УДК 544.777

РАСТВОРЕНИЕ И НАБУХАНИЕ ПРИРОДНОГО ПОЛИМЕРА АГАР-АГАР В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Е. А. Анциферов[1], Е. В. Кудрявцева[2], А. А. Соболева[3]
Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

Исследована кинетика взаимодействия студня агар-агара с растворами электролитов. Определена степень набухания студня агар-агара от концентрации полимера и электролита. Для расчетов выбраны кинетические уравнения, получены кинетические зависимости и определён порядок реакций. Оценено влияние pH среды на степень набухания студня.
Ил. 3. Библиогр. 6 назв.
Ключевые слова: агар-агар; студни; степень набухания; электролит; кинетика набухания.

DISSOLUTION AND SWELLING OF AGAR-AGAR NATURAL POLYMER IN ELECTROLYTE SOLUTIONS

E. A. Antsiferov, E. V. Kudryavtseva, A. A. Soboleva,
National Research Irkutsk State Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074.

The authors studied the interaction kinetics of agar-agar jelly with electrolyte solutions. They determined the swelling degree of agar-agar jelly subject to the concentration of polymer and electrolyte. For calculations the authors chose kinetic equations, obtained kinetic dependencies and determined the order of reactions. They estimated the influence of pH on the degree of jelly swelling.
3 figures. 6 sources.
Key words: agar-agar; jellies; swelling degree; electrolyte; kinetics of swelling.

Агар-агар является природным полимером, который получают, как правило, из красных морских водорослей. По своей химической природе он представляет собой высокомолекулярное соединение, макромолекулы которого образованы из многих молекул полисахаридов, связанных между собой гликозидной связью. Помимо полисахаридов, которые составляют 70-80% его массы, природный агар содержит 10-20% воды, а также от 1,5 до 4% минеральных веществ. Характерной особенностью данного полимера, делающего его более предпочтительным по сравнения с другими природными полимерами, является образование им прочных (в механическом отношении) студней или пластичных гелей. Необходимо отметить, что агаровые студни обладают пластичностью, некоторой эластичностью, а также тиксотропными свойствами. Агар-агар обладает весьма развитой поверхностью, благодаря чему при его контакте с каким- либо водным раствором, как правило, обеспечивается сравнительно легкое проникновение в полимерный массив (как молекул растворителя, так и растворенного вещества) [1].

Растворы агар-агара широко применяют в пищевой промышленности, медицине, в микробиологии. В тоже время электрохимические исследования не обходятся без использования агаровых мостиков, это связано с достаточно хорошей способностью образовывать студни, насыщенные разными солями. При этом качество геля в зависимости от природы соли не ухудшается, а влияет лишь на время студнеобразования. В литературе имеется достаточное количество сведений о химической структуре агар-агара, физических свойствах агара и агарозы, о реологических свойствах геля . Но для применения геля в электрохимических исследованиях с практической точки зрения очень важно знать способность полимеров к набуханию в различных жидких и парообразных средах. Таким образом, целью работы являлось изучение кинетики процесса взаимодействия пластичного геля агар-агара с растворами электролитов.

Методика исследования. В качестве электролитов использовали растворы сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \times 18\ H_2O$ с концентрацией 1×10^{-5}; 1×10^{-3} ; 1×10^{-1}; 1М и воду. Для получения студней готовили растворы агар- агара с концентрацией 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5% (по массе).Температура эксперимента 20 $^{\circ}$С время выдержки образцов составляло 15; 30; 60; 120; 180; 240; 300; 360; 1440 мин. Из образовав-

[1]Анциферов Евгений Александрович, кандидат химических наук, доцент кафедры химии, тел.: (3952) 405178, e-mail: janac@mail.ru
Antsiferov Evgeny Alexandrovich, Candidate of Chemistry, associate professor of the chair of Chemistry, tel.: (3952) 405178, e-mail: janac@mail.ru
[2]Кудрявцева Елена Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии, тел.: (3952) 405178, e-mail: evkudria@list.ru
Kudryavtseva Elena Vladimirovna, Candidate of Chemistry, associate professor of the chair of Chemistry, tel.: (3952) 405178, e-mail: evkudria@list.ru
[3]Соболева Алёна Алексеевна, аспирант, тел.: (3952) 405178, e-mail: alensobo@yandex.ru
Soboleva Aleona Alexeevna, postgraduate student, tel.: (3952) 405178, e-mail: alensobo@yandex.ru

шихся студней вырезали образцы, одинаковые по толщине и диаметру, их помещали в растворы электролитов. Образцы взвешивали первоначально, а затем – через указанные интервалы времени.

Результаты эксперимента и их обсуждение. С точки зрения современной теории, набухание и растворение ВМС рассматривают как процесс смешения двух жидкостей: растворителя и ВМС.

Количественной характеристикой набухания полимера является степень набухания *α*. Она может быть определена весовым или объемным методом. В данном случае степень набухания определяли весовым методом, который заключается во взвешивании образца до и после набухания [3,4]. Степень набухания *α* выражается количеством поглощенной полимером жидкости, отнесенной к единице массы или объема полимера, и вычисляется по формуле

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где m_0 – навеска исходного полимера, m – навеска набухшего полимера.

В результате проведенных исследований получены данные по изменению массы агар-агара в электролитах, по этим данным рассчитана степень набухания α.

Степень набухания изменяется во времени. Зависимость $\alpha = f(t)$ обычно выражается кривой.

Приведенные кривые (рис.1) характеризуют неограниченное набухание, когда полимер растворяется в растворителе. В этом случае говорить о предельной степени набухания нельзя, хотя на кривых имеется максимум. Как видно из графиков для всех образцов студней наблюдается небольшое увеличение степени набухания, сопровождающееся контракцией системы, поскольку сольватация вначале идет по наиболее активным участкам, а затем молярная энергия взаимодействия молекул растворителя с полимером постепенно уменьшается, т.е. наблюдается первая стадия набухания. Далее скорость растворения становится равной скорости набухания, при этом *α* достигает некоторой величины, и некоторое время не изменяется. Затем скорость растворения начинает превышать скорость набухания, после чего полимер постепенно начинает растворяться, т.е. происходит вывод некоторого числа макромолекул в раствор НМС. В этом случае набухание является начальной стадией растворения, и масса образцов уменьшается. Подтверждают это и экспериментальные данные. Скорость набухания, после которой начинается растворение, должна быть достаточной для полной сольватации макромолекул и их отделения от остальной массы набухающего полимера. Таким образом, вокруг набухающего образца образуется слой раствора полимера. В результате диффузии макромолекулы равномерно распределяются по всему объему растворителя.

По мере уменьшения концентрации студня степень набухания уменьшается. Это связано с тем, что сравнительно большие промежутки между цепями молекул, пространственной сетки разбавленных студней позволяют молекулам растворителя диффундировать в студень как в чистый растворитель.

Неограниченное набухание характерно для большинства белков и полисахаридов (агар-агар, желатин), сольватированные макромолекулы которых легко и быстро могут переходить в раствор [2].

Наряду с определением степени набухания исследовали кинетику набухания и растворения студня. Известно, что набухание агар-агара является составной частью его растворения. Кривые, характеризующие изменение массы полимера, находящегося в растворе электролита, в течение времени имеют сложную

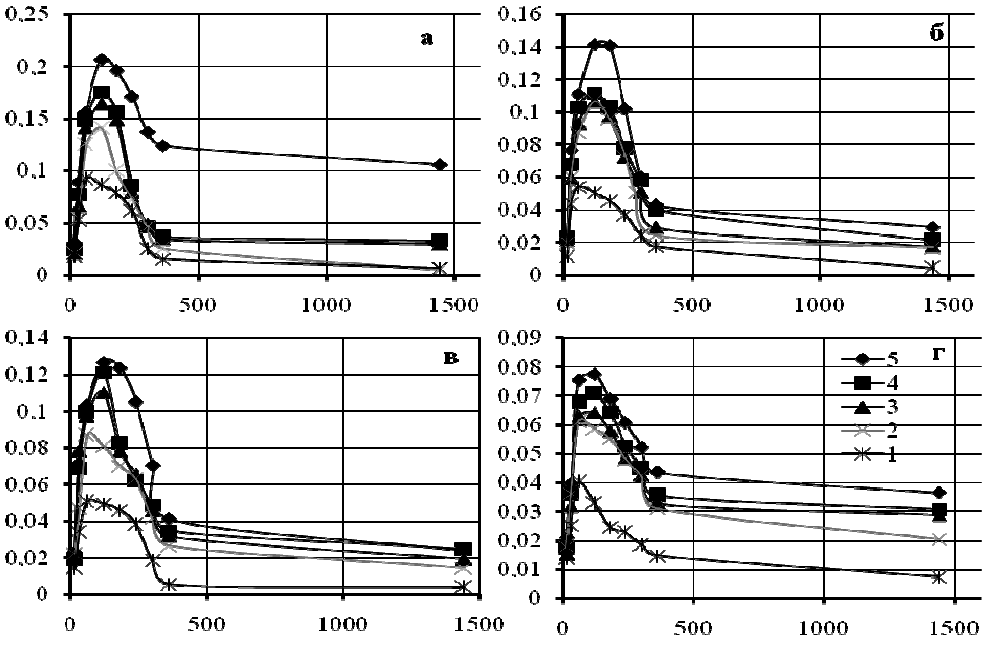


Рис. 1. Зависимость степени набухания агар-агара от концентрации сульфата алюминия. Концентрация агар-агара: 1 – 1,5 масс. %; 2 – 2 масс. %; 3 – 2,5 масс. %; 4 – 3 масс. %; 5 – 3,5 масс. %. Содержание сульфата алюминия в растворах: а – 1моль/л; б – 0,1 моль/л; в – 0,001 моль/л; г – 0,00001 моль/л

форму, так как проходят через максимум и удовлетворительно описываются уравнениями третьего порядка [6]. Для того, чтобы исследовать кинетику набухания и растворения полимера удобнее применить кусочную аппроксимацию, рассматривая оба процесса отдельно друг от друга.

Кинетику набухания и растворения агар-агара определяли интегрально-графическим методом, заключающимся в подборе координатных осей графика линейной зависимости. В качестве зависимой переменной использовали массу поглощенной полимером жидкости (Δm, г), а независимой переменной – время (τ, мин).

Подбор осей проводили следующим образом:

1. Полагали, что процесс набухания подчиняется уравнению скорости нулевого порядка $k = (\Delta m_0 - \Delta m_\tau)/\tau$. Преобразование этого уравнения приводит к уравнению прямой линии $\Delta m_\tau = \Delta m_0 - k\tau$, ($\Delta m_\tau$ – ось ординат, а τ – ось абсцисс). Если экспериментальные данные в полученных осях имеют линейную зависимость, то кажущийся порядок изучаемых процессов будет нулевым (n = 0). В противном случае порядок необходимо повышать.

2. В случае нелинейности зависимости в осях (Δm – τ) использовали уравнение скорости первого порядка $k = \frac{1}{\tau} \cdot ln \frac{\Delta m_0}{\Delta m_\tau}$, линейная форма которого

$$ln\Delta m_\tau = ln\Delta m_0 - k\tau . \quad (1)$$

Здесь ось ординат $ln\Delta m_\tau$, а ось абсцисс по-прежнему τ. В случае линейной зависимости экспериментальных данных кажущийся порядок процессов набухания и растворения будет первым (n = 1).

3. В обоих случаях тангенс угла наклона прямой линии к оси абсцисс равен константе скорости. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, характеризует максимальную массу жидкости, поглощенной агар-агаром.

Дальнейший подбор осей показал, наиболее предпочтительно использовать оси $ln\Delta m_\tau = f(t)$, что соответствует уравнению прямой (1). Причем, чем меньше концентрация студня, тем хуже апроксимируется прямой эта зависимость. Аналогично определяли кинетику растворения студня.

Из графиков (рис. 2) видно, что нисходящие кривые имеют нелинейную форму. Поэтому для подбора осей использовали те же уравнения нулевого и первого порядка.

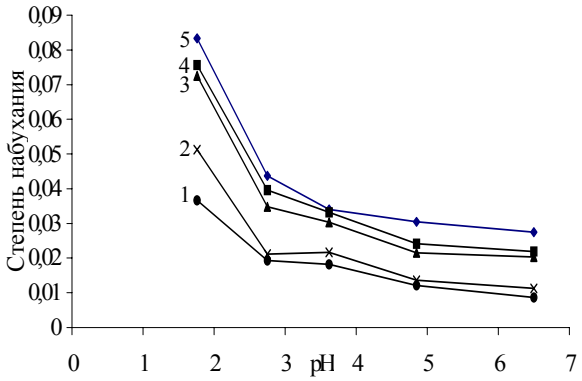


Рис. 2. Кинетика набухания агар-агара в растворах $Al_2(SO_4)_3$ концентрации 1 моль/л. Концентрация агар-агара: 1 – 3,5 масс. %; 2 – 3 масс. %; 3 – 2,5 масс. %; 4 – 2 масс. %; 5 – 1,5 масс. %

В ходе исследования было рассмотрено влияние pH раствора на степень набухания (рис. 3). Раствор сульфата алюминия подвержен гидролизу, соответственно pH растворов в зависимости от концентрации соли изменяется. Полученные зависимости степени набухания от pH показывают, что в кислой среде исследуемые образцы геля больше всего поглощают раствор. Из литературных источников известно, что почти все кислоты обуславливают максимум набухания при pH = 3,2, так что влияние анионов сказывается мало, но в солях их влияние преобладает. В тоже время действие катионов незначительно по сравнению с действием анионов.

Обобщая вышеизложенное, можно сделать следующие выводы:

1. Анализ изменения степени набухания в различных условиях позволяет судить о структуре полимера и его эксплуатационных свойствах. Установлено, что предельная концентрация агар-агара, после которой образцы растворяются в сульфате алюминия, является 1,5 масс. %.

2. Максимальная степень набухания характерна для растворов агар-агара концентрации 3,5 масс.%, и по мере уменьшения концентрации геля степень набухания уменьшается. Это связано с прочностью геля, так как гидратированные макромолекулы в менее на-

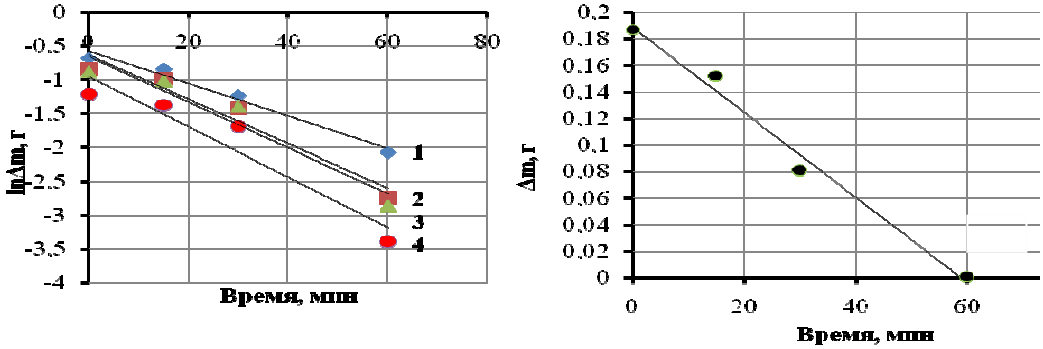


Рис. 3. Зависимость степени набухания агар-агара разной концентрации (1 – 1,5 масс. %; 2 – 2 масс. %; 3 – 2,5 масс. %; 4 – 3 масс. %; 5 – 3,5 масс. %) от pH растворов

сыщенном образце легко и быстро могут переходить в раствор.

3. Полученные кинетические зависимости показали, что кривые набухания и растворения для высокой концентрации студня в растворах электролита хорошо апроксимируются прямыми, соответствующими первому порядку. При низкой концентрации студня порядок реакции снижается до нулевого.

4. Влияние pH среды на набухание весьма велико. Максимум набухания достигается в кислой среде, минимум – в интервале pH = 4–6,5. Объясняется это тем, что в данном диапазоне находится изоэлектрическая точка, в которой заряд макромолекул студня и степень гидратации ионов агар-агара минимальны.

Библиографический список

1. Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility, Second Edition. Severian Dumitriu. CRC Press; 2004; P.1224.

2.Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1984. 368 с.

3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. 536 с.

4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1976. 512 с.

5. Горбунцова С.В., Муллоярова Э.Я., Оробейко Е.С., Федоренко Е.Ф. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие. М.: Альфа, 2006. 270 с.

6. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. шк., 2006. 443 с.

УДК 669.22.223:225

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СЕРЕБРЯНОМ СПЛАВЕ, ПОЛУЧЕННОМ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ ПЛАВЛЕНИЕМ СВИНЦОВОГО ВЕРКБЛЕЯ

Е. В. Богородский[1], В. Г. Баранкевич[2]

ОАО «Иргиредмет»,

664025, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 38.

Исследованы методы ренгенофазового, рентгеноспектрального микроанализа, термического анализа поверхности и поперечные срезы серебряных корольков, рассмотрены формы нахождения в них благородных металлов. Установлено, что в серебряных корольках золото и металлы платиновой группы не только растворяются, но и присутствуют в виде самостоятельных включений, способных мигрировать по объему серебра к поверхности королька, вызывая потери металлов-спутников платины за счет окисления и улетучивания их с газовой фазой с поверхности расплавленного глета.

Ил. 3. Табл. 3. Библиогр. 4 назв.

Ключевые слова: окислительная плавка; серебряные корольки; включения; потери металлов.

STUDY OF PRECIOUS METAL FORMS IN THE SILVER ALLOY OBTAINED BY OXIDATIVE MELTING OF LEAD WERKBLEI

E. V. Bogorodsky, V. G. Barankevich

PC «Irgiredmet»

38, Gagarin Blvd, Irkutsk, 664025.

The authors study the methods of X-ray and phase, X-ray and spectral microanalysis; thermal analysis of surface and cross sections of silver regulus. They consider the existence forms of precious metals in it. It is determined that gold and a metals of platinum group are not only soluble in silver regulus but also present in the form of separate inclusions, able to migrate along silver extent to the regulus surface, causing the losses of metals-platinum satellites due to their oxidation and volatilization with the gas phase from the surface of the molten litharge.

3 figures. 3 tables. 4 sources.

Key words: oxidative smelting; silver regulus; inclusions; loss of metals.

При пробирном анализе руд и продуктов их переработки применяют технологию плавки на металлический коллектор с последующим окислением расплава кислородом воздуха. В качестве коллектора используют медь, свинец, никель и др. металлы, но наибольшее распространение получил свинец, который, испаряясь и впитываясь в магнезитовую капель в процессе окислительной плавки, оставляет на поверхности капели серебряный сплав (королек), содержащий благородные металлы.

В процессе окислительного плавления (купелирования) свинцового веркблея возникают потери метал-

[1]Богородский Евгений Владимирович, ведущий инженер лаборатории испытательного аналитического центра (ИАЦ), аспирант, тел.: (3952) 330845, 89148977258, e-mail: e.bogor@mail.ru

Bogorodsky Evgeny Vladimirovich, leading engineer of the Laboratory of Testing Analytical Center (TAC), postgraduate student, tel.: (3952) 330845, 89148977258, e-mail: e.bogor @ mail.ru

[2]Баранкевич Виктор Германович, старший научный сотрудник лаборатории ИАЦ, тел.: (3952) 330845, 89025122961.

Barankevich Victor Germanovich, senior research worker of the Laboratory of Testing Analytical Center (TAC), tel.: (3952) 330845, 89025122961.