

УДК 541.64:532.73:536.7

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФАЗОВЫХ ПОРТРЕТОВ К АНАЛИЗУ КИНЕТИКИ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ ГИДРОГЕЛЬ+МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ РАСТВОР<sup>1</sup>

© 2004 г. И. Э. Сулейменов\*, Т. В. Будтова\*\*, С. А. Адильбеков\*,  
И. Ю. Переладов\*, Е. А. Бектуров\*\*\*

\* Казахско-Американский университет  
480017 Алматы, ул. Сатпаева, 18а

\*\* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\*\* Институт химических наук им. А.Б. Бектурова  
480100 Алматы, ул. Уалиханова, 106

Поступила в редакцию 09.09.2003 г.

Принята в печать 12.04.2004 г.

Теоретически и экспериментально проанализирована кинетика перераспределения концентрации ионов металлов в системе полиэлектролитный гидрогель+многокомпонентный солевой раствор ( $\text{CuSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Вне зависимости от состава смеси набухание/сжатие гидрогеля и сорбция/десорбция ионов металлов определяется реакционной способностью ионов металлов: гидрогель адсорбирует ионы меди из раствора и коллапсирует, вытесняя ионы натрия (контр-ионы) в раствор. Присутствие ионов натрия в смеси приводит к уменьшению количества адсорбированных ионов меди и к замедлению процесса их адсорбции. Методом фазовых портретов получено феноменологическое уравнение, описывающее кинетику перераспределения концентраций ионов металлов в системе гидрогель+раствор на каждой из стадий набухания гидрогеля (исчезновение сухой фазы, набухание, коллапс). Для обработки экспериментальных данных применен метод частотной фильтрации, основанный на численной реализации аналога радиотехнического фильтра низких частот; показано, что увеличение периода фильтрации стирает разницу между стадиями набухания гидрогеля. Сопоставление фазовых портретов различных смесей показало, что рост доли любого из компонентов смеси приводит к сглаживанию разницы между стадиями набухания и существенно упрощает теоретическое описание кинетики процессов.

### ВВЕДЕНИЕ

На протяжении нескольких десятилетий не прекращаются попытки разработать метод анализа поведения нелинейных систем, который обладал бы той же степенью общности [1], которую имеет, например, аппарат преобразований Фурье по отношению к линейным системам. Как одну из таких попыток можно рассматривать теорию качественного анализа систем частных уравнений в обыкновенных производных [2]. Идея, которая лежит в основе указанных подходов, состоит в

том, что при превышении системой некоего критического уровня “сложности” ее детальное описание становится излишним. В этом случае естественно ожидать, что поведение “сложных” систем будет иметь определенные общие черты; соответственно сходным может оказаться и подход к математическому описанию таких систем.

Применение идей теории сложных систем может принести важные для практики результаты. В данном случае речь идет о кинетических закономерностях набухания/сжатия полимерных гидрогелей в средах различного состава и термодинамического качества, и адсорбции/десорбции гелями высоко- и низкомолекулярных веществ. Недавно был предложен ряд очистных и обогатительных технологий на основе гидрогелей [3, 4],

<sup>1</sup> Вклад в работу Т.В. Будтовой выполнен при финансовой поддержке Санкт-Петербургского регионального отделения Российской академии наук (проект 22, 2000 г.).

E-mail: budtova@hq.macro.ru, Tatiana.Budtova@ensmp.fr (Будтова Татьяна Владиленовна).

которые можно также использовать для осушки углеводородного топлива и других нефтепродуктов, в полевых установках дегазации и дезактивации [5, 6] и т.д. Кроме того, гидрогели являются перспективными носителями различных препаратов пролонгированного действия для использования в медицинской, косметической и пищевой промышленности. Очевидно, что во всех перечисленных случаях чрезвычайно важно понимать и правильно описывать кинетику процессов набухания/сжатия и сорбции/десорбции. Описание кинетики набухания гидрогелей представляет интерес также для разработки ряда биомиметических и биомодельных устройств [7, 8].

Теоретическое описание кинетики поведения гидрогелей представляет собой весьма сложную задачу в физической химии полимерных систем высших размерностей [9]. Последовательное теоретическое описание набухания геля из сухого состояния дано в настоящее время только для самых простых ситуаций (набухание геля в чистой воде или растворах 1 : 1 электролитов [10–14]). Разработана кинетическая теория сжатия гидрогеля из набухшего состояния в плохих растворителях, в которой учтены изменения константы диссоциации в процессе сжатия [15]. Вместе с тем, трудно ожидать, что в конкретных приложениях (это относится как к очистным технологиям или дезактивационным установкам, так и к биомодельным экспериментам) используемая среда все время будет оставаться однокомпонентной. Следует также отметить, что промышленно выпускаемые гидрогели представляют собой сухие гранулы, что удобно с точки зрения любых практических применений, и соответственно необходимо установление закономерностей процессов сорбции/десорбции и набухания/сжатия гидрогеля из сухого состояния.

Подход, основанный на принципах неравновесной термодинамики [10] или на диффузионной теории набухания гидрогелей [11], приводит к появлению чрезвычайно громоздких уравнений, решение которых может представить сложную задачу даже для современной вычислительной техники. В настоящей работе будет показано, что кинетика сорбции/десорбции ионов различных металлов гидрогелем в средах сложного состава может быть проанализирована значительно более простыми средствами, а именно, методом фазовых портретов. Этот метод был уже использо-

ван для описания колебательных процессов в полиамфолитных гидрогелях, а также для описания сжатия геля под воздействием электрического тока [9, 16]. Будет также показано, что динамика систем гидрогель+раствор в случае многокомпонентных растворов может быть описана более простыми уравнениями по сравнению с однокомпонентными.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Объекты исследования*

В работе изучали гидрогель производства ATOFINA (ElfAtochem) (Франция) на основе полиакрилата натрия/полиакриловой кислоты при мольном соотношении 0.75 : 0.25; сивающий агент N,N'-метиленбисакриламид<sup>2</sup>. В исходном состоянии гидрогель представляет собой агломераты сухих гранул размером 0.1–0.2 мм общим размером 1–2 мм. Степень набухания в дистиллированной воде составляла ~500 г/г.

В качестве модельных солей использовали химически чистые сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и сульфат меди  $\text{CuSO}_4$ . Исходные солевые растворы готовили весовым методом, растворы многокомпонентных солей – смешением исходных растворов по объему при различном соотношении  $\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{SO}_4$ , поддерживая суммарную концентрацию ионов металлов в смеси  $c_{\text{соли}}$  постоянной в каждой серии экспериментов. Концентрации контролировали и корректировали с помощью ионоселективных электродов, подключенных к прибору pH-метр/иономер “Анион 410”, используя полученную заранее калибровочную зависимость. Все концентрации рассчитывали в моль/литр на суммарный объем системы гидрогель+раствор.

### *Методы исследования*

К навеске сухого геля добавляли определенное количество раствора одно- или многокомпонентной соли; изменения концентрации ионов металлов во времени измеряли ионоселективными электродами с помощью прибора pH-метр/иономер “Анион 410”. Количество солевого раствора (смеси солей) выбирали таким образом, чтобы максимально набухший гидрогель занимал при-

<sup>2</sup> Авторы признательны компании ElfAtochem за предоставленные образцы.

мерно половину объема всей системы (0.05 г геля на 50 мл раствора). Такой выбор обусловлен следующими критериями. Во-первых, количество гидрогеля не должно быть пренебрежимо мало по отношению ко всей системе. (Иначе говоря, намеренно избегали случая бесконечного объема растворителя, когда заведомо невозможно учесть изменение концентрации ионов металлов в окружающем растворе.) Во-вторых, количество свободного раствора вне гидрогеля должно быть достаточным (не менее 15 мл) для проведения измерений ионоселективными электродами. Для гомогенизации взаимодействия набухающих гранул гидрогеля с солевым раствором дисперсию перемешивали с помощью магнитной мешалки со скоростью 100–150 об/мин.

После достижения равновесия измеряли степень набухания гидрогеля гравиметрическим методом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Равновесная степень набухания гидрогеля в многокомпонентных солевых растворах*

Чтобы иметь общее представление о поведении полиэлектролитного гидрогеля в смеси солевых растворов различной валентности, была изучена зависимость степени набухания геля  $Q$  (количество растворителя на грамм сухого полимера) от концентрации соли. Известно [17–19], что взаимодействие полиэлектролитного геля с ионами металлов, образующими не растворимое в воде соединение с полиакрилатом натрия/полиакриловой кислотой (например, с ионами меди), приводит к коллапсу геля. Следовательно, в смеси солевых растворов этот процесс должен доминировать над сжатием гидрогеля, обусловленным изменением осмотического давления одновалентных ионов (в данном случае, ионов натрия) в окружающем гидрогель растворе, связанным с подавлением полиэлектролитного набухания цепи. Рассматривая зависимости степени набухания от концентрации только одной соли, невозможно одновременно учесть все эффекты, поэтому при графическом представлении поведения смеси растворов поливалентных и одновалентных солей по оси абсцисс корректнее приводить значения концентрации ионов меди, а не ионов натрия.

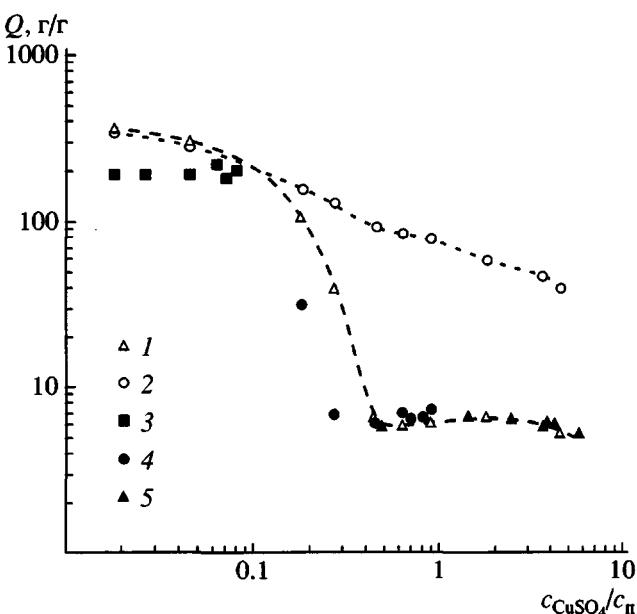
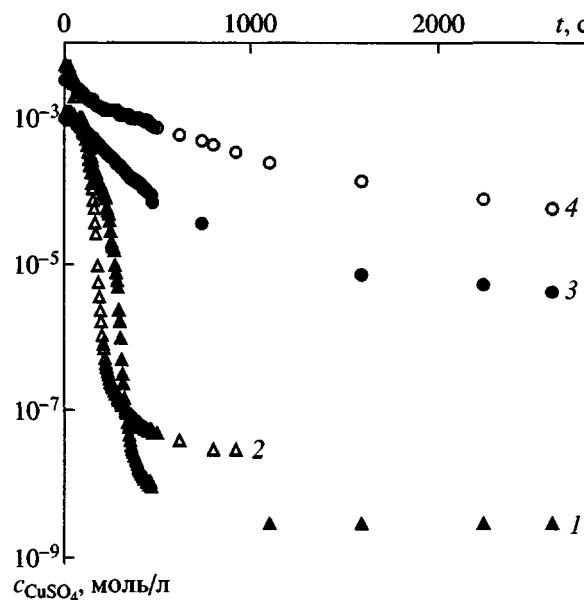


Рис. 1. Зависимость степени набухания гидрогеля  $Q$  от приведенной концентрации  $\text{CuSO}_4$  для однокомпонентных солевых растворов (экспериментальные точки соединены штриховыми линиями 1 и 2):  $\text{CuSO}_4$  (1) и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (2) (в этом случае по оси абсцисс отложена концентрация  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и для многокомпонентных солевых растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$  (3–5) с суммарной концентрацией соли  $10^{-3}$  (3),  $10^{-2}$  (4) и  $10^{-1}$  (5) моль/л.

Результаты приведены на рис. 1 для смесей  $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  с различной суммарной концентрацией соли  $c_{\text{соли}}$  в координатах степень набухания геля  $Q$  – приведенная концентрации ионов меди  $c_{\text{CuSO}_4}/c_n$ , где  $c_{\text{CuSO}_4}$  и  $c_n$  – концентрации сульфата меди и полимера. Кроме того, здесь же показаны зависимости степени набухания геля в исходных солевых однокомпонентных растворах – сульфате меди и сульфате натрия (кривые 1 и 2 соответственно). Для набухания в растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (кривая 2) по оси абсцисс отложены приведенные концентрации ионов натрия. Видно, что наличие ионов меди действительно определяет набухание гидрогеля в смеси солевых растворов: кривые набухания в смеси солей повторяют кривую набухания в растворе чистого сульфата меди, при этом значения степени набухания в смеси солей меньше значений в  $\text{CuSO}_4$  в связи с неучтенным влиянием второго компонента – сульфата натрия.

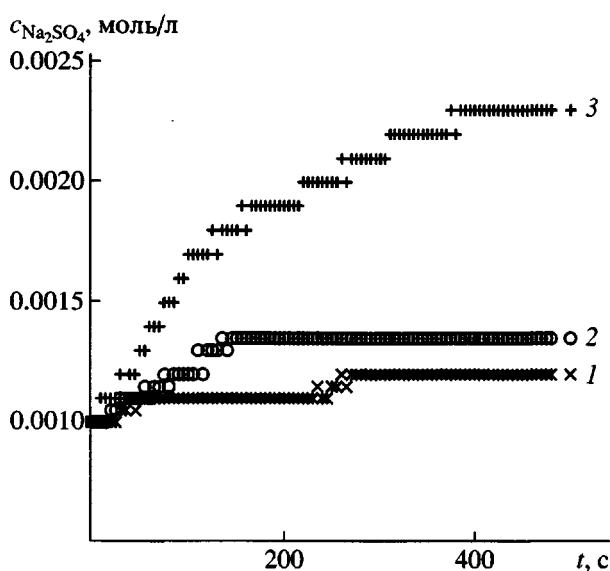


**Рис. 2.** Кинетика падения концентрации ионов меди в растворе в системе гидрогель+ $\text{CuSO}_4$  (1, 2) и гидрогель+ $\text{CuSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$  (3, 4):  $c_{\text{соли}} = 1.2 \times 10^{-3}$  (1),  $5 \times 10^{-3}$  (2) и  $10^{-2}$  моль/л (3, 4);  $\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 4 : 1$  (3) и  $\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$  (4).

#### Кинетика сорбции/десорбции ионов металлов гидрогелем: эксперимент

На рис. 2 и 3 приведены примеры кинетических кривых изменения концентрации ионов меди  $c_{\text{CuSO}_4}$  и натрия  $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$  в растворе над гидрогелем в результате сорбции/десорбции ионов металлов. Вне зависимости от состава смеси, гидрогель адсорбирует ионы меди из раствора (концентрация ионов в растворе падает, рис. 2), а концентрация ионов натрия в окружающем растворе, напротив, увеличивается (рис. 3). Такое перераспределение концентраций ионов металлов было ранее описано и интерпретировано для равновесных систем гидрогель+однокомпонентный солевой раствор [18]. В многокомпонентных смесях этот эффект проявляется по-разному в зависимости от реакционной способности ионов и количественного соотношения между концентрациями компонентов.

Присутствие ионов натрия в системе гидрогель+ $\text{CuSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$  приводит к замедлению адсорбции ионов меди гидрогелем и к уменьшению количества адсорбированного металла (рис. 2, кривые 3 и 4). Это явление можно качественно объяснить с точки зрения электростатических эффектов: ионы натрия экранируют отрицательно заряженные карбоксильные группы, и в ре-



**Рис. 3.** Кинетика увеличения концентрации ионов натрия в растворе в системе гидрогель+ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1) и гидрогель+ $\text{CuSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$  (2, 3):  $c_{\text{соли}} = 10^{-3}$  (1),  $5 \times 10^{-3}$  (2) и  $10^{-2}$  моль/л (3);  $\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 4 : 1$  (2) и  $9 : 1$  (3).

зультате уменьшается скорость реакции ионного обмена по сравнению с однокомпонентным раствором (аналогичный эффект известен для классических ионообменных смол [20]).

Для ионов натрия наблюдается противоположная картина: присутствие ионов меди в солевой смеси приводит к коллапсу гидрогеля, вследствие чего контр-ионы (натрий) быстрее вытесняются в окружающий раствор (рис. 3). Чем больше  $c_{\text{CuSO}_4}$  в смеси, тем более выражен коллапс и тем выше концентрация ионов натрия в растворе над гидрогелем (рис. 3, кривые 2 и 3).

Приведенные соображения дают только упрощенную качественную картину динамики поведения гидрогеля в солевых растворах. Известно [19], что набухание полиэлектролитного геля из сухого состояния происходит в несколько стадий, причем количество стадий зависит от характера взаимодействия вещества сетки с ионами металлов (протекает или нет химическая реакция с образованием не растворимого в воде соединения полиакрилат-ион металла), а также и от соотношения концентраций соль : полимер в системе (таблица). Теоретический анализ с помощью метода фазовых портретов [9, 16, 21] позволяет про-

Количество стадий набухания полиэлектролитного геля в солях различной реакционной способности и способы их описания

	$c_{\text{соли}}/c_{\text{п}} < 100$ (практически аналогично набуханию в воде)	$c_{\text{соли}}/c_{\text{п}} > 100$	$c_{\text{соли}}/c_{\text{п}} < 100$	$c_{\text{соли}}/c_{\text{п}} > 100$
	нереакционноспособные ионы		реакционноспособные ионы	
Детальное описание	2 стадии  1. Исчезновение сухой фазы (набухание)  2. Дополнительное набухание, связанное с заряженностью геля	1 стадия  Слабое набухание	3 стадии  1. Исчезновение сухой фазы (набухание)  2. Формирование не растворимого в воде соединения на поверхности гидрогеля  3. Коллапс	2 стадии  1. Чрезвычайно слабое набухание, возможно с неполным исчезновением сухой фазы  2. Формирование не растворимого в воде соединения на поверхности гидрогеля
Грубое описание	1 стадия  Набухание	1 стадия  Слабое набухание	1. Набухание  2. Коллапс	1 стадия  Чрезвычайно слабое набухание

следить, как наличие более чем одной стадии отражается на кинетике сорбции/десорбции ионов металлов. Кроме того, с помощью этого метода можно выяснить, в каких случаях нет необходимости детально учитывать все стадии набухания при сохранении корректности (в пределах погрешности) описания кинетики перераспределения концентрации ионов металлов.

#### *Кинетика сорбции/десорбции ионов металлов гидрогелем: использование метода фазовых портретов и сравнение с экспериментом*

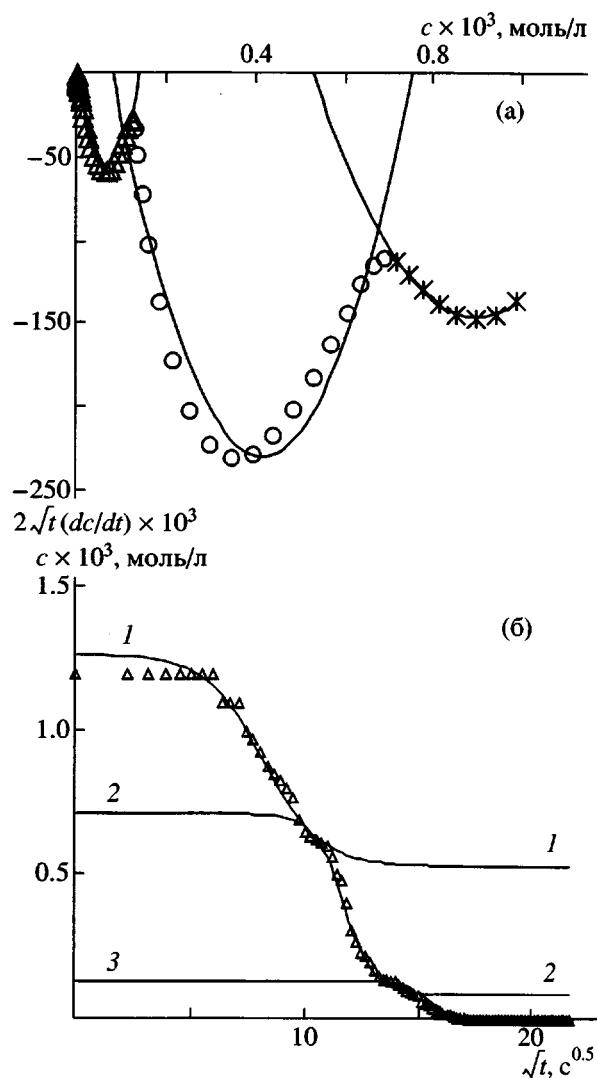
Использование фазовых портретов для описания динамики набухания гидрогеля допускает простую интерпретацию. Можно, например, рассматривать эффективную материальную точку, жестко связанную с поверхностью набухающего гидрогеля и говорить о фазовом портрете движения указанной точки в системе с трением. При построении фазового портрета по оси абсцисс откладывается исследуемая величина, а по оси ординат – ее производная. (По аналогии с переменными обобщенная координата–обобщенный импульс в теоретической механике.) Однако в работе [11] было показано, что набухание гидрогеля (по крайней мере на первой стадии, когда сохраняется “сухое” ядро) представляет собой диффузионно-контролируемый процесс, поэтому

в качестве текущей переменной в задаче о кинетике перераспределения концентрации соли  $\frac{dc}{dt} = F_0(c)$  предпочтительно использовать не время  $t$ , а корень квадратный из времени  $\sqrt{t}$ . Аналог фазового портрета с текущей переменной  $\sqrt{t}$  удобно строить, используя равенство

$$\frac{dc}{d\sqrt{t}} = 2\sqrt{t} \frac{dc}{dt} = F(c) \quad (1)$$

Проанализируем фазовые портреты кривых кинетики перераспределения концентраций ионов металлов в системе гидрогель+одно- и многокомпонентный раствор.

Необходимо отметить, что экспериментальные кривые, приведенные на рис. 2 и 3, характеризуются разбросом данных, возникающих при непрерывных экспериментальных измерениях. Этот “шум”, проявляющийся в том числе в скачках от одного значения концентрации к другому (шум дискретизации), желательно подавить, т.е. применить ту или иную фильтрационную процедуру. Такие процедуры широко используются для выделения различных спектральных компонент колебательных (реже – релаксационных) процессов. В рассматриваемом случае наиболее удобно



**Рис. 4. а – Фазовый портрет кинетической кривой (исходные данные – кривая 1 на рис. 2) падения концентрации ионов меди в растворе в системе гидрогель+ $\text{CuSO}_4$ ,  $c_{\text{соли}} = 1.2 \times 10^{-3}$  моль/л,  $T_1 = 66$  с; б – сравнение расчетных кинетических кривых, соответствующих каждой из стадий набухания гидрогеля (сплошные линии 1–3) с экспериментальными данными (точки).**

применять полосовой фильтр, который удаляет из спектра все гармоники с частотами выше заданной; процедура численного применения этого фильтра описана, например, в работе [22]. С одной стороны, подавление высокочастотных составляющих отвечает исключению неконтролируемых кратковременных выбросов или скачков, имеющихся в рассматриваемых данных; с другой стороны, как будет показано ниже, подбирая пороговый период фильтрации, можно варьировать степень детализации в описании стадий набуха-

ния гидрогеля (т.е. варьируя характеристики фильтра можно переходить от детального описания процесса сорбции/десорбции к более грубому).

На рис. 4а представлен фазовый портрет кинетической кривой, отвечающей перераспределению концентрации ионов меди системе гидрогель+ $\text{CuSO}_4$  с  $c_{\text{соли}} = 1.2 \times 10^{-3}$  моль/л (исходные экспериментальные данные представлены на рис. 2, кривая 1) после фильтрации с периодом  $T_1 = 66$  с. Период был выбран из следующих компромиссных соображений. С одной стороны, период необходимо увеличивать до тех пор, пока не будет подавлен “шум”, т.е. пока не исчезнут резкие скачки и всплески измеренных значений концентрации. С другой стороны, увеличение периода, как будет показано ниже, может привести к изменению регистрируемого количества стадий набухания гидрогеля. Иначе говоря, рост порогового периода фильтрации приводит к уменьшению разрешающей способности метода фазовых портретов по отношению к числу регистрируемых стадий, подобно тому, как увеличение ширины щели спектрального прибора ведет к уменьшению его спектральной разрешающей способности. Производную  $dc/dt$  рассчитывали по формуле

$$\frac{dc}{dt} \approx \frac{1}{\Delta t} (2c_{i+2} + c_{i+1} - c_{i-1} - 2c_{i-2})$$

Видно, что полученная зависимость (численно проинтегрированные отфильтрованные экспериментальные данные, рис. 4а) носит немонотонный характер. Участки кривых между максимумами допускают параболическую аппроксимацию. Пример такой аппроксимации сплайнами второго порядка представлен сплошной линией. Три параболы соответствуют трем различным стадиям набухания гидрогеля в слабоконцентрированном растворе сульфата меди ( $c_{\text{CuSO}_4}/c_{\text{n}} \approx 0.1$ , таблица). Аналогичные результаты были получены для однокомпонентных растворов  $\text{CuSO}_4$  других концентраций.

Любой фазовый портрет, в том числе и представленный на рис. 4а, можно трактовать как полученное экспериментально дифференциальное уравнение первого порядка, описывающее рассматриваемый процесс. Тот факт, что отдельные стадии набухания гидрогеля в растворе можно аппроксимировать простой (параболической) зависимостью, имеет фундаментальное значение и на-

ходится в соответствии с результатами работы [21], в которой было показано, что при превышении определенного уровня сложности системы она вновь начинает описываться сравнительно простыми закономерностями. При этом для явного отыскания указанных закономерностей не обязательно прибегать к построению моделей, детально учитывая физико-химические процессы, протекающие в системе.

Чтобы показать, как этот вывод может быть применен к рассматриваемой системе, обобщим полученный результат (рис. 4а) на системы гидрогель+многокомпонентный раствор. А именно, получим теоретическую зависимость  $c(t)$  и рассмотрим, как период фильтрации влияет на точность описания экспериментальных данных с помощью фазовых портретов.

С учетом соотношения (1) и предлагаемой параболической аппроксимации фазовый портрет в выбранных координатах можно представить зависимостью

$$\frac{dc}{d\sqrt{t}} = F(c) = ac^2 + bc + d \quad (2)$$

( $a, b$  и  $d$  – константы). Выражение (2) представляет собой уравнение Риккати для неизвестной функции  $c(t)$ .

Преобразуя бином, стоящий в правой части соотношения (2) к виду, явно содержащему корни, можно записать

$$\frac{dc}{d(\sqrt{t})} = a(c - c_1)(c - c_2), \quad (3)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  – корни алгебраического уравнения  $ac^2 + bc + d = 0$ , т.е.

$$c_1 = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ad}}{2a}, \quad c_2 = \frac{-b \mp \sqrt{b^2 - 4ad}}{2a} \quad (4)$$

Выражение (3) представляет собой уравнение с разделяющимися переменными, которое можно непосредственно проинтегрировать:

$$\int \frac{dc}{(c - c_1)(c - c_2)} + G = a\sqrt{t} \quad (5)$$

Здесь  $G$  – константа интегрирования, которую можно связать с граничным условием – значени-

ем концентрации в нулевой момент времени. Поскольку

$$\frac{1}{(c - c_1)(c - c_2)} = \frac{1}{c_1 - c_2} \left[ \frac{1}{(c - c_1)} - \frac{1}{(c - c_2)} \right],$$

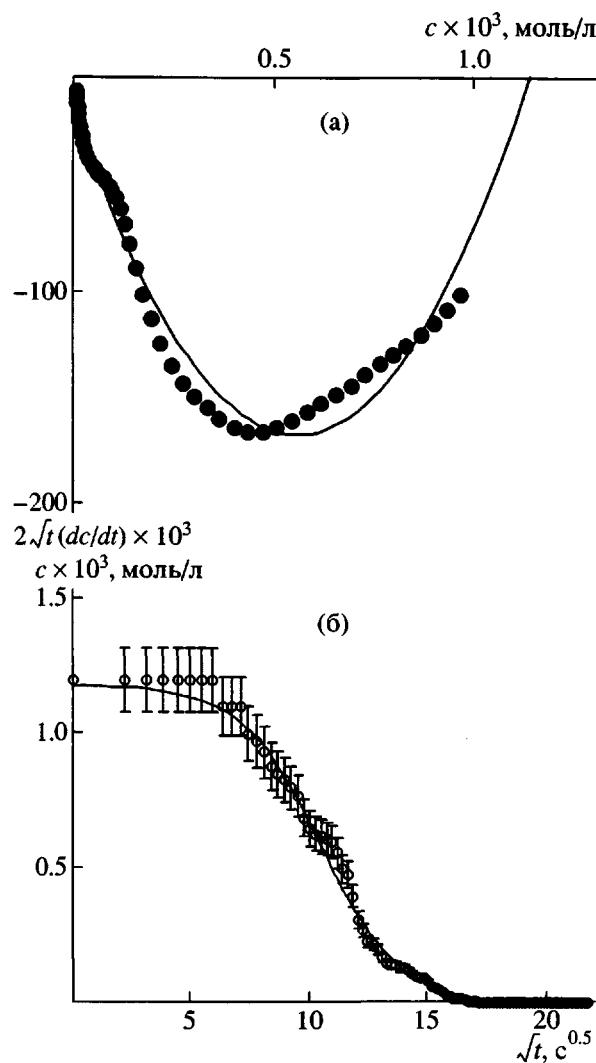
то интеграл (5) приводится к табличному виду. После несложных преобразований получаем, что частное решение уравнения (3), удовлетворяющее граничному условию  $c(t = 0) = c(0)$ , имеет вид

$$c(t) = \frac{c_2 \exp[(\sqrt{t} - \sqrt{t_p})/\tau] + c_1}{\exp[(\sqrt{t} - \sqrt{t_p})/\tau] + 1}, \quad (6)$$

$$\text{где } \tau = \frac{a}{(c_1 - c_2)}, \quad \exp[\sqrt{t_p}/\tau] = \frac{c(0) - c_2}{c_1 - c(0)}.$$

Полученное выражение (6) описывает кинетику изменения концентрации соли в растворе в системе гидрогель+раствор на каждой отдельной стадии набухания геля. При  $c_2 < c_1$  функция  $c(t)$  является убывающей, что соответствует адсорбции ионов металла гидрогелем; при  $c_2 > c_1$  функция  $c(t)$  – возрастающей (ионы металла концентрируются вне гидрогеля). Построение фазового портрета, отвечающего параболической зависимости первой производной от значения функции (2), позволяет найти значения констант  $a, b$  и  $d$  на основании экспериментальных данных. Выражая затем значения постоянных, фигурирующих в выражении (6), по формулам (4) и (5) можно отыскать теоретическую кривую, соответствующую фазовому портрету, полученному с временным разрешением, определяемым характеристиками фильтра.

На рис. 4б приведено сравнение экспериментальных данных по адсорбции меди гидрогелем в системе гидрогель+ $\text{CuSO}_4$  ( $c_{\text{соли}} = 1.2 \times 10^{-3}$  моль/л, исходные экспериментальные данные – рис. 2, кривая I) с рассчитанными по формуле (6) зависимостями  $c(t)$  для каждой из трех стадий набухания геля. На экспериментальной кривой рис. 4б отчетливо видны границы между различными стадиями набухания гидрогеля (см. данные таблицы для реакционноспособных ионов  $c_{\text{соли}}/c_p < 100$ ): через ~2 мин, что отвечает времени исчезновения сухой фазы, и через ~4 мин, что соответствует времени формирования не растворимого в воде соединения на поверхности гидрогеля. Аналогичные значения характерных времен были получены в экс-



**Рис. 5. а – Фазовый портрет кинетической кривой (исходные данные – кривая 1 на рис. 2) падения концентрации ионов меди в растворе в системе гидрогель+CuSO<sub>4</sub>,  $c_{\text{соли}} = 1.2 \times 10^{-3}$  моль/л,  $T_2 = 120$  с; б – сравнение расчетной кривой, соответствующей одной стадии набухания с  $T_2 = 120$  с (сплошная линия), с экспериментальными данными (точки).**

периментах по кинетике набухания тех же гелей в работе [19]. Видно, что теоретические кривые хорошо описывают участки экспериментальной кривой, отвечающие отдельным стадиям.

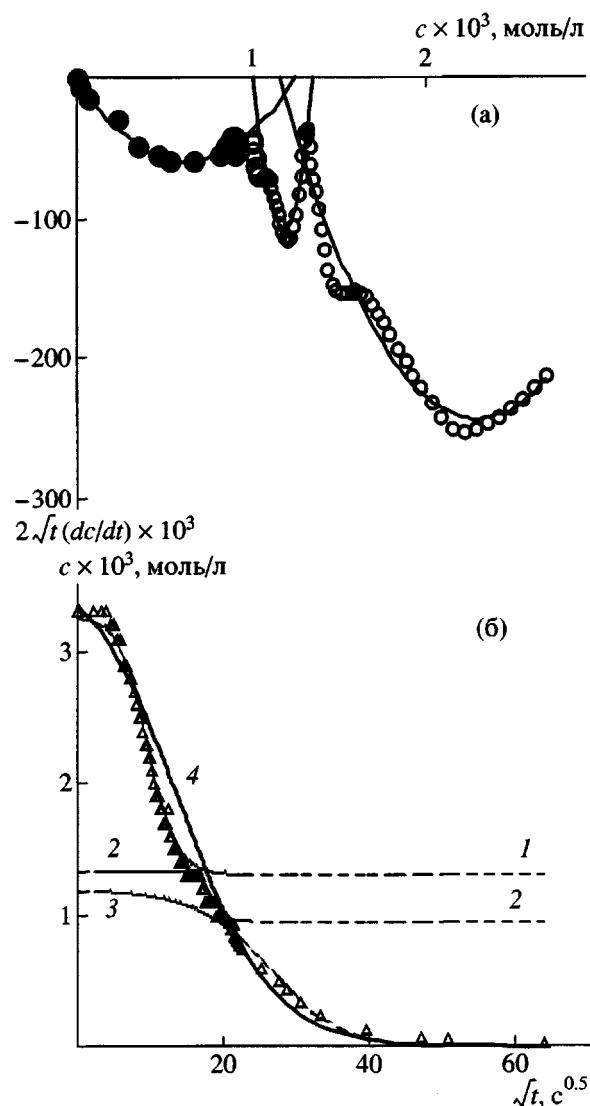
Теперь рассмотрим, как на эти кривые влияют характеристики частотного фильтра. На рис. 5а дан фазовый портрет кинетической кривой 1 с рис. 2, полученный с другим периодом фильтрации:  $T_2 = 120$  с. Фазовый портрет, рассчитанный с фильтром с более высоким значением периода, представляет собой одну параболу. На рис. 5б

приведено сравнение экспериментальных результатов с рассчитанной по формуле (6) кинетической кривой. Видно, что теоретическая зависимость позволяет описать экспериментальные данные с приемлемой точностью (в пределах 10%). Здесь следует подчеркнуть, что изменение (увеличение) периода фильтрации фактически “стирает” отдельные стадии, которые реально существуют при набухании полиэлектролитного гидрогеля в растворе сульфата меди [19]. Тем не менее, даже такое грубое описание по формуле (6) дает удовлетворительное согласие с экспериментом.

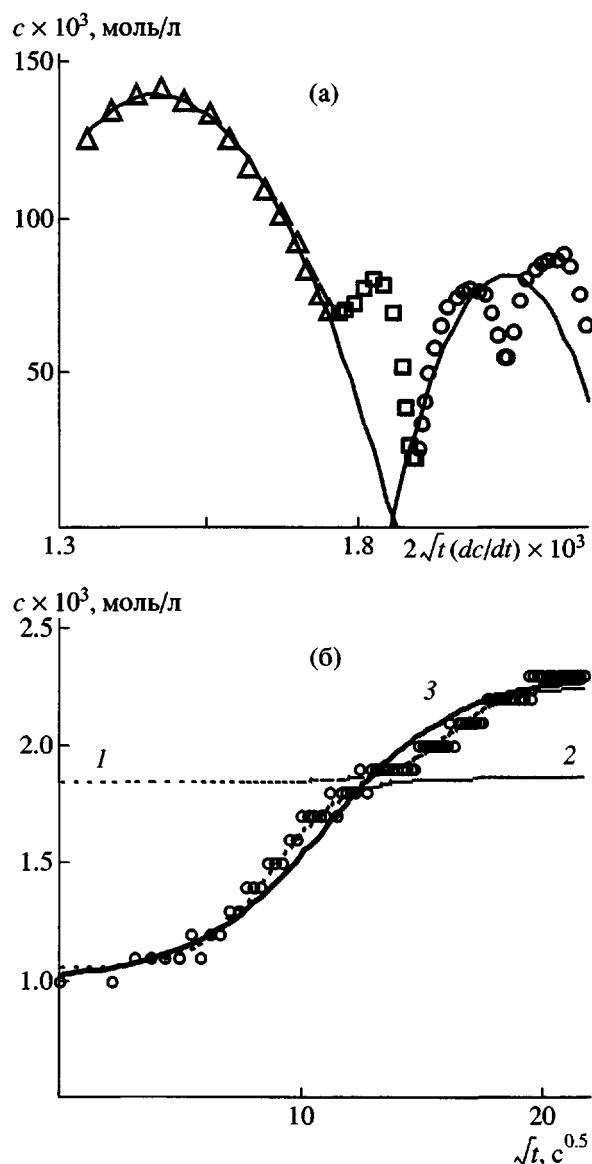
Рассмотрим кинетику адсорбции ионов меди в смеси солей Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+CuSO<sub>4</sub> (см., например, кривую 4 на рис. 2, отвечающую  $c_{\text{соли}} = 0.01$  моль/л и составу смеси CuSO<sub>4</sub>:Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1 : 1). Ее фазовый портрет (данные отфильтрованы с периодом  $T_1 = 95$ ) и сравнение с экспериментальными результатами приведены на рис. 6. Хотя фазовый портрет и предсказывает три стадии набухания, что соответствует рассматриваемому случаю, на экспериментальных данных стадии различимы гораздо хуже, чем в однокомпонентном растворе CuSO<sub>4</sub>. Кроме того, на рис. 6б приведена рассчитанная по формуле (6) кривая по данным, отфильтрованным с периодом  $T_2 = 150$  с (рис. 6, кривая 4), фазовый портрет которой представляет собой одну параболу. Видно, что как и в случае однокомпонентного раствора, увеличение периода приводит к стиранию разницы между стадиями и огрублению описания.

Аналогичные результаты были получены при анализе перераспределения концентрации меди в системах гидрогель+CuSO<sub>4</sub>+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> других составов. Следует отметить, что увеличение количества ионов натрия в смеси устранил различие между разными стадиями набухания, поскольку в целом наличие ионов натрия приводит к уменьшению стадий набухания по сравнению с чистой водой (таблица). Таким образом, пример перераспределения концентрации ионов меди как в однокомпонентном растворе, так и в смеси с сульфатом натрия показывает, что кинетика процесса достаточно хорошо описывается формулой (6) даже в грубом приближении, без учета различных стадий набухания гидрогеля.

На примере системы гидрогель+CuSO<sub>4</sub>+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $c_{\text{соли}} = 0.01$  моль/л,



**Рис. 6.** а – Фазовый портрет кинетической кривой (исходные данные – кривая 4 на рис. 2) падения концентрации ионов меди в растворе в системе гидрогель+ $\text{CuSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $c_{\text{соли}}=10^{-2}$  моль/л и  $\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$ ,  $T_1 = 95$  с; б – сравнение расчетных кривых, соответствующих трем стадиям набухания для системы гидрогель+ $\text{CuSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $c_{\text{соли}}=10^{-2}$  моль/л и  $\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$  (кривые 1–3), полученной при обработке данных с  $T_1 = 95$  с, кривая 4 соответствует одной стадии набухания, полученной при обработке данных с  $T_2 = 150$  с.



**Рис. 7.** а – Фазовый портрет кинетической кривой (исходные данные – кривая 3 на рис. 3) увеличения концентрации ионов натрия в растворе в системе гидрогель+ $\text{CuSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $c_{\text{соли}}=10^{-2}$  моль/л и  $\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 9 : 1$ ,  $T_1 = 70$  с; б – сравнение расчетных кинетических кривых, соответствующих каждой из стадий набухания гидрогеля (линии 1 и 2 – расчет с  $T_1 = 70$  с, линия 3 – расчет с  $T_2 = 130$  с), с экспериментальными данными (точки).

$\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 9 : 1$ ) покажем, что кинетику перераспределения концентрации ионов натрия в смеси также можно описывать используя метод фазовых портретов (формула (6)), поскольку определяющую роль в набухании и сорбции/десорбции ионов в такой смеси солей играют реакцион-

носпособные ионы меди. Фазовый портрет с периодом фильтрации  $T_1 = 70$  с (рис. 7а) аппроксимирован двумя параболами; соответствующие им кинетические кривые представлены на рис. 7б (кривые 1 и 2). Видно, что при таком периоде фильтрации различимы две стадии набуха-

ния геля (таблица: грубое приближение для реакционноспособных ионов  $c_{\text{соли}}/c_{\text{n}} \approx 1$ ) – набухание геля и формирование не растворимого в воде соединения на его поверхности через ~4 мин, что соответствует результатам, приведенным ранее по адсорбции ионов меди (рис. 4 и 5). Кроме того, на рис. 7б показана кинетическая кривая 3, рассчитанная с периодом фильтрации  $T_2 = 130$  с. Такой период фильтрации стирает разницу между стадиями, но при этом теоретическая кривая удовлетворительно согласуется с экспериментом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально и теоретически проанализирована кинетика перераспределения концентраций ионов металлов в системе полиэлектролитный гидрогель+одно- или многокомпонентный солевой раствор. Наличие ионов натрия в смеси  $\text{CuSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$  приводит к уменьшению количества адсорбированных ионов меди и к замедлению самого процесса адсорбции. Присутствие ионов меди в смеси способствует коллапсу гидрогеля и вытеснению катионов натрия (контр-ионов) в раствор.

Методом фазовых портретов экспериментально найдено и решено дифференциальное уравнение, описывающее кинетику перераспределения концентраций ионов металлов в системе гидрогель+солевой раствор. Использование метода фильтрации данных и сопоставление фазовых портретов для различных смесей показало, что существование различных стадий набухания в целом сравнительно слабо сказывается на точности описания кинетических зависимостей. Различные стадии набухания отчетливо видны на кинетических кривых перераспределения концентрации ионов меди в однокомпонентных растворах сульфата меди, поэтому такая система требует детального описания. Возрастание относительной доли ионов натрия (от 20% в смеси  $\text{CuSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) приводит к сглаживанию разницы между различными стадиями; кинетические кривые в этом случае могут быть описаны одним дифференциальным уравнением первого порядка. Аналогичным образом одним уравнением можно описать и кинетику перераспределения ионов натрия в смеси  $\text{CuSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Таким образом, система гидрогель+многокомпонентный раствор действительно представляет со-

бой систему, в которой повышение “сложности” позволяет перейти к теоретическому описанию более простыми средствами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nicolis G., Prigogine I. Exploring Complexity. An introduction. New York: W.H. Freeman and Company, 1980.
2. Бутенин Н.В., Неймарк Ю.И., Фуфаев Н.А. Введение в теорию нелинейных колебаний. М.: Наука, 1987.
3. Budtova T.V., Suleimenov I.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 57. № 13. P. 1653.
4. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я., Куранов А.Л., Сулейменов Э.Н. А. с. № 1790974 СССР, 1991.
5. Ертаев Б., Переладов И.Ю. // Вестн. Национальной академии наук и Министерства образования и науки Республики Казахстан. 2002. № 6. С. 54.
6. Сулейменов И.Э., Переладов И.Ю. // Вестн. Военной академии Вооруженных Сил Республики Казахстан. 2002. № 1. С. 32.
7. Osada Y., Gong J.P. // Prog. Polym. Sci. 1993. V. 18. P. 187.
8. Polymer Gels. Fundamentals and Biomedical Applications / Ed. by De Rossi D., Kajiwara K., Osada Y., Yamauchi A. New York: Plenum Press, 1991.
9. Бектуров Е.А., Сулейменов И.Э. Полимерные гидрогели. Алматы: Гылым, 1998.
10. Tomari T., Doi M. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 24. P. 8334.
11. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Бектуров Э.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1571.
12. Tanaka T., Fillmore D. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 3. P. 1214.
13. Tanaka T., Hocker L., Benedek G. // J. Chem. Phys. 1979. V. 59. № 9. P. 5151.
14. Komori T., Sakamoto R. // Coll. Polym. Sci. 1989. V. 267. № 2. P. 179.
15. Vasilevskaya V.V., Men'shikova L.V. // Polymer Gels and Networks. 1998. V. 6. № 6. P. 149.
16. Сигитов В.Б., Салина А.А., Кудайбергенов С.Е., Нуркеева З.С., Сулейменов И.Э., Шайхутдинов Е.М. // Докл. РАН. 1998. Т. 361. № 5. С. 654.

17. Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 2. P. 681.
18. Budtova T.V., Bel'nikovich N.G., Suleimenov I.E., Frenkel S.Ya. // *Polymer*. 1993. V. 34. № 24. P. 5154.
19. Budtova T., Navard P. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 25. P. 884.
20. Гельферих Ф. Иониты. М: Изд-во иностр. лит., 1962.
21. Сулейменов И.Э., Намвар Р.А., Бектуров Е.А. Теория простых динамических систем с точки зрения геометрических преобразований и описания кол-  
лапса гидрогелей в магнитном поле. Сб.: "Проблемы эволюции открытых систем". Алматы, Дайк-Пресс, 2002. Вып. 4. С. 119.
22. Аушев В.М., Сулейменов И.Э., Адильбеков С.А. // Изв. Национальной академии наук и Министерства образования и науки Республики Казахстан. Сер. физ.-мат. 2003. № 4. С. 59.
23. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Переладов И.Ю., Бектуров Е.А. // Вестн. Национальной академии наук и Министерства образования и науки Республики Казахстан. 2003. № 1. С. 32.

## Application of the Method of Phase Portraits to the Analysis of the Kinetics of Redistribution of Metal Ion Concentrations in the Polyelectrolyte Hydrogel–Multicomponent Solution System

**I. E. Suleimenov\*, T. V. Budtova\*\*, S. A. Adil'bekov\*,  
I. Yu. Pereladov\*, and E. A. Bekturov\*\*\***

\*Kazakh-American University,

ul. Satpaeva 18a, Almaty, 480017 Kazakhstan

\*\*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

\*\*\*Bekturov Institute of Chemical Sciences, Academy of Sciences of Kazakhstan,  
ul. Ualikhanova 106, Almaty, 480100 Kazakhstan

**Abstract**—The kinetics of redistribution of metal ion concentrations in the system based on a polyelectrolyte hydrogel and a multicomponent salt solution ( $\text{CuSO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) were experimentally examined and theoretically treated. Independently of the mixture composition, the hydrogel swelling–contraction behavior and the sorption–desorption of metal ions are determined by the reactivity of metal ions: the hydrogel sorbs copper ions from solution and collapses; as a result, sodium ions (counterions) are released to the solution. The presence of sodium ions in the mixture decreases the amount of absorbed copper ions and slows down their sorption rate. The method of phase portraits made it possible to obtain a phenomenological equation describing the kinetics of redistribution of metal ion concentrations in the hydrogel–solution system at each of hydrogel swelling step (disappearance of dry phase, swelling, collapse). Experimental data were treated using the frequency filtration technique, which is based on the numerical simulation of a low-pass filter used in radio engineering. With increasing the filtration period, the difference between various hydrogel swelling steps is shown to vanish. Comparison of the phase portraits of various mixtures shows that an increase in the amount of any component in the mixture waters down the differences between swelling steps and thus substantially simplifies the theoretical description of the process kinetics.