по уравнению (18) с использованием этого постоянного значения кинетические кривые достаточно хорошо согласуются с экспериментальными зависимостями.

Таблица. Значения коэффициентов диффузии некоторых веществ и гелей.

	Температура	D, D_g см ² /сек	
Вода в ацетоне	298 К	$4.56 \cdot 10^{-5}$	[24]
Вода в этиловом спирте	- " -	$1.24 \cdot 10^{-5}$	[24]
Вода в н-бутиловом спирте	- " -	$0.56 \cdot 10^{-5}$	[24]
Глюкоза в воде (180 Да)		$4.7 \cdot 10^{-6}$	[25]
Рибонуклеаза в воде ($1.37 \cdot 10^4$ Да)	293 К	$1.1 \cdot 10^{-6}$	[26]
Бычий сывороточный альбумин в воде ($6.7 \cdot 10^4$ Да)	293 К	$6.7 \cdot 10^{-7}$	[26]
Рибосомальная РНК в воде ($1.1 \cdot 10^6$ Да)		$1.6 \cdot 10^{-7}$	[27]
Полиакриламид, сшитый N,N-метилен-бисакриламидом (2,6 вес.%) в воде	~298 К	$3 \cdot 10^{-7}$	[18, 19, 21]
Поли-N-изопропилакриламид, сшитый N,N-метилен-бисакриламидом (2,4 вес.%) в воде	~298 К	$2 \cdot 10^{-7}$	[18, 19, 21]
Поливинилметиловый эфир (радиационная сшивка) в воде	~297 К	$4.6 \cdot 10^{-7}$	[14]
КБ-4П2 в 0.1 н растворе CaCl ₂	298 К	$2.85 \cdot 10^{-7}$ $2.78 \cdot 10^{-7}$	Наши данные

Найденные для полиметакрилового катионита значения D_g представляются логичными, если сопоставить их со значениями коэффициентов диффузии некоторых полимерных веществ в водных растворах, также представленными в таблице. Значения коэффициентов диффузии гелей оказались на два порядка меньше, чем коэффициенты диффузии воды в органических жидкостях. Последнее подтверждает интуитивное представление, что кинетика набухания сшитых полиэлектролитов определяется в первую очередь не диффузией воды в гель, а более медленной релаксацией (диффузией) полимерных цепей. Значение коэффициента диффузии воды, найденное в работе [14] при набухании в воде дисков толщиной 1 мм на основе радиационно сшитого поливинилметилового эфира с использованием соотношения, аналогичного (3), также оказалось близким к значениям D_g . Это подтверждает, что ко-

эффицент диффузии воды в грануле, рассчитанный по соотношению (3) или аналогичных соотношений для гранул иной формы, на самом деле отражает относительно медленную релаксацию полимерных цепей.

Заключение

Концепция диффузии геля может оказаться весьма плодотворной для описания кинетики набухания ионообменных материалов при изменении внешних условий. В этом случае процесс может характеризоваться единственным параметром коэффициента диффузии геля (полимерной сетки). Сами значения коэффициентов диффузии для полиметакрилового катионита коррелируют со значениями коэффициентов диффузии низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ в растворах и показывают, что кинетика набухания ионита определяется в первую очередь не диффузией воды в гель, а более медленной релаксацией (диффузией) полимерных цепей.

Список литературы

1. Sainio T., Tiihonen J., Paatero E. // *Ion-exchange technology for today and tomorrow.* / Ed. by M. Cox. Churchill College. Cambridge. 2004. pp. 383-390.
2. Sainio T., Laatikainen M., Paatero E. // *Ion Exchange and Solvent Extraction. A series of advances*, SenGupta, A. (Ed.). Chapter 1. Vol. 18. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York. 2007. pp. 1-44.
3. Кудухова И.Г., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Ферапонтов Н.Б. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2010. Т.10. № 4. с. 589 - 594.
4. Рудаков О.Б., Кудухова И.Г., Рудакова Л.В., Пастухов А.В. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2011. Т. 11. № 6. С.880-886.
5. Ферапонтов Н.Б., Токмачев М.Г., Гагарин А.Н., Герасимчук В.В. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2014. Т. 14. № 5. С. 795-812.
6. Karpyuk E.A., Titova O.I., Pastukhov A.V., Davankov V.A., Kargov S.I., Ivanov V.A. // *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2016. Vol. 34. No 4. pp. 362-374 DOI: 10.1080/07366299.2016.1155898.
7. Ebrahim Vasheghani-Farahani, ; Fariba Ganji, ; Samira Vasheghani-Farahani. // *Iranian Polymer Journal.* 2010. Vol. 19. No 5. pp. 375-398.
8. Peppas N.A. // *Advanced drug delivery reviews.* 1993. Vol. 11. pp. 1-35.
9. Ritger P.L., Peppas N.A. // *J. Control. Release.* 1987. No 5. pp. 23-26.
10. Ritger P.L., Peppas N.A. // *J. Control. Release.* 1987. No 5. pp. 37-42.
11. Peppas N.A., Sahlin J.J. // *Int. J. Pharm.* 1989. Vol. 57. No. 2. pp. 169-172.
12. Crank J. *The mathematics of diffusion.* Second edition. Clarendon Press: Oxford. 1975. 414 p.
13. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1947. Vol. 69. No 11. pp. 2836-2848.
14. Kabra B.G., Akhtar M.K., Gehrke S.H. // *Polymer.* 1992. Vol. 33. No 5. pp. 990-995.
15. Billovits G.F., Durning C.J. // *Chem. Eng. Commun.* 1989. Vol. 82. No 1. pp 21-44.
16. Sainio T., Tiihonen J., Paatero E. // *Ion-exchange technology for today and tomorrow.* / Ed. by M. Cox. Churchill College. Cambridge. 2004. pp.383-390.
17. Sainio T., Laatikainen M., Paatero E. // *Exchange and Solvent Extraction. A series of advances*, SenGupta, A. (Ed.). Chapter 1. Vol. 18. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2007. pp. 1-44.
18. Tanaka T., Hocker L.O., Benedek G. B. // *J. Chem. Phys.* 1973. Vol. 59. No 9. pp. 5151-5159.
19. Tanaka T., Fillmore, D.J. // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 70. No 3. pp. 1214-1218.
20. Tanaka T., Sato E., Hirokawa Y., Hirotsu S. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1985. Vol. 55. No 22. pp. 2455-2458.

21. Li Y., Tanaka T. // *J. Chem. Phys.* 1990. Vol. 92. No 2. pp. 1365-1371.

22. Doi M. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2009. Vol. 78. No 05. 2001.

23. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.. Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости. 4-е изд., испр. М. Наука. 1987. 248 с.

24. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л. Химия. 1982. С. 497.

25. Henrion P.N. // *Trans. Faraday Soc.* 1964. Vol. 60. pp. 72-74.

26. Tong J., Anderson J.L. // *Biophysical J.* 1996. Vol. 70. No 3. pp. 1505-1513.

27. Moller W. J. // *Proc Nat. Acad Sci U S A.* 1964. Vol. 51. No 3. P. 501-509.

References

1. Sainio T., Tiihonen J., Paatero E., Ion-exchange technology for today and tomorrow, Ed. by M. Cox. Churchill College. Cambridge, 2004, pp.383-390.

2. Sainio T. Laatikainen M., Paatero E., Ion Exchange and Solvent Extraction. A series of advances, SenGupta, A. (Ed.). Chapter 1, Vol. 18, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2007, pp. 1-44.

3. Kuduhoва I.G., Rudakov O.B., Rudakova L.V., Ferapontov N.B., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2010, Vol. 10, No 4, pp. 589-594.

4. Rudakov O.B., Kuduhoва I.G., Rudakova L.V., Pastuhov A.V. et al, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2011, Vol. 11, No 6, pp.880-886.

5. Ferapontov N.B., Tokmachev M.G., Gagarin A.N., Gerasimchuk V.V. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 5, pp. 795- 812.

6. Karpyuk E.A., Titova O.I., Pastukhov A.V., Davankov V.A., Kargov S.I., Ivanov V.A., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2016, Vol. 34, No 4, pp. 362-374 DOI: 10.1080/07366299.2016.1155898.

7. Ebrahim Vasheghani-Farahani, Fariba Ganji, Samira Vasheghani-Farahani, *Iranian Polymer Journal*, 2010, Vol. 19, No 5, pp. 375-398.

8. Peppas N.A., *Advanced drug delivery reviews*, 1993, Vol. 11, pp. 1-35.

9. Ritger P.L., Peppas N.A., *J. Control. Release*, 1987, No 5, pp. 23-26.

10. Ritger P.L., Peppas N.A., *J. Control. Release*, 1987, No 5, pp. 37-42.

11. Peppas N.A., Sahlin J.J., *Int. J. Pharm.*, 1989, Vol. 57, No 2, pp. 169-172.

12. Crank J., *The mathematics of diffusion*. Second edition, Clarendon Press: Oxford, 1975, 414 p.

13. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, Vol. 69, No 11, pp. 2836-2848.

14. Kabra B.G., Akhtar M.K., Gehrke S.H., *Polymer*, 1992, Vol. 33, No 5, pp. 990-995.

15. Billovits G.F., Durning C.J., *Chem. Eng. Commun.*, 1989, Vol. 82, No 1, pp. 21-44.

16. Sainio T., Tiihonen J., Paatero E., Ion-exchange technology for today and tomorrow. / Ed. by M. Cox. Churchill College. Cambridge, 2004, pp. 383-390.

17. Sainio T. Laatikainen M., Paatero E. , Exchange and Solvent Extraction. A series of advances, SenGupta, A. (Ed.). Chapter 1, Vol. 18, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2007, pp. 1-44.

18. Tanaka T., Hocker L.O., Benedek G.B., *J. Chem. Phys.*, 1973, Vol. 59, No 9, pp. 5151-5159.

19. Tanaka T., Fillmore D.J., *J. Chem. Phys.*, 1979, Vol. 70, No 3, pp. 1214-1218.

20. Tanaka T., Sato E., Hirokawa Y., Hirotsu S. et al., *Phys. Rev. Lett.*, 1985, Vol. 55, No 22, pp. 2455-2458.

21. Li Y., Tanaka T., *J. Chem. Phys.*, 1990, Vol. 92, No 2, pp. 1365-1371.

22. Doi M., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2009, Vol. 78, No 05. 2001.

23. Landau L.D., Lifshitz E.M., *Theory of elasticity*. 2nd ed., revised end enlarged, Pergamon Press, 1970, 165 p.

24. Polling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P., *The Properties of gases and liquids*. 5th edition. MacGraw Hill: New York, 2004. pp. 11.30.

25. Henrion P.N., *Trans. Faraday Soc.*, 1964, Vol. 60, pp. 72-74.

26. Tong J., Anderson J.L., *Biophysical J.*, 1996, Vol. 70, No 3, pp. 1505-1513.

27. Moller W.J., *Proc Nat. Acad Sci U S A*, 1964, Vol. 51, No 3, pp. 501-509.

Иванов Владимир Александрович – д.х.н., профессор, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, тел.: (495) 939-35-30

Карпюк Екатерина Анатольевна – к.х.н., доцент, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, тел.: (495) 932-88-46

Шелковникова Любовь Анатольевна – к.х.н., научный сотрудник, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, тел.: (495) 932-88-46

Гавлина Ольга Тихоновна – к.х.н., старший научный сотрудник, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, тел.: (495) 932-88-46

Ivanov Vladimir A. - Doctor of Chemistry, Professor. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: ivanov@phys.chem.msu.ru

Karpyuk Ekaterina A. - Doctor of Chemistry, Dozent. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: kat_il@mail.ru

Shelkovnikova Lyubov A. - Doctor of Chemistry, Scientist. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow., e-mail: lubushka16@yandex.ru

Gavlina Olga T. - Doctor of Chemistry, Senior Scientist. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: kat_il@mail.ru