



УДК 544.08:544.72:544.777

Кинетика набухания геля поливинилового спирта в растворах органических кислот и их солей

© 2021 Тиханова О.А.¹, Гагарин А.Н.¹, Токмачев М.Г.¹,
Троров Х.Т.², Ферапонтов Н.Б.¹

¹Московский государственный университет им М.В. Ломоносова, Москва

²Самаркандский Государственный Университет, Самарканд, Узбекистан

Поступила в редакцию 02.07.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3832

Данная работа посвящена изучению и анализу кинетики набухания геля поливинилового спирта, изначально находящегося в равновесии с дистиллированной водой, в растворах органических кислот и их солей. В работе представлены полученные методом оптической микрометрии экспериментальные данные о кинетике набухания гранул ПВС в растворах алифатических карбоновых кислот и их натриевых солей в зависимости от концентрации растворов. Приведена разработанная для описания наблюдаемого явления физико-математическая модель набухания сферической гранулы полимерного геля.

В работе рассматриваются и обобщаются общие свойства кинетических кривых, полученных при регистрации изменения объема гранулы ПВС в этановой, пропановой, бутановой и бутандиовой кислотах, а также в растворах их натриевых солей; формулируются общие выводы о закономерностях изменения степени набухания гранул ПВС в данных растворах, такие как: суммарное изменение объема геля, наличие и глубина экстремума, влияние длины углеводородного радикала и числа карбоксильных групп в составе молекул кислот.

По результатам работы разработан алгоритм получения кинетических поверхностей, предназначенных для анализа концентраций растворов указанных соединений. С целью сокращения времени анализа показана возможность определения концентраций растворенных веществ по начальным участкам кинетических кривых, получаемых в анализируемых растворах с помощью метода оптической микрометрии.

Поскольку для получения надежных данных о начальном участке кинетической кривой необходимо достаточно быстро фиксировать гранулу в ячейке, в работе приведены кинетические результаты измерения объема гранулы ПВС с добавленным в нее магнетитом, которая фиксировалась на месте магнитным полем.

Ключевые слова: полимерный гель, метод оптической микрометрии, поливиниловый спирт, физико-математическая модель, набухание, кинетика.

Введение

Одним из перспективных методов анализа водных растворов органических кислот и их солей является метод оптической микрометрии (МОМ), в котором в качестве сенсоров обычно используют гранулы полимерных гелей. В МОМ состав анализируемого раствора определяют, используя свойство сшитых полимеров по-разному набухать в растворах

разного состава. Недостатком традиционного МОМ является продолжительность времени анализа, связанная со временем установления равновесия между исследуемым раствором и гранулой полимера, поэтому в данной работе была изучена возможность использования для определения концентраций растворенных веществ данных о кинетике набухания гранул в анализируемых растворах. В качестве чувствительного элемента в работе применен сшитый поливиниловый спирт

(ПВС). Это нетоксичный и один из самых дешевых гидрофильных полимеров, свойства которого хорошо изучены.

В настоящей работе проанализирована кинетика изменения степени набухания гранул ПВС в растворах алифатических карбоновых кислот и их натриевых солей в зависимости от концентрации растворов. По результатам работы разработан алгоритм получения кинетических поверхностей, предназначенных для анализа концентраций растворов указанных соединений. С целью сокращения времени анализа показана возможность определения концентраций растворенных веществ по начальным участкам кинетических кривых, получаемых в анализируемых растворах.

Теоретическая часть

Для описания кинетики набухания гранул ПВС в работе была применена кинетическая гетерофазная физико-математическая модель процесса набухания сшитых гидрофильных полимеров в водных растворах низкомолекулярных соединений [1-2]. Набухший полимер, или полимерный гель, представляет из себя двухфазную систему, состоящую из фазы полимерного раствора (ПР), включающей полимерный каркас с сорбированной водой на полярных группах, и фазы внешнего раствора (ВР) – раствора, проникшего при набухании извне (рис. 1). Объем фазы ПР V_s изменяется в соответствии с изотермой сорбции воды, а объем фазы ВР V_f в гидрофильных полимерах,

таких как ПВС, зависит от количества водородных связей между полимерными цепями. В отличие от ковалентных связей, количество которых в сшитом полимере постоянно, водородные связи являются дополнительными «сшивками» полимерных цепей, их количество зависит от природы растворенного вещества и концентрации раствора.

При перемещении сферической гранулы полимера из воды в анализируемый раствор появляется разность химических потенциалов, в результате чего возникает поток воды из объема фазы внешнего раствора, в раствор, в который поместили полимер (1-е слагаемое правой части уравнения (1)). Также на поток воды из фазы ВР влияет упругость полимерной матрицы (2-е слагаемое правой части уравнения (1)). Все это в итоге приводит к сжатию полимерной сетки и образованию снаружи водной прослойки (приповерхностного слоя):

$$\frac{dV}{dt} = k_1 \ln \left(\frac{a_w(c_b)}{a_w(\bar{c})} \right) S + k_2 (V_f^{eq} - V_f), \quad (1)$$

где V , m^3 – объем гранулы полимера в текущий момент времени t ; V_f^{eq} , m^3 – объем фазы ВР при равновесии; V_f , m^3 – текущий объем фазы ВР; $a_w(c_b)$ – активность воды в приповерхностном слое с концентрацией c_b , моль/ m^3 ; $a_w(\bar{c})$ – активность воды в фазе ВР при концентрации растворенного вещества в ней \bar{c} в текущий момент времени; S , m^2 – площадь поверхности гранулы в текущий момент времени; k_1 , м/с – коэффициент, характеризующий скорость потока воды из полимера под

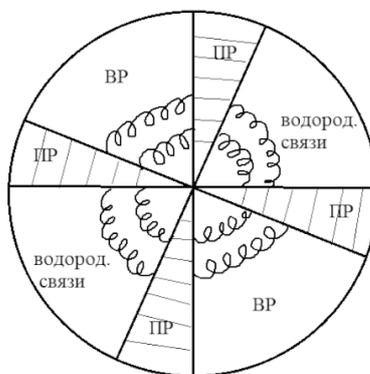


Рис. 1. Гетерофазная модель строения набухшего полимера
Fig. 1. Heterophase model of the structure of a swollen polymer

действием градиента химических потенциалов; k_2 , c^{-1} – коэффициент, отражающий время релаксации полимерной сетки к приходу её в равновесное состояние, данный коэффициент описывает упругие свойства полимера.

Вследствие сжатия сетки происходит и проникновение внутрь полимера растворенного вещества, что и учитывает уравнение (2):

$$\frac{dQ}{dt} = c^* \frac{dV}{dt} + k_3(c_b - \bar{c})S, \quad (2)$$

где $c^* = \begin{cases} c_b, & \text{если } \frac{dV}{dt} > 0 \\ \bar{c}, & \text{если } \frac{dV}{dt} < 0 \end{cases}$ – концентрация рас-

творенного вещества непосредственно на поверхности ПГ; k_3 , м/с – коэффициент, учитывающий скорость проникновения растворенного вещества под действием градиента химических потенциалов; Q , моль – количество растворенного вещества, проникшего в фазу ВР.

Как уже говорилось ранее, в процессе сжатия гранулы полимера из нее вытесняется вода, формируя приповерхностный слой. Уравнение (3) позволяет описать изменение концентрации растворенного вещества в данном слое с течением времени:

$$\frac{d(c_b \cdot [V_{\max} - V])}{dt} = S_{\max} \frac{D}{h} (c_0 - c_b) - k_3(c_b - \bar{c})S - c^* \frac{dV}{dt}, \quad (3)$$

где h – толщина припо-

$$h = \begin{cases} \sqrt{\frac{3V_{\max}}{4\pi}} - \sqrt{\frac{3V}{4\pi}}, & \text{если } V_{\max} > V \\ \sqrt{D \cdot dt}, & \text{если } V_{\max} = V \end{cases}$$

верхностного слоя; V_{\max} , m^3 – максимальный объём гранулы полимерного геля;

S_{\max} , m^2 – максимальная площадь поверхности гранулы; D , m^2/s – коэффициент диффузии растворенного вещества; c_0 , моль/ m^3 – концентрация растворенного вещества во внешнем растворе.

На рис. 2 представлена схема, иллюстрирующая проникновение раствора внутрь гранулы полимерного геля и изменение ее параметров с течением времени.

Уравнение (4) показывает, что объём гранулы состоит из 3-х объёмов:

$$V = V_r + V_s + V_f, \quad (4)$$

где V_r , m^3 – объём сухого полимера; V_s , m^3 – объём сорбированной воды; V_f , m^3 – объём фазы внешнего раствора (ВР). По уравнению (5) рассчитывают, как именно изменяется объём фазы сорбированной воды (V_s), согласно изотерме сорбции воды исследуемым полимером:

$$V_s = 0.018 e_v V_r n_w (a_w(\bar{c})), \quad (5)$$

где e_v , г-экв/ m^3 – количество полярных групп в матрице полимера на единицу объема; n_w , моль H_2O /моль поляр.гр. – количество воды, сорбируемое полярными группами полимера.

Для гидрофильных полимеров, в частности ПВС, объём фазы ВР при моделировании аппроксимируют линейной зависимостью, где p отражает вклад количества водородных связей (уравнение (6)).

$$V_f^{eq}(\bar{c}) = V_f^0 \cdot (1 + p \cdot \bar{c}), \quad (6)$$

где $V_f^{eq}(\bar{c})$, m^3 – равновесный объём фазы ВР в растворе; V_f^0 , m^3 – объём фазы ВР в воде; p , m^3 /моль – коэффициент, характе-

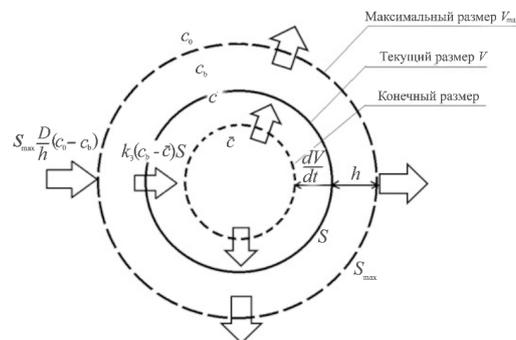


Рис. 2. Схема изменения объема гранулы полимера в растворе с течением времени

Fig. 2. Diagram of the change in the volume of a polymer granule in a solution over time.

ризирующий влияние природы и концентрации растворенного соединения на количество водородных связей в полимерном геле. Количество растворенного вещества, проникшего в полимерный гель в процессе набухания можно выразить через уравнение (7):

$$Q = \bar{c} \cdot V_f \quad (7)$$

Следует отметить, что коэффициенты k_2 и p постоянны для конкретного соединения, в то время как кинетические коэффициенты k_1 и k_3 изменяются, в зависимости от природы и концентрации раствора. В работах [1, 3-4] был определен их функциональный вид (8-9):

$$K_1 = \frac{k_1}{\sqrt[3]{c_0}} \quad (8)$$

$$K_3 = \frac{k_3 d}{D \sqrt{c_0}} \quad (9)$$

В формулах (8-9) коэффициенты K_1 и K_3 также постоянны для конкретного соединения. Таким образом, определив значения кинетических коэффициентов K_1 , k_2 и K_3 в ходе проведенного эксперимента, можно построить кинетические кривые набухания полимера в растворах разной концентрации данного соединения, не проводя остальных экспериментов.

Экспериментальная часть

В качестве чувствительного элемента в настоящей работе были использованы сферические гранулы ПВС марки 18/11, сшитого 20 (масс.%) эпихлоргидрина (ЭХГ), полученные по методике [5], набухшие в дистиллированной воде, радиус которых при этом составлял от 0.31 до 0.43 мм. Гранулы ПВС были использованы для изучения кинетики набухания методом ОМ в растворах следующих систем: этановая к-та CH_3COOH , пропановая к-та $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, бутановая к-та $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$, бутандиовая к-та $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$, ацетат натрия CH_3COONa , пропионат натрия $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$, бутират натрия $\text{C}_3\text{H}_7\text{COONa}$, валерат натрия $\text{C}_4\text{H}_9\text{COONa}$, сукцинат натрия $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COONa})_2$.

Процедура проведения эксперимента с использованием метода ОМ подробно описана в [6]. Контроль за качеством и точностью получаемых результатов во всех экспериментах осуществляли путем проведения от трех до пяти воспроизводимых результатов.

Обсуждение результатов

Влияние природы алифатических кислот на кинетику набухания гранул ПВС. Кинетика набухания гранул ПВС в водных растворах алифатических кислот концентрацией 1.0 моль/дм³ представлена на рис. 3. Полученные кинетические кривые отражают относительное изменение объема гранул V/V_0 с течением времени (V – объём гранулы ПВС в исследуемом растворе в текущий момент времени t , V_0 – объём соответствующей гранулы в воде). Было показано, что исследованные системы обладают следующими равновесными и кинетическими свойствами:

1) Равновесные значения степени набухания гранул V/V_0 больше единицы, то есть в растворах кислот гранулы увеличиваются в размерах относительно размеров в воде.

2) В ряду одноосновных кислот с увеличением числа углеродных атомов равновесная степень набухания гранул растет.

3) Степень набухания гранул в растворе одноосновной кислоты изменяется сильнее, чем в растворе двухосновной кислоты с тем же числом углеродных атомов.

Влияние природы и концентрации натриевых солей алифатических кислот на кинетику набухания гранул ПВС. В работе получены кинетические кривые набухания гранул ПВС в водных растворах CH_3COONa , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COONa}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COONa}$ и

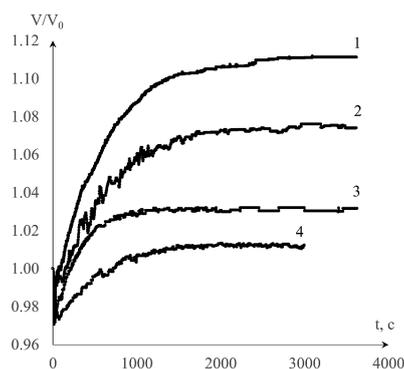


Рис. 3. Кинетические кривые набухания гранул ПВС в 1,0 моль/дм³ растворах алифатических кислот: 1 – бутановая к-та, 2 – пропановая к-та, 3 – бутандиовая к-та, 4 – этановая к-та

Fig. 3. Swelling kinetic curves of PVA granules in 1.0 mol/dm³ solutions of aliphatic acids: 1 – butanoic acid, 2 – propanoic acid, 3 – butanedioic acid, 4 – ethanoic acid

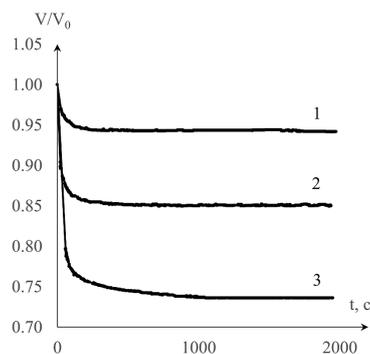


Рис. 5. Кинетические кривые набухания гранул ПВС в растворах C₂H₄(COONa)₂ различных концентраций: 1 – 0.2 моль/дм³, 2 – 0.5 моль/дм³, 3 – 1.0 моль/дм³

Fig. 5. Swelling kinetic curves of PVA granules in C₂H₄(COONa)₂ solutions of various concentrations: 1 – 0.2 mol/dm³, 2 – 0.5 mol/dm³, 3 – 1.0 mol/dm³

C₂H₄(COONa)₂ различных концентраций. Полученные результаты были проанализированы и обобщены. Все исследованные системы обладают следующими равновесными и кинетическими свойствами:

1) Равновесные значения степени набухания гранул меньше единицы, то есть в растворах солей гранулы уменьшаются в размерах относительно размеров в воде.

2) При увеличении концентрации раствора величина равновесного относительного объема гранул уменьшается.

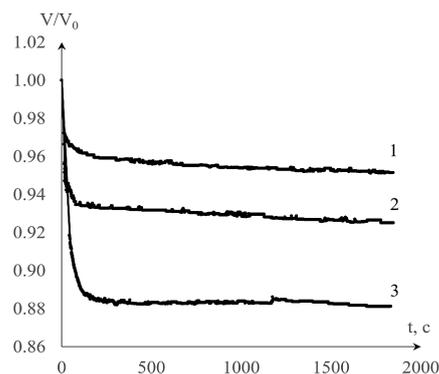


Рис. 4. Кинетические кривые набухания гранул ПВС в растворах CH₃COONa различных концентраций: 1 – 0.2 моль/дм³, 2 – 0.5 моль/дм³, 3 – 1.0 моль/дм³

Fig. 4. Swelling kinetic curves of PVA granules in CH₃COONa solutions of various concentrations: 1 – 0.2 mol/dm³, 2 – 0.5 mol/dm³, 3 – 1.0 mol/dm³

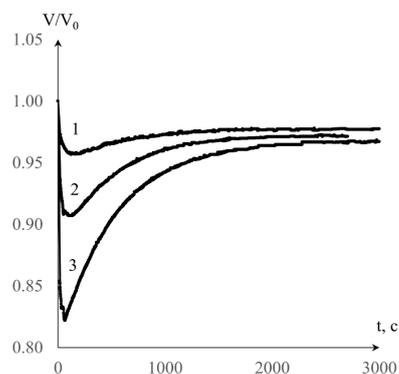


Рис. 6. Кинетические кривые набухания гранул ПВС в растворах C₃H₇COONa различной концентрации: 1 – 0.2 моль/дм³, 2 – 0.5 моль/дм³, 3 – 1.0 моль/дм³

Fig. 6. Swelling kinetic curves of PVA granules in C₃H₇COONa solutions of various concentrations: 1 – 0.2 mol/dm³, 2 – 0.5 mol/dm³, 3 – 1.0 mol/dm³

3) Кинетические кривые, полученные в растворах ацетата и сукцината натрия, не имеют экстремума (рис. 4 и 5). На кинетических кривых для пропионата, бутирата и валерата натрия наблюдается экстремум, зависящий от концентрации раствора, – чем больше концентрация, тем глубже экстремум (в качестве примера на рис. 6 представлены кинетические кривые набухания в растворах бутирата натрия, отчетливо демонстрирующие описанные изменения).

Таблица 1. Найденные кинетические коэффициенты для растворов.
Table 1. Determined kinetic coefficients for solutions.

| Формула НМС | $p, 10^{-3}$ $\text{м}^3/\text{МОЛЬ}$ | $K_1, 10^{-6} \text{ м/с} \cdot$ $(\text{м}^3/\text{МОЛЬ})^{1/3}$ | $k_2, 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ | $K_3, 10^{-3/2}$ $(\text{м}^3/\text{МОЛЬ})^{1/2}$ | $\max \Delta, 10^{-2}$ | $\sigma, 10^{-5}$ |
|--|--|--|-------------------------------|--|------------------------|-------------------|
| CH_3COONa | 0.100 | 1.557 | 1.644 | 3.500 | 1.000 | 0.026 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$ | 0.080 | 3.790 | 0.189 | 4.200 | 0.793 | 0.200 |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{COONa}$ | -0.006 | 5.177 | 0.186 | 5.259 | 3.176 | 0.740 |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{COONa}$ | -0.105 | 4.186 | 0.108 | 4.402 | 1.725 | 0.734 |
| $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COONa})_2$ | 0.280 | 96.255 | 85.785 | 0.275 | 1.566 | 0.488 |

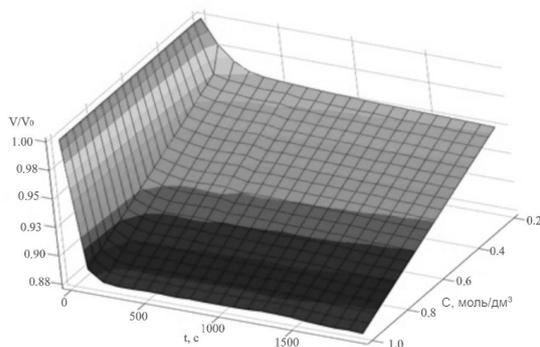


Рис. 7. Кинетическая 3D-поверхность набухания гранул ПВС в растворах CH_3COONa

Fig. 7. 3D-swelling kinetic surface of PVA granules in CH_3COONa solutions

По полученным экспериментально кинетическим кривым для каждой из систем были проведены расчёты кинетических коэффициентов системы уравнений кинетической гетерофазной физико-математической модели. Результаты представлены в табл. 1, где $\max \Delta$ – это максимальное отклонение теоретической кинетической кривой от экспериментальной, σ – соответствующее среднее квадратичное отклонение.

На основании найденных значений кинетических коэффициентов K_1 , k_2 и K_3 были построены кинетические 3D-поверхности для каждой исследованной системы солей. На рис. 7-8 в качестве примера представлены кинетические поверхности, полученные для систем ацетата и бутирата натрия, без экстремума и с экстремумом, соответственно. Вид поверхностей каждой из систем демонстрирует различие в ходе соответствующих кинетических кривых. Данные поверхности являются массивом данных, описывающим кинетику набухания гранул ПВС в

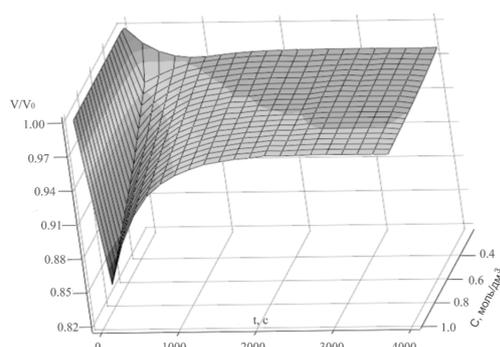


Рис. 8. Кинетическая 3D-поверхность набухания гранул ПВС в растворах $\text{C}_3\text{H}_5\text{COONa}$

Fig. 8. 3D-swelling kinetic surface of PVA granules in $\text{C}_3\text{H}_5\text{COONa}$ solutions

зависимости от концентрации соединения. Использование полученной поверхности позволяет определять концентрацию раствора, если известно значение относительного объема гранулы, набухшей в данном растворе, в определенный момент времени.

Заключение

Таким образом, в работе были получены кинетические кривые, отражающие индивидуальный характер изменения размеров гранул ПВС в водных растворах алифатических кислот и их натриевых солей с течением времени. Было показано, что метод ОМ может быть успешно применен для анализа растворов солей исследованных систем любой концентрации, поскольку используемая для расчетов физико-математическая модель набухания сшитых гидрофильных полимеров имеет предсказательную силу. Особо важно, что проведение анализа возможно на основании как равновесных, так и кинетических данных.

нетических данных, причем использование последних значительно сокращает

время анализа, что немало важно в аналитических целях.

Список литературы

1. Tokmachev M.G., Ferapontov N.B., Gagarin A.N. // *J. Math. Chem.* 2017. Vol. 55. pp. 142-152.
2. Токмачев М.Г., Ферапонтов Н.Б., Тробов Х.Т., Гавлина О.Т. // *Ученые записки физического факультета Московского университета.* 2018. № 5. С. 1850303-1-1850303-8.
3. Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б., Токмачев М.Г. // *Коллоидный журнал.* 2017. Т. 79. № 6. С. 705-712.

4. Токмачев М.Г., Ферапонтов Н.Б., Агапов И.О., Тробов Х.Т. // *Коллоидный журнал.* 2018. Т. 80. № 1. С. 96-101.
5. Ямсков И.А., Буданов М.В., Даванков В.А. // *Биоорганическая химия.* 1979. Т. 5. № 11. С. 1728-1734.
6. Ferapontov N.B., Tokmachev M.G., Gagarin A.N., Strusovskaya N.L. et al. // *Reactive and functional polymers.* 2013. Vol. 73. pp. 1137-1143.

Swelling kinetics of polyvinyl alcohol gel in solutions of organic acids and their salts

© 2021 Tikhanova O.A.¹, Gagarin A.N.¹, Tokmachev M.G.¹, Trobov Kh.T.², Ferapontov N.B.¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow

²Samarkand State University, Samarkand, Uzbekistan

This study is devoted to the investigation and analysis of the kinetics of swelling of polyvinyl alcohol gel, initially in equilibrium with distilled water, in solutions of organic acids and their salts. The study presents the experimental data obtained by the optical micrometry method on the kinetics of swelling of PVA granules in solutions of aliphatic carboxylic acids and their sodium salts, depending on the concentration of solutions. A physico-mathematical model of swelling of a spherical granule of a polymer gel developed to describe the observed phenomenon is presented.

The study considers and generalizes the general properties of kinetic curves, obtained at registration of changes in the volume of PVA granules in ethane, propanoic, butanoic, and butanedioic acids, as well as in solutions of their sodium salts; formulate general conclusions about the patterns of change in the degree of swelling of PVA granules in these solutions, such as: total change in the volume of the gel, the presence and depth of the extremum, the effect of the length of the hydrocarbon radical and the number of carboxyl groups in the composition of acid molecules.

The algorithm for obtaining kinetic surfaces intended for the analysis of the concentrations of solutions of these compounds was developed based on the results of the study. In order to reduce the analysis time, the possibility of determining the concentration of dissolved substances based on the initial sections of the kinetic curves obtained in the analysed solutions using the optical micrometry method, was demonstrated.

Since, in order to obtain reliable data on the initial portion of the kinetic curve, it is necessary to quickly fix the granule in the cell, the kinetic results of measuring the volume of a PVA granule with added magnetite, which was fixed by a magnetic field are shown.

Keywords: polymer gel, optical micrometry method, polyvinyl alcohol, physical and mathematical model, swelling, kinetics.

References

1. Tokmachev M.G., Ferapontov N.B., Gagarin A.N., *J. Math. Chem.*, 2017, Vol. 55, pp. 142-152, <https://doi.org/10.1007/s10910-016-0676-x>.
2. Tokmachev M.G., Ferapontov N.B., Trobov Kh.T., Gavlina O.T., *Memoirs of the Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State*

University, 2018, No 5, pp. 1850303-1-1850303-8.

3. Gagarin A.N., Ferapontov N.B., Tokmachev M.G., *Colloid Journal*, 2017, Vol. 79, No 6, pp. 740-747. <https://doi.org/10.1134/S1061933X17060096>.

4. Tokmachev M.G., Ferapontov N.B., Agapov I.O., Trobov Kh.T., *Colloid journal*,

2018, Vol. 80, No 1, pp. 91-95.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X1801012X>.

5. Yamskov I.A., Budanov M.V., Davankov V.A., *Bioorganicheskaya khimiya*, 1979, Vol. 5, No 11, pp. 1728-1734.
<http://www.rjbc.ru/arc/5/11/1728-1734.pdf>.

Тиханова Ольга Александровна – студент химического факультета МГУ, Москва

Гагарин Александр Николаевич – к.х.н, ст. научный сотрудник химического факультета МГУ, Москва.

Токмачев Михаил Геннадьевич – к.ф.-м.н., доцент физического факультета МГУ, Москва.

Троров Хамза Турсунович – д.х.н., профессор Самаркандского Государственного Университета, Самарканд, Узбекистан

Ферапонтов Николай Борисович – д.х.н., ведущий научный сотрудник химического факультета МГУ, Москва

6. Ferapontov N.B., Tokmachev M.G., Gagarin A.N., Strusovskaya N.L. et al., *Reactive and functional polymers*, 2013, Vol. 73, pp. 1137-1143.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.04.007>

Tikhanova Olga A. – student, department of chemistry, Moscow Lomonosov State University, Moscow. E-mail: tihanova_olechka@mail.ru

Gagarin Alexandr N. – researcher, department of chemistry, Moscow Lomonosov State University, Moscow. E-mail: edward-blackarch@yandex.ru

Tokmachev Mikhail G. – associate professor, department of physics, Moscow Lomonosov State University, Moscow. E-mail: miket@mail.ru

Trobov Xamza T. – professor of Samarkand State University, Samarkand, Uzbekistan. E-mail: trobov.xamza@mail.ru

Ferapontov Nikolai B. – senior researcher, department of chemistry, Moscow Lomonosov State University, Moscow. E-mail: n.ferapontov@phys.chem.msu.ru