ИЗУЧЕНИЕ НАБУХАЕМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Каримов Х.Р.
доцент и/о. Институт предпринимательства и педагогики Денова,
Эргашева С.Э.
магистр. Институт предпринимательства и педагогики Денова,
Чориева З.К.
магистр. Институт предпринимательства и педагогики Денова,
Джураева Р.А.
магистр. Самаркандского государственного университета,
Турсунова Г.Х.
стар.преп, PhD. Самаркандского государственного университета,
Атавуллаева Ш.Ш.
базовый докторант. Самаркандского государственного университета,
Тробов Х.Т.
док. хим. наук, проф. Самаркандского государственного университета,

Annotatsiya: Ionitlarning turli konsentratsiyali tuz eritmalaridan bo‘kish jarayonining elektrolit tabiati va konsentratsiyasiga, shuningdek suvning aktivligiga bog‘liqligi o‘rganilgan. Bo‘kish jarayoni anionlarning ion radiuslariga va gidratlanish energiyalariga bog‘liqligi tajribalarda isbotlangan.

Kalit suzlar: aktivlik, ion radiusi, gidratlanish energiyasi, polivinil spirt geli, eritma, kislota, sorbsiya, bo‘kish.

Аннотация:Исследована зависимость ионизации из растворов солей различной концентрации от природы и концентрации электролита, а также от активности воды. В результате опытов доказано влияние ионных радиусов и энергии гидратации анионов на процессе набухания.

Ключивые слова: активность, ионные радиусы, энергия гидратации, гель поливинилового спирта, раствор, кислоты, сорбция, набухаемость.

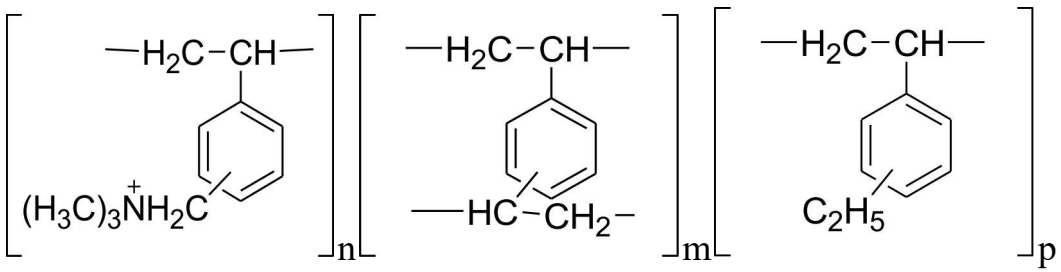
Abstract: The dependence of ionization from salt solutions of different concentrations on the nature and concentration of the electrolyte, as well as on the activity of water, was studied. As a result of the experiments, the influence of ionic radii and anion hydration energy on the swelling process was proved.

Keywords: activity, ionic radii, hydration energy, polyvinyl alcohol gel, solution, acids, sorption, swelling.

Введение. Растворению сухого полимера в воде и водных растворах предшествует его набухание – изменение массы [1, 2] и объема [3-5] образца в результате поглощения компонентов из внешнего раствора [6]. В качестве количественной характеристики этого явления чаще всего используют степень набухания. Процесс набухания гранулы полимера это, комбинация как

минимум двух процессов, один из которых есть наполнение гранулы посредством раствора электролита из внешнего раствора [7], который протекает быстро, а другой процесс, медленный обуславливается либо трением жидкости о полимерные связи [8], либо упругостью полимерной сетки [9], либо вытеканием полимерных молекул из полимера во внешний раствор [10]. Полимерные гели давно нашли широкое применение в различных областях жизнедеятельности человека. Причина кроется в разнообразии свойств и способов их применения. Достаточно упомянуть хотя бы такие важные отрасли, как химическая технология, медицина, биохимия, косметика и пищевая промышленность. В этих и других областях широко используются самые разнообразные свойства гелей. На сегодняшней день изучение сорбционных свойств и кинетики набухания полимерных гелей остаётся актуальным. Поэтому в данной работе было изучено набухания полимерных гелей полученных на основе сополимеризацией стирола и дивинилбензола из концентрированных растворов электролитов.

Экспериментальная часть. Опыты проводили на сильноосновном аниените АВ-17х8, предполагаемое строение элементарного звена которого:

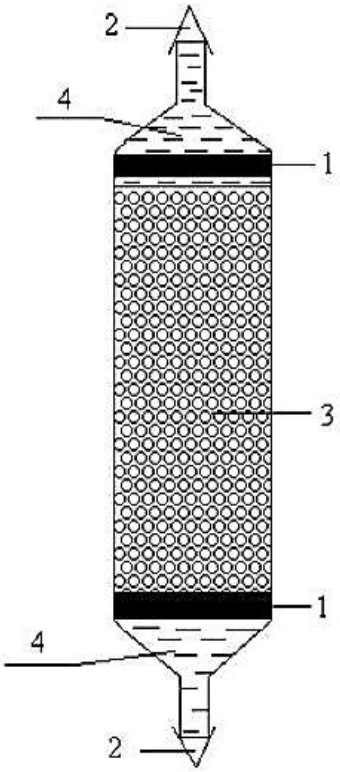


Анионит АВ-17х8 имеет гелевую структуру, размер зерен составляет 0,315- 1,25мм. В работе использовали следующие реактивы: гидроксид натрия, сульфат натрия, хлорид натрия, соляная кислота, серная кислота, азотная кислота, нитрат серебра, нитрат ртути(II). Рабочие растворы готовили в мерных колбах объемами 50, 100, 250, 1000 и 2000 мл. В работе использовали также сильнокислотный катионит КУ-2*8.

В работе использовалась колонка диаметром 20 мм и длиной 60 см. (Рис.1) Перед использованием анионит замачивался в течении суток и уже в самой колонке переводился в нужную форму. Для предотвращения попадания воздуха в пространство между зернами над слоем ионита постоянно находился слой раствора. Изменение объема при переходе не учитывалось. При регенерации вымывание проводилось до тех пор, пока три последние пробы, отбираемые из вытекающего раствора не показывали отсутствие вытесняемых ионов. Обменная емкость анионита составляла 24 мг-экв/мл

.

Рис.1. Лабораторная ионообменная колонка: 1-стеклянные фильтры; 2-колпачки; 3-ионит в растворе; 4-раствор.



Опыты по проверке аддитивности объёмов электролитов и анионита. Для изучения этого были проведены несколько опытов. Сначала 6,5 мл суспензии анионита АВ-17*8, находящегося в равновесии с 5,62 н раствором хлорида натрия, количественно переносилось в 30 мл калиброванную пробирку. Затем в пробирку вносилось из бюретки 20 мл дистиллированной воды и содержимое тщательно встряхивалось. Объем, получаемый при смешение соответствовал сумме сливаемых объёмов. Далее 8,8 мл анионита АВ-17*8, промытого водой, количественно переносилось в 30 мл калиброванную пробирку. Затем из бюретки в пробирку вносилось 20 мл концентрированного раствора хлорида натрия и смесь тщательно встряхивалось. И в этом случае объем, получаемый при концентрировании, совпадает с суммой сливаемых объемов. Из этого следует, что в изученном интервале концентраций объемы растворов электролитов аддитивны. Это говорит о том, что величины парциальных мольных объемов компонентов системы постоянны, в использованном интервале концентраций.

Изучение высоты слоя анионита в зависимости от концентрации равновесного раствора. Для изучения набухаемости анионита АВ-17*8 была проведена серия экспериментов. Суспензия анионита около 20 мл в колонке был обработан раствором электролита для перевода соответствующую форму

хлоридную, сульфатную или гидроксильную. Затем промывали колонку дистиллированной водой и измеряли высоту слоя. Далее анионит обрабатывался избыточным количеством (250-500 мл) раствора электролита заданной концентрации для перевода его в равновесное состояние (условия равенства концентраций исходного и выходящего растворов и достижения максимальной упаковки). Затем измеряли высоту слоя. Обязательным условием при каждом последующем изменении концентрации раствора электролита была операция по перетряхиванию слоя анионита до однотипной упаковки зерен во всех экспериментах. Все данные: $C_{исх}$, форма анионита, высота слоя приведены на рис.2.

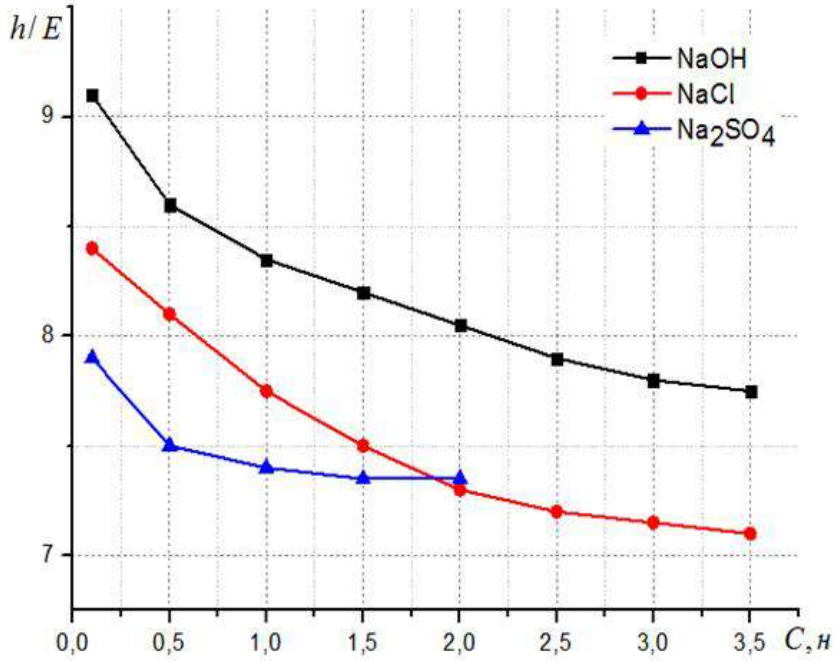


Рис.2. Зависимость высота слоя ионита емкостью 1 мг-экв от концентрации раствора и природы электролита.

Из рис.2. следует, что набухаемость анионита для сульфатной формы не зависит от концентрации равновесного раствора при концентрации больше единицы. При концентрациях внешнего раствора от ноля до единицы относительное изменение высоты слоя составляет 3,9% (или 7 мл по высоте слоя). Наиболее заметные изменения наблюдаются для анионита в гидроксильной формы. Лишь при концентрациях исходного раствора электролита выше 3,5 н набухаемость зерен анионита остается неизменной. Относительное уменьшение высоты слоя в концентрированном диапазоне ноль-3,5 н равно 16,5%. Полная обменная емкость колонки составляла 23,8 мг-экв.

При работе с анионитом в хлоридной форме (полная обменная емкость 24,2 мг-экв.) абсолютное изменение высоты слоя анионита равно 21 мл и не зависит от концентрации внешнего раствора при концентрации больше трех.

Обсуждение полученных результатов. Из литературы известно, что практически все методики изучения набухаемости и сорбции электролита требуют предварительного разделения фаз, что при работе с концентрированными растворами приводят к большим экспериментальным ошибкам. А в данной работе предложена и опробована методика, применение которой позволяет определять объем, занимаемый полиэлектролитом в ионообменной колонке без предварительного разделения твёрдой и жидкой фаз. В предлагаемом способе объем электролита, находящегося в ионообменной колонке определяется путем фиксирования вытекающем фильтрате изменения концентрации электролита. Предполагалось, что чем больше различие концентраций, тем больше различие между истинным свободным объемом и определяемым по выходным кривым. Это предположение основывалось на том, что в зернах ионита находится определенный объем электролита с концентрацией, равновесной с концентрацией внешнего раствора.

Из полученных результатов можно сделать заключения, что при равновесии в концентрированных растворах удельные значения сульфатной и гидроксильной форм ионита практически совпадают, а хлоридной форм несколько больше. Результаты экспериментов подтвердили, что равновесный объём слоя ионита уменьшается с ростом концентрации внешнего раствора. Если концентрация электролита внутри зерна полимерного сорбента равна концентрации во внешнем растворе, а объём самой полимерной матрицы вне зависимости от концентрации внешнего раствора постоянен, то и объём, занимаемый раствором, и количества электролита не зависят от набухаемости полимерного сорбента, то-есть от изменения диаметры зерна ионита. На основании полученных данных разработана методика определения объёма матрицы полимерного сорбента в ионообменной колонки без предварительного разделения фаз, а также предложен способ расчета объёма матрицы полимерного сорбента АВ-17*8. Показано, что объём матрицы полимерного сорбента в моноионной форме является в пределах ошибки метода постоянной величиной вне зависимости от концентрации равновесного раствора. По результатам опытов предложена модель строения полимерного сорбента о том, что концентрация электролита внутри зерна полимерного сорбента равна концентрации внешнего раствора.

Выводы. На основании экспериментальных данных разработана методика определения объёма матрицы ионита в колонке без предварительного разделения фаз. Кроме того показано, что объем матрицы ионита в моноионной форме является в пределах ошибки метода постоянной величиной вне зависимости от концентрации равновесного раствора. А также

доказано, что концентрация электролита внутри зерна полимерного сорбента равна концентрации внешнего раствора.

Литература

1. Murali Mohan Y., Keshava Murthy P.S., Mohana Raju K. Synthesis and swelling

behavior of acrylamide-potassium methacrylate superabsorbent copolymers. Int. J.of Polym. Materials. 2006. V. 55. P.1-23. 2. Ling Xu, Xin Li, Maolin Zhai, Ling Huang, Jing Peng, Jiuqiang Li, Genshuan Wei. Ion-specific swelling of poly(styrene sulfonic acid) hydrogel.J. Phys.Chem. 2007. V.111. P.3391-3397.

3. Xu L., Watanado H., Satoh M. Effects of chemical modifications on the swelling behaviors of poly(4-vinyl phenol) gel.Colloid Polym Sci. 2006. V.284. P.862-870.

4. Wen-Fu Lee, Lin-Gi Yang. Superadsorbent polymeric materials. //J. Appl. Polym. Sci. 2006. V.102. P.927-934.

5. Yasumoto N., Kasurada N., Sakaki A., Satoh M. Ion-specific behaviors of partially quaternized poly(4-vinyl pyridine) gel. Coll. Polym. Sci. 2006. V.248. P.900-908

6. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия, М.: ГЭОТАР-МЕД, 2001, С. 364.

7. Ferapontov N.B., Tokmachev M.G., Khudyakova S., Trobov Kh T. Influence of the sorbed acids on the swelling degree of the strongly basic ion exchanger. Journal of Mathematical Chemistry, Springer., 2019. V 57, № 4, P. 1140-1153

8. Nikolaos Bouklasa, Rui Huang Swelling kinetics of polymer gels: comparison of linear and nonlinear theories // Soft matter, 2012, V. 8, P. 8194-8203.

9. Hui C.Y. Muralidharan V. Gel mechanics: a comparison of the theories of Biot and Tanaka, Hocker, and Benedek // J.Chem.Phys., 2005, V. 123, №15, P. 154905.

10. Nagasawa M. Physical chemistry of polyelectrolyte solutions. Advances in chemical physics. Volume 158. John Wiley & Sons, Inc., 2015. 291 p.