

**Термодинамическое описание сорбции воды и электролитов сшитыми  
полиэлектролитами.**

Ферапонтов Н. Б.<sup>1</sup>, Парбузина Л. Р., Горшков В. И., Струсовская Н. Л., Гагарин А. Н.  
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,  
химический факультет

В докладе рассмотрено равновесие в системе раствор низкомолекулярного электролита – раствор сшитого полиэлектролита (РНМЭ – РСПЭ). Предложен математический аппарат расчета количеств, концентраций и активностей компонентов в РСПЭ, если известны состав внешнего РНМЭ и природа сшитого полиэлектролита (СПЭ). Для описания строения и свойств геля использована гетерофазная модель. Объяснена причина, по которой поведение полярных групп в СПЭ можно характеризовать, опираясь на свойства мономера.

Обычно образование полимерной цепи полиэлектролита (в том числе и объемно-сшитого) происходит в результате разрыва двойной связи. Поэтому между полярными группами мономера, находятся, как минимум, два алифатических атома углерода, которые практически полностью гасят взаимное влияние соседних полярных групп друг на друга. То есть образование из мономера полимерной цепи не изменяет физико-химических свойств полярных групп. В то же время, фиксированное расстояние между этими группами влияет на их концентрацию и поведение в растворе. Если полиэлектролит сшит поперечными связями, то образуется объемная полимерная сетка, в которой расстояния между полярными группами равномерно распределены в объеме и мало изменяются при изменении свойств внешнего раствора. В этом случае можно говорить об образовании новой фазы - РСПЭ, в которой концентрация определяется расстояниями между полярными группами, а фактически количеством поперечных связей.

Таким образом, из сказанного выше следует, что, во-первых, свойства полярных групп в растворе полиэлектролита не отличаются от свойств таких групп в растворе мономера, если концентрация этих растворов одинакова; во-вторых, наличие поперечных связей приводит к образованию новой фазы, в которой на свойства

---

<sup>1</sup> E-mail: fer@physch.chem.msu.su

компонентов влияет ограничение подвижности полярных групп, связанное с относительной жесткостью объемной сетки.

С помощью гетерофазной модели можно определить активность воды в фазе раствора сшитого полиэлектролита, используя экспериментальные величины сорбции воды из пара этим полиэлектролитом и справочные данные зависимости активности воды от концентрации мономера. Так как система РНМЭ – РСПЭ – двухфазная, эти активности связаны константой распределения:

$$K_{\text{распр}}^w = \frac{\bar{a}_w}{a_w},$$

где  $\bar{a}_w$  и  $a_w$  - активности воды в РСПЭ и в РНМЭ соответственно.

Вычислив  $\bar{a}_w$ , с помощью справочных данных или уравнения Гиббса-Дюгема можно определить активность полярной группы ( $\bar{a}_{\text{РА}}$ ).

Если во внешнем растворе присутствуют два электролита, то полиэлектролит может оказаться в смешанной ионной форме. Тогда его рассматривают как смешанный раствор. Если активности каждой из ионных форм ( $\bar{a}_{\text{РА}}$  и  $\bar{a}_{\text{РВ}}$ ) известны, то, используя закон действующих масс, можно найти термодинамическую константу ионообменного равновесия:

$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{\text{В}} \bar{a}_{\text{РА}}}{a_{\text{А}} \bar{a}_{\text{РВ}}}.$$

Далее рассмотрим ситуацию, когда в РСПЭ проникает НМЭ. Как показывает практика, это происходит довольно часто. НМЭ проникают в РСПЭ в результате нехимического взаимодействия с полярной группой. Это могут быть водородная, координационная и т.п. связи. Так как присутствие в РСПЭ НМЭ не должно изменять  $\bar{a}_w$  в этом растворе, то вместе с ним в РСПЭ проникает и некоторое количество воды, которое обеспечивает неизменность  $\bar{a}_w$  и, следовательно, константы распределения воды. Если  $\bar{a}_w$  известна, то, сначала находят соответствующее этой величине значение активности электролита ( $\bar{a}_{\text{ел}}$ ), а затем, зная состав внешнего раствора и используя условие гетерофазности, находят константу распределения электролита:

$$K_{\text{распр}}^{\text{el}} = \frac{\bar{a}_{\text{el}}}{a_{\text{el}}},$$

где  $\bar{a}_{\text{el}}$  и  $a_{\text{el}}$  - активности НМЭ в фазе РСПЭ и РНМЭ соответственно.

С ее помощью определяют моляльность электролита:

$$\bar{m}_{\text{el}} = \sqrt{\frac{K_{\text{распр}}^{\text{el}} a_{\text{el}}}{\bar{\gamma}_{\text{el}}^2}},$$

где  $\bar{\gamma}_{\text{el}}$  - средний моляльный коэффициент активности электролита в РСПЭ.

Затем вычисляют общее количество воды в РСПЭ, количество электролита, а также активность полярной группы. Если внешний раствор состоит из смеси электролитов, то их количество в РСПЭ будет зависеть от индивидуальной доли каждого и его константы распределения. В докладе приведен алгоритм расчета свойств и количеств каждого из компонентов в РСПЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ.