



## Изучение набухания сшитых полимеров в воде методом квазиравновесной

Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии.*

### Аннотация

Данная работа является фрагментом комплекса исследований структуры и свойств сшитых полиэлектролитов (ионитов), набухших в воде и водных растворах. Проблемы, возникающие при решении этой задачи, связаны с тем, что при изменении внешних условий (влажность) меняются линейные размеры образца и размеры пор в нем. Одним из немногих методов, пригодных для изучения набухания и пористости таких образцов является метод квазиравновесной сушки. В статье предложены способы решения ряда проблем, возникших при адаптации этого метода для изучения набухания ионитов.

### Введение

Метод квазиравновесной сушки разработан для исследования структуры пористых тел. Он не требует сложного оборудования и удобен при исследовании образцов, которые не выдерживают жестких условий (высокий вакуум, низкие температуры) классических адсорбционно – структурных методов [i], или высоких давлений ртутной прометрии. Основы метода изложены в работах [ii, iii].

Метод основан на испарении из образца летучей жидкости (например воды) в условиях, когда скорость испарения жидкости с поверхности образца больше, чем скорость отвода пара от ячейки, в которую помещен образец. При этом давление пара над образцом определяется не скоростью удаления пара от ячейки, а скоростью испарения жидкости с поверхности образца. Тогда давление пара над поверхностью образца близко к равновесному, а соответствующий режим сушки называют квазиравновесным. Количество рабочей жидкости в образце определяется взвешиванием ячейки.

Сопоставляя скорость сушки с массой образца, можно построить изотерму десорбции жидкости из образца в координатах давление пара – удельное количество жидкости в образце (рис.1). Уравнение Кельвина (1) позволяет определить, цилиндрическим капиллярам какого радиуса  $r$  соответствует данное давление пара над образцом:

$$r = - \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \frac{p}{p_0}} \quad (1)$$

где  $p_0$  - давление пара над чистой водой,  $p$  - давление пара над капилляром,  $V_m$  - парциальный мольный объем жидкой воды в порах,  $\text{см}^3/\text{моль}$ ,  $\sigma$  - поверхностное натяжение на границе вода – воздух, джоуль  $\cdot 10^{-3}/\text{метр}^2$ ,  $R = 8,3148 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ ,  $T$  – температура, К. Далее воспользовавшись этим уравнением и изотермой десорбции, можно построить распределение жидкости по порам разных радиусов. Удобнее всего это сделать в координатах  $dV/d\lg(r)$  от  $\lg(r)$  (Рис.2).

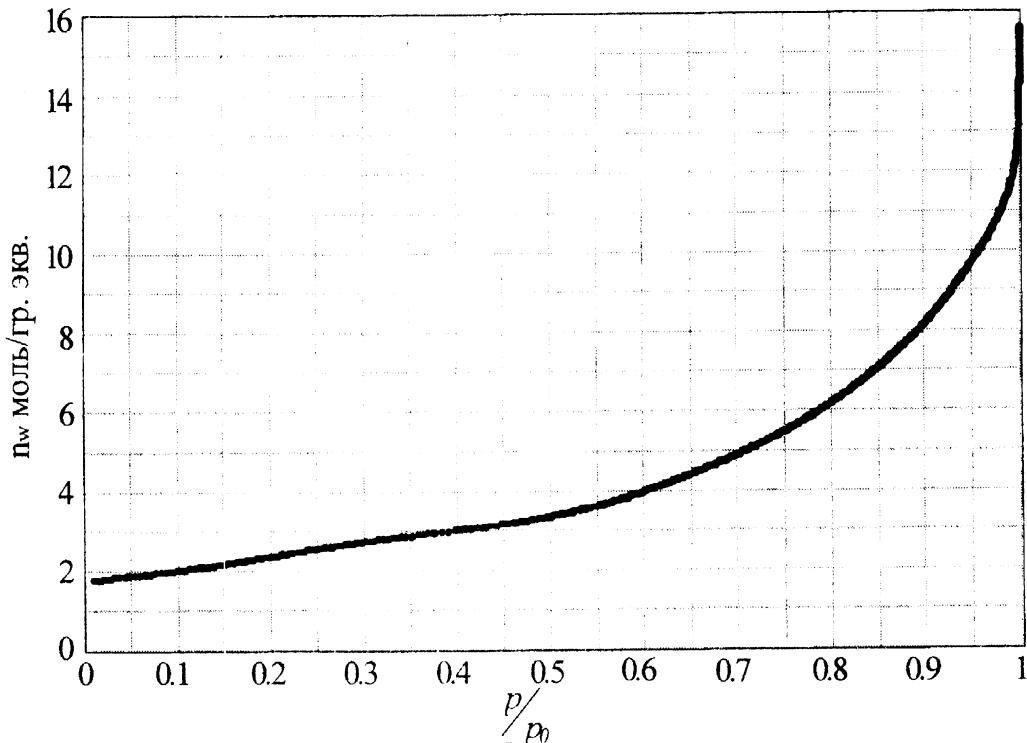


Рис. 1 Изотерма десорбции воды из гелевого сульфокатионита Purolite PPC-100 H<sup>+</sup>.

Отличительная черта описываемого метода – пригодность его для изучения образцов с изменяющейся степенью набухания. Кроме него для этой цели пригоден, пожалуй, только метод эталонной порометрии [iv], но он более трудоёмок и требует специально подготовленных эталонов с заранее определенными размерами пор.

Из принципа квазиравновесной сушки следует, что таким образом можно изучать не только пористые тела, но и вообще любые образцы, взаимодействующие с рабочей жидкостью, получая из эксперимента информацию о силах этого взаимодействия. В этом контексте порометрия – всего лишь одно из возможных применений этого метода, а пористость только одна из возможных причин удерживания жидкости телом. Необходимо отметить, что в этом случае понятие радиус пор не относится к реальному образцу, в котором пор может и не быть, а характеризует некоторое модельное пористое тело, проявляющее аналогичные закономерности взаимодействия с водой.

Метод позволяет получать гладкие изотермы, более подробные, чем получаемые изопиестическим методом. Анализ получаемых изотерм сорбции воды позволяет судить о структуре полимерной матрицы ионита. Благодаря этому он может быть использован для идентификации ионитов и оценки качества синтезированных образцов.

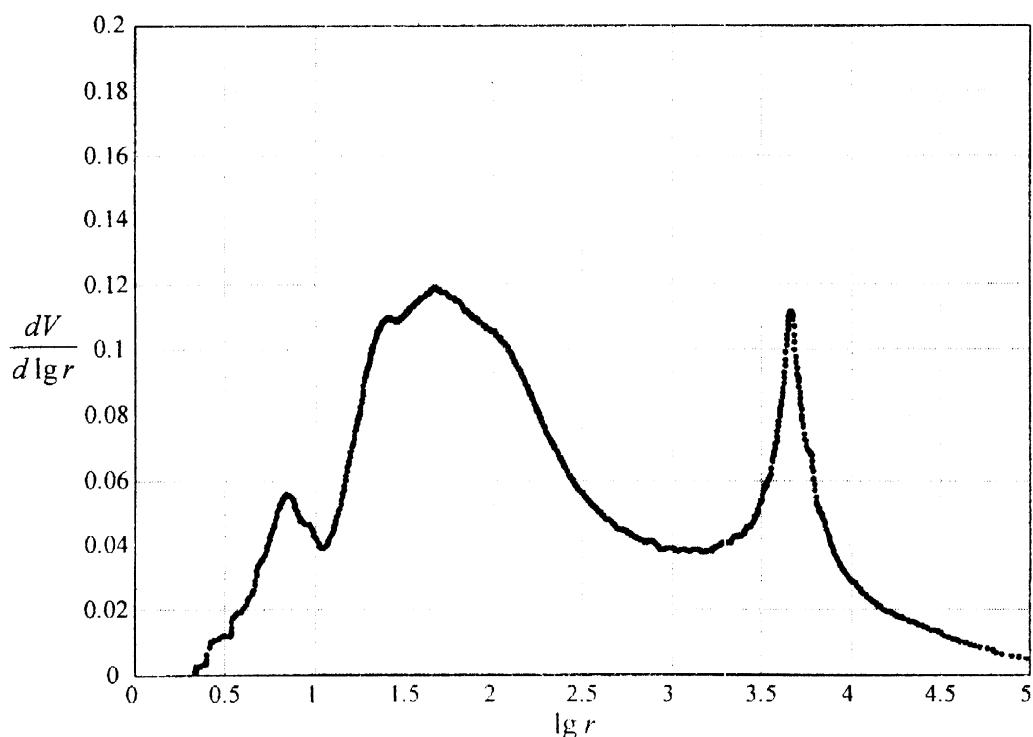


Рис. 2. Распределение пор по радиусам ( $\text{\AA}$ ) для гелевого сульфокатионита Purolite PPC-100  $\text{H}^+$ .

## Экспериментальная часть

### Подготовка пробы к анализу

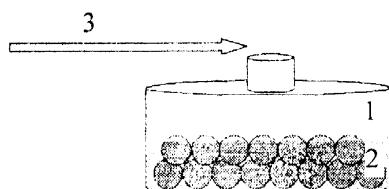


Рис. 3. Ячейка для квазиравновесной сушки образца.  
(1- ячейка, 2-образец в воде, 3-подача сухого азота)

Образец ионита или сорбента промывали ацетоном для удаления мономеров, затем отмывали водой от ацетона и переводили в необходимую ионную форму. Готовый образец промывали обезгаженой дистиллированной водой. В стеклянную или тефлоновую ячейку, схематично показанную на рис. 3, помещали 0,2-0,4 мл полученной суспензии, так чтобы она покрывала все дно ячейки, а над слоем твердого вещества оставался небольшой слой воды ( $\leq 1\text{мм}$ ). Воды в таком образце обычно содержится от 0,1 до 0,3 г. Масса пустой стеклянной ячейки составляла около 7,5 г, масса тефлоновой - около 10 г. Ячейку с образцом помещали в термостат на весы, сухую атмосферу над ячейкой обеспечивали током сухого азота. Сушку продолжали до тех пор, пока скорость изменения массы ячейки с образцом не снижалась до значений 0,0002 г /сутки.

## Описание работы установки

Одним из важнейших факторов, определяющих точность метода квазиравновесной сушки, является точность термостатирования установки. Сушка образца должна протекать при постоянной температуре по нескольким причинам. Во-первых, скорость испарения жидкости и капиллярные эффекты существенно зависят от температуры. Во-вторых, показания электронных весов, построенных на пьезодатчике, также зависят от температуры. То есть возникает задача термостатирования не только образца, но и самих весов с отклонением от заданной температуры не более  $0,1\text{ K}$ , что соответствует точности весов  $\pm 0,0002\text{ г}$ .

Для решения проблемы был создан специальный термостат, обеспечивающий такую точность поддержания температуры  $298\text{ K}$  образца и весов в течение практически неограниченного времени. При конструировании термостата пришлось решать не только проблему изоляции установки от окружающей среды, но и задачу эффективного отвода тепла из термостата, так как весы, как и любой электронный прибор, являются источником тепла, значимым при термостатировании небольшого замкнутого объема. Схема установки представлена на рис.4.

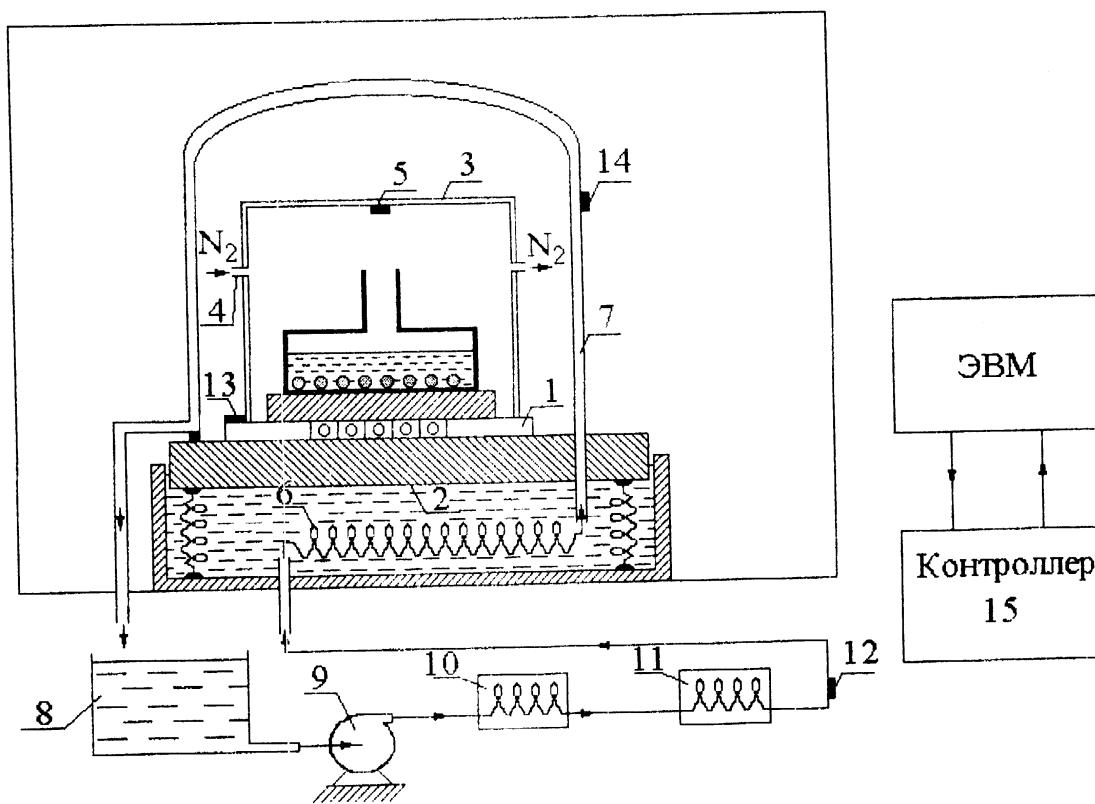


Рис.4. Схема прибора для квазиравновесной сушки.

Аналитические весы (1) с точностью взвешивания  $0,0001\text{ г}$  установлены в термостат на 50 килограммовую стальную плиту (2), нижняя часть которой погружена в ванну с водой. Плита лежит на амортизаторах и служит демпфером одновременно механических и температурных колебаний. Чашка весов накрыта алюминиевым колпаком (3), уменьшающим рабочий объем камеры, на нем крепятся форсунка подачи сухого газа (4) и термодатчик (5).

В ванне под плитой проходит медный змеевик (6), по которому течет теплоноситель (40-50% раствор спирта) с контролируемой температурой. Из

змеевика он поступает в медный кожух (7), накрывающий весы. Из него теплоноситель попадает в буферную ёмкость (8), которая позволяет следить за качеством теплоносителя в системе, доливать его и удалять воздух из системы. Из ёмкости (8) теплоноситель поступает в центробежный насос (9), осуществляющий циркуляцию воды в контуре установки со скоростью около 0,4 л/мин. От насоса теплоноситель попадает в змеевик охлаждения (10), расположенный в морозильной камере холодильника. Оттуда теплоноситель направляется в проточный нагреватель (11), где доводится до необходимой температуры. Температура вытекающего из нагревателя теплоносителя контролируется термодатчиком (12). Доведенный до заданной температуры теплоноситель направляется в змеевик (6). Использование в качестве теплоносителя спиртового раствора, позволяет избежать замораживания змеевика (10) при технических остановках системы.

Температура в терmostate и вокруг него контролируется четырьмя термодатчиками. Датчик (12) установлен на металлической трубке, врезанной в контур теплоносителя, и изолирован от окружающего воздуха. Датчик (13) установлен на корпусе весов. Датчик (5) укреплен на внутренней стороне алюминиевого колпака (3). Датчик (14) выведен за пределы терmostата и контролирует температуру окружающего воздуха. Показания с термодатчиков снимаются контроллером (15). Этот же контроллер (15) обеспечивает управление питанием проточного нагревателя (11) сетевым напряжением ~220В.

Данные о температуре на датчиках передаются контроллером (15) на ЭВМ. На основании этих данных ЭВМ рассчитывает необходимую мощность нагревателя по следующей схеме:

$$\Delta T_3 = T_3^0 - T_3 \quad (2)$$

$$T_1^0 = K_1 \cdot \Delta T_3 + K_2 \cdot \frac{dT_3}{dt} + \sum K_3 \cdot \Delta T_3 \quad (3)$$

$$\Delta T_1 = T_1^0 - T_1 \quad (4)$$

$$W = K_1 \cdot \Delta T_1 + K_2 \cdot \frac{dT_1}{dt} + \sum K_3 \cdot \Delta T_1 \quad (5)$$

где  $T_1$  и  $T_3$  - температура датчиков (12) и (5),  $T_1^0$  и  $T_3^0$  - заданная температура датчиков (12) и (5), причем  $T_3^0=298$  К,  $W$  - мощность проточного нагревателя,  $t$  - время,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_1'$ ,  $K_2'$ ,  $K_3'$  - экспериментально подбираемые константы. Такой метод контроля температуры позволяет добиться постоянства температуры на алюминиевой крышке и плите весов  $298\pm0,04$  К. Причем точность поддержания температуры лимитируется точностью датчиков.

Данные о весе ячейки передаются с весов на ЭВМ и протоколируются через задаваемые промежутки времени (не более 30 с, обычно 2-5 с).

Температуру в комнате, где находится установка, поддерживают на уровне  $298\pm0,4$  К.

Для отдувки паров воды от ячейки к ней подается сухой азот через форсунку (4), закрепленную на кожухе (3). Источником сухого азота служит испаряющийся из сосуда Дьюара жидкий азот. Скорость подачи газа составляет ~400 мл/мин. Расход газа контролируется с помощью ротаметра.

При соблюдении всех перечисленных выше условий, в результате эксперимента получаем зависимость массы воды в ячейке от времени (рис. 5).

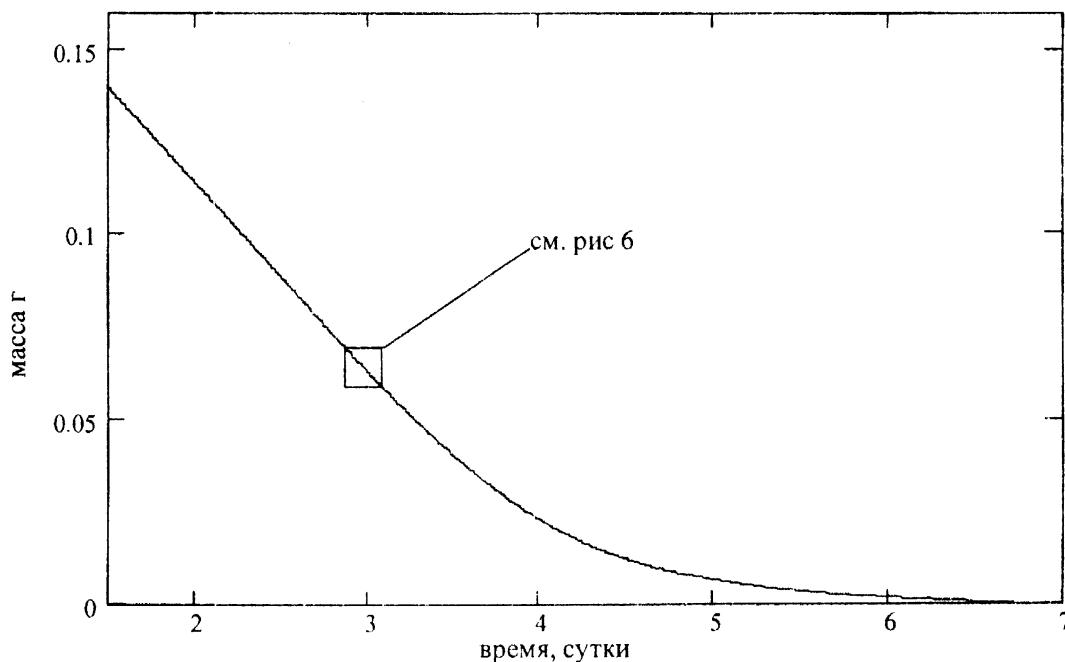


Рис. 5. Зависимость массы воды в ячейке от времени при сушке гелевого сульфокатионита Purolite PPC-100  $\text{H}^+$ .

### Обработка результатов

Следующей задачей было создание такого алгоритма обработки экспериментальных данных, который бы наиболее эффективно минимизировал шумы, возникающие в ходе эксперимента, максимально сохраняя при этом полезную информацию. Кроме того, качество этого алгоритма должно в минимальной степени зависеть от квалификации оператора.

В начале производится первичная обработка экспериментальных данных. Загрязнения экспериментальной кривой случайными единичными выбросами, возникающими при ошибках работы электроники, отфильтровываются по методу скользящей медианы без повреждений для содержащейся в ней информации. В связи с тем, что весы опрашиваются чаще, чем происходят заметные изменения массы, для каждого значения веса компьютер делает несколько записей, а график сушки имеет ступенчатый вид, что затрудняет обработку (особенно процедуру дифференцирования), но не несет дополнительной информации об эксперименте. Для удаления избытка информации применяют следующую процедуру: вычисляют середины каждой ступеньки и отбрасывают лишние точки для данного веса. Пример такого преобразования приведен на рис.6.

Полученный после этого преобразования массив экспериментальных точек зависимости массы от времени сглаживают. Для этого вырезают участок кривой сушки для некоторого временного интервала (1-6 часов, точное значение вычисляется процедурой сглаживания для каждой точки в зависимости от формы кривой), так что обрабатываемая точка находится в его середине, аппроксимируют этот отрезок изотермы квадратичной зависимостью и по этой зависимости вычисляют новое значение центральной точки. Затем производится смещение на одну точку, и процедура повторяется до конца кривой.

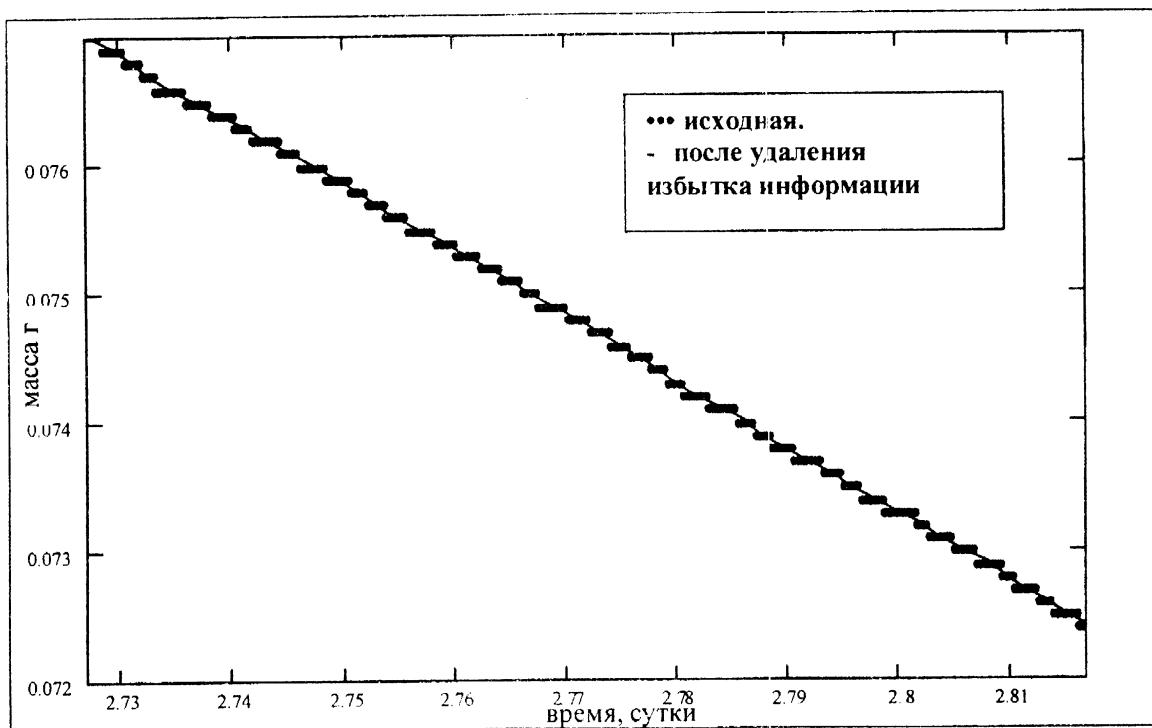


Рис.6. Увеличенный фрагмент зависимости массы от времени, показанной на рис 5.

В процессе сглаживания одновременно вычисляется и производная в каждой точке кривой – путем символьного дифференцирования вычисленной квадратичной аппроксимирующей функции. К сожалению причины, вызывающие зашумление сигнала, пока не известны, что не позволяет разработать более эффективных, специфических методов сглаживания. Но и примененный здесь метод дает неплохой результат.

Результатом этой операции является зависимость скорости сушки от времени (рис 7). На этой кривой отчетливо виден начальный участок, на котором скорость сушки постоянна (от 0 до 0,4 на рис. 6). Этот участок отвечает периоду испарения из образца свободной воды. Очевидно, что это наибольшая возможная скорость сушки в этом эксперименте и она соответствует давлению водяного пара над чистой водой.

Определение момента времени, когда скорость сушки начинает снижаться, то есть начинается испарение воды из образца – важнейший методический момент. От правильности определения этой точки зависит точность всех получаемых результатов, а в особенности точность данных в области высоких давлений пара. Так как в первые моменты эксперимента падение скорости может быть очень небольшим и может быть не замечено оператором, процесс определения точки начала падения скорости автоматизирован. Программа просматривает массив данных в поисках самого позднего момента времени, значение скорости в котором, будет не меньше, чем средняя скорость за ~ 3-5 часов эксперимента предшествующих ему. Эта точка объявляется концом участка самокалибровки и началом собственно эксперимента, а скорость сушки в ней принимается максимальной в данном эксперименте. На рис. 7 эта точка помечена стрелкой с буквой А.

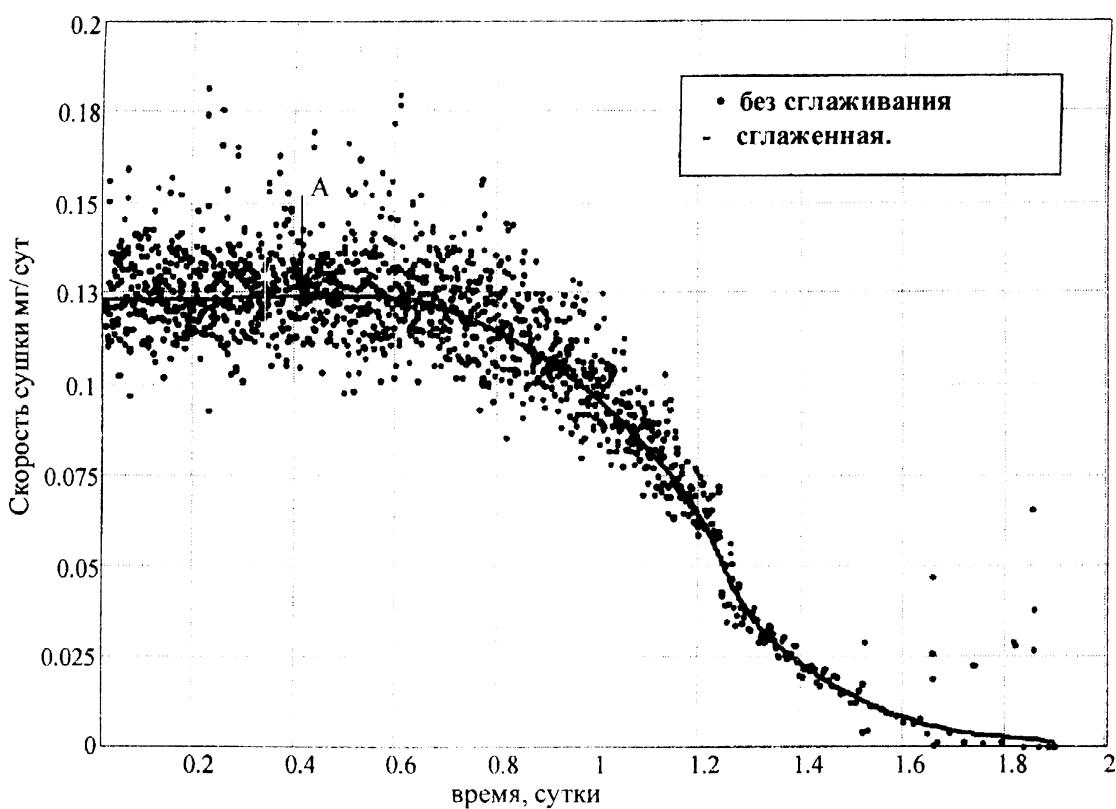


Рис 7. Зависимость скорости сушки от времени. Точки – массив экспериментальных данных, линия - этот же массив после обработки. Отмеченная стрелкой точка А – начало падения скорости.

#### **Влияние скорости потока сухого газа на точность результатов.**

Стабилизация потока сухого газа оказывается не менее важной для точности эксперимента, чем стабилизация температуры. В идеальной ситуации над ячейкой необходимо создавать абсолютно сухую атмосферу. В этом случае колебания скорости потока газа не влияют на скорость испарения из ячейки. Если же скорость подачи азота меньше, чем необходимо для создания сухой атмосферы, то, во-первых, уменьшается скорость сушки, во-вторых, образцы в эксперименте не будут высыхать до конца, и в-третьих, что самое важное, любые колебания потока сухого газа будут сказываться на скорости сушки. А на скорость потока сухого газа, в том случае если не принято специальных мер для его стабилизации, могут оказывать влияние изменение атмосферного давления и температуры в комнате.

При регулировании потока сухого газа, следует также учитывать возможность повышения давления над ячейкой (под алюминиевым колпаком) вследствие слишком большого потока. При этом даже очень небольшие давления – от 1 мм водяного столба, могут быть зарегистрированы весами (площадь чаши весов  $\geq 90 \text{ см}^2$  и такое давление будет эквивалентно весу в 9 миллиграмм на ней) и изменения этого давления будут сказываться на точности эксперимента.

Достаточность потока газа для обеспечения сухой атмосферы следует проверять при каждом увеличении скорости сушки а также при изменении геометрии ячейки и типа рабочей жидкости.

Необходимо иметь в виду, что при сушке большинства ионитов в токе сухого газа невозможно полностью высушить образец без нагрева за приемлемое время. После окончания эксперимента в образце может ещё оставаться заметное количество

воды (~ 2 моль/моль обм. гр.). Поэтому для получения окончательных результатов массу абсолютно сухой навески ионита определяли методами глубокой сушки [v]. В противном случае наблюдается заметное расхождение изотерм, построенных по литературным данным и результатам эксперимента.

## **Заключение**

Метод квазиравновесной сушки, в том виде как он представлен в настоящей работе, может быть успешно использован для определения размеров пор в жестких и набухающих в растворителе телах, а также для получения изотерм десорбции воды на сшитых полизеэлектролитах. Изотерма десорбции содержит интегральную информацию о всех видах взаимодействий жидкости с телом. Например, десорбция воды из ионитов должна рассматриваться с учетом взаимодействий растворителя с растворенным веществом, так как в данном случае основной вклад в изотерму дают гидратированные полярные группы.

Представляется перспективным использование этого метода для изучения взаимодействий жидкостей с твердыми телами. При этом можно получать информацию о свойствах как твердых тел так и жидкостей. Кроме того, метод можно применять для определения активности воды в растворах.

Сам по себе эксперимент в методе квазиравновесной сушки очень прост. Достаточно лишь поставить на весы ячейку с подготовленным образцом и дождаться когда образец в ней высохнет до постоянной массы. Результаты эксперимента, с помощью современной вычислительной техники, могут быть получены через считанные минуты после его окончания.

Сложности в реализации метода возникают преимущественно на этапе создания установки. Но проблемы термостатирования установки, поддержания сухой атмосферы над ячейкой и разработки программного обеспечения для обработки экспериментальных данных необходимо решить лишь единожды.

После того как эти проблемы решены, установка не требует особого внимания и квалификации для использования и обслуживания.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 02-02-81004 и НШ-1275.2003.3.

## **Список литературы**

1. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии // Под ред. Киселева А. В., Древнинга В.П. М.: МГУ, 1973, 108 с.
2. Школьников Е. И., Елкина И. Б., Волков В. В. //Способ анализа пористой структуры// Патент РФ №2141642
3. Школьников Е. И., Волков В. В. //Получение изотерм десорбции паров без измерения давления// Доклады Академии Наук, 2001, том 387, №4, с.507-510
4. Вольфович Ю.М , Баготский В.С., Сосенкин В.Е., Школьников Е.М. //Электрохимия.-1980, том XVI, вып. 11-6, с.1620-1651.
5. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы эталонной порометрии и возможные области их применения в электрохимии. //Методы исследования ионитов.// Москва, Химия, 1976 г., 208 с.