

## Моделирование кинетики набухания гелей гидрофильных полимеров

М. Г. Токмачёв<sup>1,\*</sup>, Н. Б. Ферапонтов<sup>2,†</sup>, Х. Т. Троров<sup>3,‡</sup>, О. Т. Гавлина<sup>2,§</sup>

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова*

<sup>1</sup>*физический факультет, кафедра математики*

*Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*

<sup>2</sup>*химический факультет, кафедра физической химии*

*Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

<sup>3</sup>*Самаркандский Государственный Университет, химический факультет,*

*Узбекистан, 140104, Самарканд, Университетский парк, д. 15*

(Статья поступила 21.06.2018; Подписана в печать 26.06.2018)

В работе рассматривается новая физико-математическая модель, описывающая кинетику изменения объема гранулы полимерного геля при изменении концентрации внешнего раствора. Модель учитывает влияние следующих факторов: размер гранулы, изменение количества воды в геле, происходящее при возникновении разности химических потенциалов компонентов (в основном воды) внутри и снаружи гранулы, диффузия растворенного вещества в гранулу и релаксация полимерной матрицы к положению равновесия под воздействием упругих сил. Особенностью модели является учет влияния приповерхностного слоя, образующегося в результате изменения объема гранулы и формирующегося вблизи поверхности гранулы полимера, что существенно влияет на кинетику исследуемого процесса. Продемонстрирована возможность применения модели для сокращения времени анализа концентраций растворенных веществ методом оптической микрометрии.

PACS: 82.35.-x

УДК: 54.08, 544.77

Ключевые слова: полимерный гель, математическое моделирование, кинетика, определение концентрации.

### ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие полимеров с другими веществами практически всегда происходит в присутствии растворителя. Набухший в растворителе полимер — это уже не вещество, а система, состоящая, по крайней мере, из двух веществ: полимера и растворителя. Характерной отличительной чертой полимерных молекул является их способность образовывать полимерные гели.

Полимерные гели (ПГ) представляют собой системы полимер-растворитель (часто бинарные, но возможно наличие растворенных веществ и/или нескольких растворителей), в которых существует пространственная сетка из сшитых полимерных молекул, способная удерживать большое количество растворителя. На воздухе ПГ сохраняют свою форму и этим отличаются от растворов полимеров. в зависимости от природы полимера и свойств растворителя свойства ПГ могут изменяться в широких пределах [1].

Несмотря на широкое использование реактивных полимеров в разнообразных технологиях, корректное описание изменения степени их набухания при изменении состава внешней фазы до сих пор описано не было. Наиболее вероятная причина такой ситуации заключается в сложности учета взаимного влияния всех процессов, одновременно протекающих в полимерном геле при переходе полимера из одного равновесного

состояния в другое. При этом следует принимать во внимание, что, в зависимости от природы полимера, протекающие в нем кинетические процессы также различаются по своей природе как в количественном, так и в качественном измерении.

В предлагаемой работе для описания кинетики набухания полимерных гелей предложена физико-математическая кинетическая модель [2–5], основанная на представлении о строении полимерного геля как о гетерофазной структуре, состоящей из двух растворов с общим растворителем — водой [1]. Такая, на первый взгляд, странная ситуация, связана с наличием у полимерных молекул электрического потенциала [6, 7]. В результате его влияния активности воды и растворенных веществ, расположенных в непосредственной близости от полимерной цепи, отличаются от активностей соответствующих компонентов, расположенных на более удаленном расстоянии от полимера. При изменении состава раствора снаружи, различие в свойствах растворов приводит к возникновению дополнительных диффузионных потоков внутри полимерного геля.

Модель учитывает влияние следующих факторов: размер гранулы, изменение количества воды в геле, происходящее при возникновении разности химических потенциалов компонентов (в основном воды) внутри и снаружи гранулы, диффузия растворенного вещества в гранулу и релаксация полимерной матрицы к положению равновесия под воздействием упругих сил. Особенностью модели является учет влияния приповерхностного слоя, образующегося в результате изменения объема гранулы и формирующегося вблизи поверхности гранулы полимера, что существенно влияет на кинетику исследуемого процесса.

\*E-mail: [miket@mail.ru](mailto:miket@mail.ru)

†E-mail: [n.ferapontov@phys.chem.msu.ru](mailto:n.ferapontov@phys.chem.msu.ru)

‡E-mail: [trobov.xamza@mail.ru](mailto:trobov.xamza@mail.ru)

§E-mail: [ogavlina@mail.ru](mailto:ogavlina@mail.ru)

Модель позволяет описывать как плавные изменения объема геля во времени, так и изменения, носящие экстремальный характер. При моделировании предполагается, что априори известны следующие параметры: размер гранулы полимера в воде; удельное количество полярных групп в полимере; изотерма сорбции воды полимером; концентрация растворенного вещества в исходном растворе; концентрация растворенного вещества во внешнем растворе; коэффициент диффузии растворенного вещества во внешнем растворе.

Найдены функциональные зависимости изменения кинетических коэффициентов, которые выявили их общие свойства. В результате было установлено, что модель обладает предсказательной силой, то есть, определив значения кинетических коэффициентов на основании данных одной экспериментальной кинетической кривой (одного эксперимента), можно описать характер набухания гранулы геля любого размера в растворе данного вещества любой концентрации.

Решенная в работе кинетическая задача важна для экспериментаторов, так как перечень процессов с участием полимерных гелей достаточно велик и всегда характеризуется более медленной, по сравнению с растворами, кинетикой протекания [8–12].

В данной работе продемонстрирована возможность определения концентрации растворенных веществ по начальным участкам кинетических кривых, получаемых в анализируемых растворах. Используемый в данном случае прием позволяет в несколько раз сократить время анализа без потери его точности.

### 1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ ИЗМЕНЕНИЯ ОБЪЕМА ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ

Кинетика набухания полимеров в водных растворах также была исследована в ряде работ [8–17]. Однако при этом отсутствует определенная математическая модель, которая могла бы достоверно описать любую кинетическую кривую.

Поэтому авторами была предложена математическая модель [2–5], которая вполне адекватно может учесть все аспекты кинетики набухания гелей гидрофильных полимеров в различных водных растворах.

Для описания кинетики используется гетерофазная модель строения набухшего в растворе полимера, представленная на рис. 1, согласно которой набухший полимер представляет из себя 2-х фазную систему, состоящую из фазы полимерного раствора (ПР) и фазы внешнего раствора (ВР) — раствора, проникшего при набухании извне (при равновесии не отличается по составу от данного раствора).

Также необходимо учитывать природу полимера. Так, для сшитых полиэлектролитов на основе стирола, сшитого дивинилбензолом, объем фазы внешнего раствора  $V_f$  при изменении активности воды в растворе остается неизменным, а объем фазы сорбированной

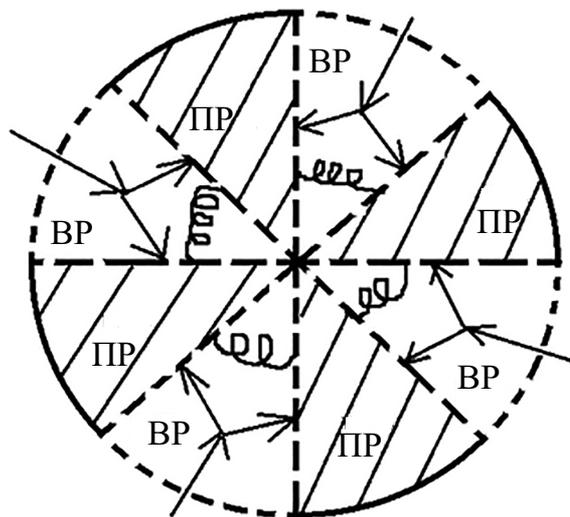


Рис. 1: Гетерофазная модель строения набухшего полимера [12]

воды  $V_S$  изменяется в соответствии с изотермой сорбции воды [5, 19, 20].

Положим, что сферическая гранула полимера первоначально находится в воде. При ее перемещении в раствор появляется разность химических потенциалов, в результате чего возникает поток воды из фазы ВР в раствор, куда 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):

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

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/л;  $a_w(\bar{c})$  — активность воды в фазе ВР при концентрации растворенного вещества в ней  $\bar{c}$  в текущий момент времени;  $k_1$ , м/с — коэффициент, характеризующий скорость потока из полимера (или в полимер) под действием градиента химических потенциалов;  $k_2$ ,  $s^{-1}$  — коэффициент, отражающий время релаксации полимерной сетки к приходу её в равновесное состояние.

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

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

при этом

$$c^* = \begin{cases} c_b, & \text{если } \frac{dV}{dt} \geq 0, \\ \bar{c}, & \text{если } \frac{dV}{dt} < 0, \end{cases}$$

где  $Q$ , моль — количество растворенного вещества, проникшего в фазу ВР,  $c^*$ , моль/л — концентрация растворенного вещества на поверхности гранулы,  $S$ , м<sup>2</sup> — площадь поверхности гранулы в текущий момент времени,  $k_3$ , м/с — коэффициент, учитывающий скорость проникновения растворенного вещества под действием градиента химических потенциалов.

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:

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

где  $V_{\max}$ , м<sup>3</sup> — максимальный объем гранулы полимерного геля;  $S_{\max}$ , м<sup>2</sup> — максимальная площадь поверхности гранулы;  $S$ , м<sup>2</sup> — площадь поверхности гранулы в текущий момент времени;  $D$ , м<sup>2</sup>/с — коэффициент диффузии растворенного вещества;  $c_0$ , моль/л — концентрация растворенного вещества во внешнем растворе,  $h$ , м — толщина приповерхностного слоя;

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

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

Уравнение (4) показывает, что объем гранулы состоит из 3-х объемов:

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

где  $V_r$ , м<sup>3</sup> — объема сухого полимера;  $V_S$ , м<sup>3</sup> — объема сорбированной воды;  $V_f$ , м<sup>3</sup> — объема фазы внешнего раствора (ВР).

По уравнению (5) рассчитывают, как именно изменяется объем 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/л — количество полярных групп в матрице полимера на единицу объема;  $n_w$ , моль — Н<sub>2</sub>О/моль пол.гр. — количество воды, сорбируемое полярными группами полимера.

Для некоторых полимеров (например, сшитый поливиниловый спирт ПВС-20) с изменением концентрации

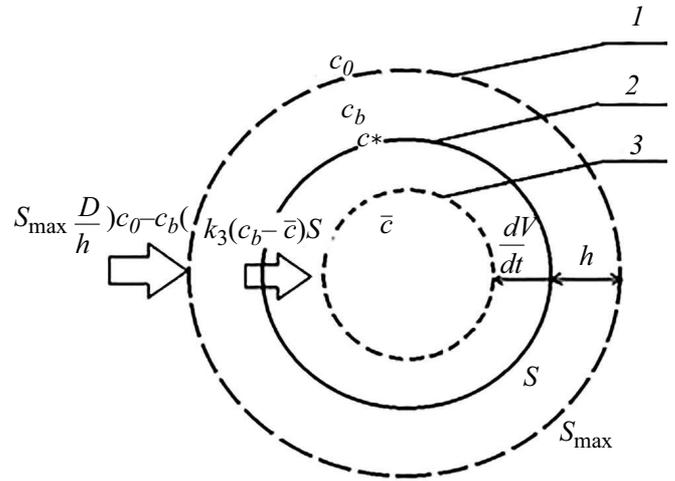


Рис. 2: Схема изменения объема гранулы в растворе с течением времени. 1 — максимальный объем гранулы  $V_{\max}$ , 2 — текущий объем гранулы  $V$ , 3 — конечный объем гранулы

внешнего раствора объем фазы ВР изменяется в связи с изменением количества шивки в виде водородных связей. Для описания изменения объема этой фазы вводят уравнение (6):

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

где  $V_f^{eq}$ , м<sup>3</sup> — равновесный объем фазы ВР в растворе;  $V_f^0$ , м<sup>3</sup> — объем фазы ВР в воде;  $p$ , л/моль — коэффициент, характеризующий влияние природы и концентрации растворенного соединения на количество водородных связей в полимерном геле.

Данная модель описывает те случаи, когда растворенное соединение не проникает в фазу сорбированной воды, поэтому количество соединения, проникшего в полимерный гель в процессе набухания можно выразить через уравнение (7):

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

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 концентрации и природы раствора. В работах [3–5] 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, при этом не проводя остальных экспериментов [3].

## 2. МЕТОД ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОМЕТРИИ. ОПИСАНИЕ ПРИБОРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Установка, на которой проводили эксперименты (рис.3), состоит из трёх основных составляющих: камеры, позволяющей получать изображение с реальным (не интерполированным) размером кадра 1280х960 пикселей с интервалом менее секунды, микроскопа и вычислительной системы (ПК).



Рис. 3: Прибор для изучения набухания ПГ методом оптической микрометрии (МОМ). 1 — видеокамера в светозащитном футляре, 2 — оптический микроскоп, 3 — источник света, 4 — ПК, снабженный необходимым пакетом программ

Метод оптической микрометрии [21] позволяет проводить измерения набухшего полимера непосредственно в растворе в любой момент времени. Так как вычисление объема удобнее всего проводить, используя частицы сферической формы, то для измерений отбирали круглые гранулы. Диаметр отобранных для измерений гранул, набухших в воде, составлял от 0.3 до 1.0 мм. Разрешающая способность прибора — 660 пикселей на 1 мм. В связи с этим минимальная погрешность определения диаметра — один пиксель, что составляет 0.15–0.5% диаметра гранулы. Соответственно, погрешность определения объема гранулы — 0.45–1.5%.

Измерения проводили следующим образом. На предметный столик микроскопа помещали ячейку с водой и набухшей в ней гранулой полимера, накрывали ячейку покровным стеклом, фотографировали гранулу и, с помощью графического редактора, вычисляли ее объем  $V_0$ .

Для изучения кинетики набухания полимера, гранулу переносили в ячейку с раствором известной концентрации и проводили съемку изменения объема камерой с частотой один кадр в секунду до установления равновесия. После чего, гранулы переносили в дистиллированную воду и аналогичным образом снимали кинетику набухания полимера в воде.

Для повышения скорости (по сравнению с ручным способом) обработки получаемых результатов было создано прикладное программное обеспечение, принимающее снимки гранул от программы-регистратора. Полученные фотографии обрабатывались в программе,

которая определяла границы гранул методом «Canny edge detection». Скорость обработки одной фотографии составляла от 0.5 до 3.0 с. При этом для расчета объема гранулы принимали, что третий, неопределяемый по фотографии диаметр равен полусумме двух других, измеряемых. После обработки всех фотографий программа выдает численные данные в текстовом формате по размерам гранул, включающие рассчитанный относительный объем  $V_i/V_0$ , за который принимается отношение текущего объема гранулы к объему гранулы в воде. Полученные данные позволяют построить зависимости относительного объема от времени эксперимента.

Данные зависимости относительного объема от времени загружались в программу, которая строила экспериментальную кривую и подбирала коэффициенты системы кинетических уравнений помощью градиентного и координатного методов.

Для каждой определенной изучаемой системы в программе задавались параметры полимера и раствора, а также время проведения эксперимента.

Вместе с найденными значениями кинетических коэффициентов ( $k_1, k_2, k_3$ ) программа выдает максимальное и среднеквадратичное отклонение теоретического описания кривой от эксперимента.

Описание считается удовлетворительным, если полученное максимальное отклонение теоретического описания кривой от эксперимента не превышает погрешности прибора при определении объема гранул.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведения кинетических экспериментов по набуханию ПВС в растворах электролитов, были определены значения кинетических коэффициентов, которые представлены в табл. I.

Определив значения кинетических коэффициентов в указанных растворах можно предсказать кинетику изменения объема гранулы ПВС вне зависимости от концентрации раствора или диаметра используемой гранулы. Примеры таких прогнозов представлены ниже на рис. 4, 5 для растворов хлорида магния и карбоната натрия.

Полученную информацию также можно использовать при анализе концентрации исследуемого раствора. Если поместить гранулу ПВС в анализируемый раствор неизвестной концентрации, то, имея данные о начальном участке кинетической кривой изменения объема гранулы, можно достаточно точно определять концентрацию используемого раствора.

Для систем, в которых кинетическая кривая изменения объема полимерной гранулы носит экстремальный характер, (что обычно проявляется в течение первых двух минут), для определения концентрации исследуемого раствора достаточно использовать интервал времени, немного превышающий время экстремума на кинетической кривой, т.е. около 2 мин. Такой характер

Таблица I: Кинетические коэффициенты набухания ПВС в растворах

Соединение	$K_1, 10^{-5} \text{ м/с} \cdot (\text{л/моль})^{1/3}$	$k_2, 10^{-2} \text{ с}^{-1}$	$K_3, (\text{л/моль})^{1/2}$	$p, \text{ л/моль}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	30.00	0.17	18.00	0.780
LiCl	1.60	0.25	5.00	-0.057
$\text{NH}_4\text{Cl}$	1.20	0.25	5.00	0.001
NaF	4.38	0.20	6.35	0.345
KCl	1.50	0.25	2.40	0.120
NaI	4.00	0.40	20.00	-0.200
$\text{MgCl}_2$	4.48	0.11	15.42	-0.192
$\text{CH}_3\text{COONa}$	0.88	0.40	1.94	0.102
$\text{NaHCO}_3$	6.34	0.11	6.05	0.210

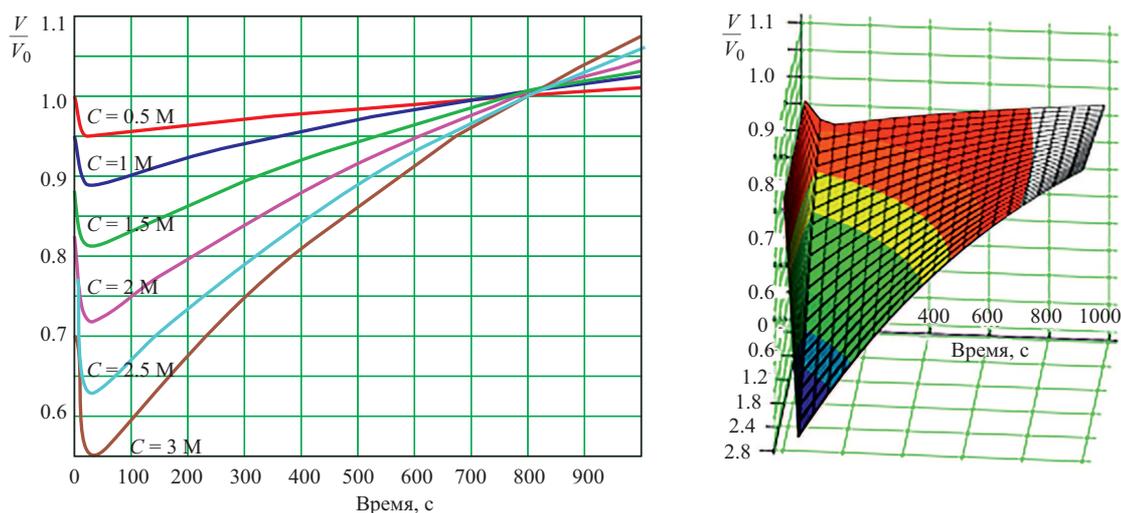


Рис. 4: Модельные кинетические зависимости изменения объема гранулы ПВС от времени в растворе  $\text{MgCl}_2$  различной концентрации

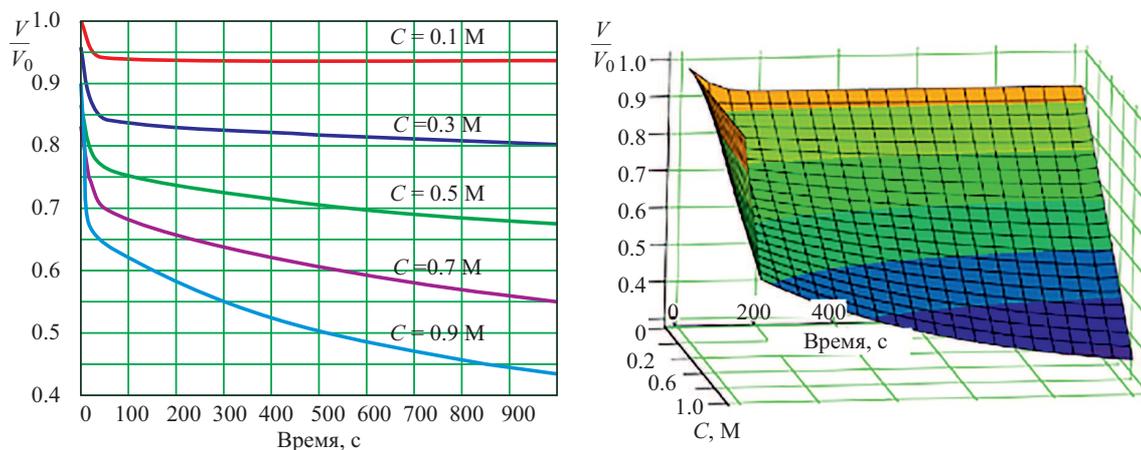


Рис. 5: Модельные кинетические зависимости изменения объема гранулы ПВС от времени в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  различной концентрации

изменения объема гранулы ПВС наблюдается, например, в растворах хлоридов лития и магния. В табл. II

показаны ошибки определения концентрации описываемым методом в 8 различных опытах в растворах хло-

Таблица II: Параметры определения концентрации раствора  $MgCl_2$  по двухминутной кинетической кривой изменения объема гранулы ПВС, перемещенной из воды в исследуемый раствор хлорида магния

№ опыта	№ гранулы	C, моль/л	Найденная C, моль/л	Отн. ошибка нахождения концентрации, %
1	1	$2.00 \pm 0.10$	1.95	-2.5
2	2	$2.00 \pm 0.10$	2.01	0.5
3	3	$2.00 \pm 0.10$	2.02	1.0
4	1	$1.45 \pm 0.07$	1.50	3.4
5	2	$1.45 \pm 0.07$	1.51	4.1
6	1	$1.00 \pm 0.05$	0.98	-2.0
7	1	$0.60 \pm 0.03$	0.61	1.7
8	1	$0.25 \pm 0.01$	0.25	0.0

Таблица III: Параметры определения концентрации раствора  $Na_2CO_3$  по начальному участку кинетической кривой изменения объема гранулы ПВС, перемещенной из воды в исследуемый раствор карбоната натрия

Исходная концентрация, моль/л	Найденная концентрация, моль/л	Отрезок времени, сек	Ошибка нахождения концентрации, %
0.75	0.74	0-120	-1.64
0.75	0.78	0-300	3.61
0.75	0.77	0-600	2.29
0.75	0.76	0-900	1.64
0.75	0.76	0-1200	1.64
0.75	0.76	0-1800	0.98
0.5	0.50	0-120	0.33
0.5	0.52	0-300	3.28
0.5	0.51	0-600	2.30
0.5	0.51	0-900	1.31
0.5	0.50	0-1200	0.33
0.5	0.50	0-1800	-0.66
0.25	0.25	0-120	0.33
0.25	0.27	0-300	8.20
0.25	0.27	0-600	6.23
0.25	0.27	0-900	6.23
0.25	0.26	0-1200	4.26
0.25	0.26	0-1800	2.30
0.14	0.11	0-120	-22.71
0.14	0.12	0-300	-12.18
0.14	0.13	0-600	-5.15
0.14	0.14	0-900	-1.64
0.14	0.14	0-1200	-1.64
0.14	0.14	0-1800	-1.64

рида магния. Относительная ошибка определения концентрации не превышает 5%.

Для систем, в которых кинетическая кривая изменения объема полимерной гранулы идет монотонно, без экстремумов, метод показывает несколько худшие результаты. Примером такой системы является гель ПВС в растворе карбоната натрия. Модельные кинетические

кривые изменения объема гранулы ПВС от времени в растворе  $Na_2CO_3$  различной концентрации приведены на рис. 5.

Для получения достаточно надежных результатов в определении концентрации исследуемого раствора нужно использовать больший диапазон по времени. В табл. III показаны результаты определения концен-

трации по начальному участку кинетической кривой различной длительности. Как можно видеть, для определения концентрации с относительной ошибкой 5% достаточно использовать экспериментальные данные в течение 10–15 мин.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении работы была продемонстрирована возможность использования для анализа растворов данных о кинетике набухания полимерного геля с одновременным сокращением времени, необходимого для анализа. Была разработана методика определения концентрации растворенных веществ, основанная на гетерофазной физико-математической кинетической модели набухания полимерных гелей. Методика прошла экспериментальную проверку. Была исследована кинетика набухания шитого поливинилового спирта в водных растворах:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и  $\text{NaHCO}_3$ . Было подтверждено, что гетерофазная физико-математическая кинетическая модель с высокой точностью описывает кинетику набухания геля ПВС в исследованных растворах и позволяет определять концентрации этих растворов.

Исключение составили растворы  $\text{NaI}$ . Установлено, что в растворах  $\text{NaI}$  на процесс кинетики набухания накладывается процесс селективной сорбции иодид-иона поливиниловым спиртом, что искажает форму кинетической кривой.

Обнаружено, что чувствительность метода снижается при уменьшении концентрации исследуемых растворов. Это объясняется изменением количества воды, сорбированной полярными группами полимера, в зависимости от величины активности воды в растворе. На основании результатов исследования составлены массивы данных, описывающих кинетику набухания ПВС в растворах исследованных соединений. Они помещены в базу данных прибора и представляют собой градуировочные поверхности, служащие для определения концентрации анализируемого раствора. Показано, как учет временного режима измерений влияет на точность анализа. Данный метод можно применять для определения концентраций электролитов в растворах, природных и технических рассолах без применения сложного и дорогостоящего оборудования. Дальнейшая апробация метода позволит создать массивы данных, используя которые возможно применение гелей ПВС в качестве аналитических датчиков широкого действия.

- [1] *Роговина Л. З., Васильев В. Г., Браудо Е. Е.* Высокомолек. соединения. 2008. **50**, № 7. С. 1397.
- [2] *Ферапонтов Н. Б., Токмачев М. Г., Гагарин А. Н.* Журнал физической химии. 2009. **83**, № 8. С. 1487.
- [3] *Tokmachev M. G., Ferapontov N. B., Gagarin A. N.* J. of Math. Chem. 2017. **55**, N 1. P. 142.
- [4] *Гагарин А. Н., Ферапонтов Н. Б., Токмачев М. Г.* Коллоидный журнал. 2017. **79**, № 6. С. 705.
- [5] *Токмачев М. Г., Ферапонтов Н. Б., Агапов И. О., Тробов Х. Т.* Коллоидный журнал. 2018. **80**, № 1. С. 96.
- [6] *Ferapontov N. B., Gorshkov V. I., Parbuzina L. R., TrobovĖN. T.* et al. Reactive and functional polymers. 1999. **41**. P. 213.
- [7] *Корыта И.* Ионы, электроны, мембраны. М.: Мир, 1983.
- [8] *Кожитов Л. В., Козлов В. В., Костишин В. Г., Марченко А. Т., Муратов Д. В., Нуриев А. В.* Материалы V Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2010)», 2010. г. Воронеж.
- [9] *Помогайло А. Д.* Рос. хим. журн. 2002. **46**, № 5, С. 64.
- [10] *Мэттьюз Ф., Ролингс Р.* Композитные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004. С. 5.
- [11] *Кравченко Т. А., Полянский Л. Н., Калинин А. И., Конев Д. В.* Нанокompозиты металл-ионообменник. М.: Наука, 2009.
- [12] *Лебедева М. В.* «Получение и физико-химические характеристики биметаллических полимерных нанокомпозитов» дисс... канд. хим. наук. — М., МГУТХТ им. М. В. Ломоносова, 2015.
- [13] *Кудухова И. Г., Рудаков О. Б., Рудакова Л. В., Ферапонтов Н. Б.* Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. **10**, № 4. С. 589.
- [14] *Кудухова И. Г., Рудакова Л. В., Никитина С. Ю., Рудаков О. Б.* Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. 2011. № 3-4. С. 117.
- [15] *Амерханова Ш. К., Шляпов Р. М., Уали А. С.* Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. **12**, № 6. С. 875.
- [16] *Zhao Y., Chen W., Yang Y., Yang X., Xu H.* Colloid. Polym. Sci. 2007. **285**. P. 1395.
- [17] *Patachia S., Valente A. J. M., Baciu C.* European Polymer Journal. 2007. **43**. P. 460.
- [18] *Ферапонтов Н. Б., Токмачев М. Г., Гагарин А. Н., Герасимчук В. В., Пушкарева И. В.* Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. **14**, № 5. С. 795.
- [19] *Шелковникова Л. А., Сарвин В. А., Ферапонтов Н. Б.* Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. **4**, № 5. С. 660.
- [20] *Ferapontov N. B., Tokmachev M. G., Gagarin A. N.* Reactive and Functional Polymers. 2013. **73**. P. 1137.
- [21] *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.

## Simulation of the swelling kinetics of hydrophilic polymer gels

**M. G. Tokmachev<sup>1,a</sup>, N. B. Ferapontov<sup>2,b</sup>, Kh. T. Trobov<sup>3,c</sup>, O. T. Gavlina<sup>2,d</sup>**

<sup>1</sup>*Department of Mathematics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia*

<sup>2</sup>*Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia*

<sup>3</sup>*Samarkand State University, Faculty of Chemistry. Samarkand, 140104, Uzbekistan E-mail: <sup>a</sup>miket@mail.ru, <sup>b</sup>n.ferapontov@phys.chem.msu.ru, <sup>c</sup>trobov.xamza@mail.ru, <sup>d</sup>ogavlina@mail.ru*

A new physical and mathematical model describing the kinetics of changes in the volume of a polymer gel granule with a change in the concentration of the external solution is considered in the paper. The model takes into account the effect of the following factors: the granule size, the change in the amount of water in the gel that occurs when the chemical potential of the components (mainly water) inside and outside the granule differ each other, the diffusion of the solute in the granule and the relaxation of the polymer matrix to the equilibrium state under the influence of elastic forces. A feature of the model is to take into account the influence of the near-surface layer forming as a result of a change in the volume of the granule, which significantly affects the kinetics of the process under study. The possibility of the model application to reduce the time of analysis of the concentration of solutes by optical micrometry has been demonstrated.

PACS: 82.35.-x.

*Keywords:* polymer gel, mathematical modeling, kinetics, determination of concentration.

*Received 21 June 2018.*

### Сведения об авторах

1. Токмачёв Михаил Геннадьевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; email: miket@mail.ru.
  2. Ферাপонтов Николай Борисович — доктор хим. наук, вед. науч. сотрудник; тел. (495) 939-40-19, e-mail: n.ferapontov@phys.chem.msu.ru.
  3. Тробов Хамза Турсунович — канд. хим. наук, доцент; e-mail: trobov.xamza@mail.ru.
  4. Гавлина Ольга Тихоновна — канд. хим. наук, науч. сотрудник; тел. (495) 939-40-19, e-mail: ogavlina@mail.ru.
-