



Синтез, строение и физико-химические свойства сшитых полиэлектролитов на основе стирола и дивинилбензола

Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Цюрупа М.П. , Даванков В.А.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Аннотация

Рассмотрены пути синтеза гелевых и макропористых сетчатых сополимеров стирола и дивинилбензола. Для ионитов, синтезированных на их основе, проанализированы причины и следствия проникновения пара, воды и растворов внутрь гранулы. Показано, что вне зависимости от строения гранулы можно описать физико-химические свойства раствора сшитого полиэлектролита, в частности можно определять количества и активности компонентов в фазе, если известны состав внешнего раствора и природа полимера.

Введение

Ионообменные смолы и полимерные сорбенты широко применяются в процессах выделения, разделения и очистки веществ. Среди большого числа полимерных сорбентов и носителей ионогенных групп наиболее часто используются сополимеры стирола и дивинилбензола (ДВБ). Доступность сырья, простота введения разнообразных функциональных групп, возможность варьирования в широких пределах физической структуры – все это обеспечивает их заслуженную популярность. Два поколения таких материалов были синтезированы в 40-50-х годах прошлого столетия и по сей день они выпускаются во всем мире в промышленном масштабе и используются в процессах водоподготовки, в гидрометаллургии, ядерной промышленности, биотехнологии, медицине и т. д. Гелевые или стандартные стирол-ДВБ сополимеры представляют первое поколение полимерных сорбентов, тогда как сополимеры макропористой структуры относят ко второму поколению. Ниже коротко описываются принципы

синтеза обоих типов полимерных сеток и вытекающие из этих принципов различия в структуре и свойствах полимеров.

Для придания сшитым полимерам ионообменных свойств в них вводят способные к диссоциации полярные группы. Таким образом, получают сшитые полиэлектролиты (СПЭ) как с катионо-, так и с анионообменными свойствами. Описанию равновесия в системах, состоящих из воды, низкомолекулярного электролита (НМЭ) и СПЭ, посвящена вторая часть данной работы. С позиций двухфазной модели [1] предложен расчет количества, состава и концентрации раствора сшитого полиэлектролита (РСПЭ) в зависимости от природы СПЭ, количества сшивющего агента и свойств внешнего равновесного раствора. Показано, что для описания свойств компонентов в растворе СПЭ можно использовать справочные данные о физико-химических свойствах растворов НМЭ.

1. Гелевые сополимеры стирола с дивинилбензолом

Сополимеры стирола с ДВБ гелевой, или стандартной, структуры получают радикальной сополимеризацией стирола с индивидуальными мета- и пара-изомерами ДВБ или с техническим продуктом, содержащим от 55 до 90% смеси м- и п-ДВБ. Принципиально важным моментом является то, что сополимеризацию стирола с ДВБ (как правило) проводят в отсутствие растворителя. Тщательное изучение процесса сополимеризации показало, что индивидуальные изомеры ДВБ несколько отличаются между собой по активности, но они более реакционноспособны, чем моновинильный сомономер [2]. По этой причине с первых же моментов процесса растущая полимерная цепь обогащается дивинильным компонентом, который включается в нее первоначально лишь одной двойной связью. Малинский и сотр. [3] обнаружили, что количество непрореагировавших двойных связей ниже, чем число вступивших в реакцию молекул ДВБ, то есть часть двойных связей израсходована на образование сшивок или макроциклов. Первые возникают при включении винильных групп молекулы ДВБ в две различные полимерные цепи, вторые - в одну и ту же. Действительно, поскольку концентрация вторых винильных групп диена в клубке растущей полимерной цепи высока, резко возрастает вероятность их реакции с этим макрорадикалом. Это приводит к образованию (даже при низких конверсиях мономеров в полимер) по сути дела внутримолекулярно сшитых, но все еще растворимых макромолекул, которые при достаточно высоком содержании ДВБ можно рассматривать как микрогелевые образования. Дальнейший рост макрорадикалов, оказавшихся иммобилизованными внутри микрогелевых образований, определяется уже не активностью мономеров, а скоростями их диффузии к радикальным центрам полимеризации. Наиболее негомогенные сетки образуются при реакции стирола с пара-изомером ДВБ. Весь накопленный экспериментальный материал по изучению структуры сополимеров стирола с ДВБ различными методами [4-10] свидетельствует о том, что эти сополимеры характеризуются очень неоднородным распределением звеньев ДВБ. При этом не столь существенно, являются ли эти звенья узлами макроциклов или центрами ветвления цепей (сшивками).

В сухих гелевых сополимерах полимерные цепи упакованы плотно и в таком состоянии эти продукты не имеют пор. Гелевые сетки могут эксплуатироваться в качестве сорбентов только в набухшем состоянии. При сольватации и набухании гелевых структур в растворителях полимерные цепи растягиваются, в них возникают значительные внутренние напряжения. В силу локальной негомогенности структуры различные участки полимерной фазы сольватируются в различной степени, а, следовательно, и возникающие в них напряжения также локально распределены по объему сетки, что снижает механическую прочность полимеров. Таким образом, гелевые сополимеры представляют собой *однофазные* структуры с неоднородным распределением спивок по объему сетки.

Гелевые сополимеры стирола с ДВБ являются полимерной основой большинства ионообменных смол. Иониты получают, подвергая сополимеры полимер-аналогичным превращениям, например, сульфированию или хлорметилированию с последующим аминированием различными аминами. Катиониты и аниониты не набухают в тех неполярных растворителях, в которых набухают исходные сополимеры (толуол, бензол, дихлорэтан), но набухают в воде, в которой не набухает исходная матрица ионита. Интересно, что сульфокатиониты набухают в воде сильнее, нежели исходный сополимер в толуоле. Очевидно взаимодействие воды с образующимися при диссоциации ионами, проявляющееся в первом случае, оказывается сильнее ван-дер-ваальсовых взаимодействий молекул растворителя с неполярным полимером. Большее набухание ионита сопряжено с появлением в грануле дополнительных напряжений и уменьшением его прочности по сравнению с исходным полимером.

2. Макропористые сополимеры стирола с дивинилбензолом

Макропористые стирол-дивинилбензольные сополимеры получают радикальной сополимеризацией в присутствии «порогенов», в качестве которых могут выступать растворители с различной сольватирующей способностью [11-14].

Основной принцип формирования макропористой структуры сополимеров в присутствии порогена состоит в том, что на определенных стадиях сополимеризации гомогенный вначале раствор компонентов реакции распадается на две фазы. Момент образования двухфазной системы зависит в первую очередь от степени разбавления мономеров, а также от типа растворителя и содержания ДВБ [15, 16].

Если сополимеризация проводится в присутствии порогена, не способного сольватировать растущие полимерные цепи, формирование пористости проходит в несколько стадий [17]. На начальной стадии процесса реакционная масса представляет собой раствор в инертном растворителе мономеров, растущих линейных и разветвленных олигомеров и инициатора. По мере роста полимерных цепей и исчерпывания мономеров сольватирующая сила растворителя постепенно падает. Растущие полимерные цепи теряют растворимость, и полимер выпадает из раствора в виде сферических непористых частиц диаметром 8-10 нм [18, 19], система становится микрогетерогенной. Дальнейшее формирование текстуры

макропористого полимера является сложным процессом, зависящим от конкретных условий проведения реакции. Часто первичные частицы агрегируют и скрепляются вновь растущим полимером в микросферы размером 60-500 нм, а агломераты микросфер образуют пористую гранулу полимера. Такой механизм формирования пористости наблюдается в случае быстрой полимеризации. В этом случае первичные частицы сохраняют свою индивидуальность, и макропористый полимер имеет большую внутреннюю удельную поверхность, образованную внешней поверхностью первичных непористых частиц. Размеры пространства между этими частицами, то есть поры внутри микросфер, колеблются от нескольких нм до нескольких десятков нм, а размеры пор между агрегатами микросфер существенно больше и могут достигать нескольких сотен нм. Однако встречаются случаи, когда в процессе синтеза первичные частицы и их агломераты теряют свою индивидуальность. Полистирольные цепи, образовавшиеся на последних стадиях реакции и практически не содержащие дивинилбензольных фрагментов, осаждаются на поверхности агрегатов. Эти цепи экранируют часть пор, отчего внутренняя удельная поверхность сополимера уменьшается. Реализация такого случая зависит, прежде всего, от типа порогена и его количества.

Как в сухой, так и в набухшей грануле сорбента существует система взаимосвязанных пор. При набухании макропористого сорбента в нем может возникать дополнительное свободное пространство за счет раздвижения полимерных цепей в первичных непористых частицах. Этот тип пористости иногда называют «гелевой пористостью». Кроме того, при набухании наблюдается дезинтеграция агрегатов первичных частиц.

Присутствие в реакционной смеси достаточного количества растворителя, способного растворять линейные цепи полистирола и сольватировать сшитые структуры, например толуола [20], не предотвращает распад системы на фазы, однако причины, обусловливающие этот распад, иные. Как уже отмечалось, на первых этапах сополимеризации стирола с ДВБ образуются микрогелевые сшитые частицы, еще не связанные между собой проходящими полимерными цепями. Эти частицы лишь ограниченно набухают в толуоле и не способны включить в себя весь объем исходного растворителя. Поскольку вся система еще не является макрогелем и макросинерезис произойти не может, растворитель локально концентрируется в тех областях системы, где формируются линейные, разветвленные и менее сшитые фрагменты будущей полимерной сетки. Гетерогенность системы увеличивается с увеличением содержания диенового мономера и при 40-50% ДВБ в момент гелеобразования значительная часть растворителя оказывается включенной в конечную сетку в виде локальных объемов, окружающих первичные микрогелевые частицы. Высокая жесткость сильно сшитой сетки препятствует полной контракции полимера, когда растворитель удаляется, и часть объема, который первоначально занимал в сетке растворитель, превращается в объем пор сорбента. Получить высокопористые сорбенты в присутствии сольватирующего растворителя можно только при высоком содержании сшивающего агента и при большом разбавлении реакционной смеси.

Таким образом, макропористые полимеры представляют собой *двухфазные* структуры, в которых одна фаза образована полимерной массой как таковой, а другая фаза есть промежутки между отдельными фрагментами полимерной фазы.

Эти пустоты могут быть заполнены воздухом или любой жидкостью. Для превращения макропористых полимеров в ионообменные смолы полимеры подвергают таким же химическим превращениям, что и гелевые сополимеры.

3. Взаимодействие СПЭ с водяным паром

Известно, что молекулы воды из водяного пара могут проникать внутрь гранулы как гелевого, так и макропористого СПЭ и сорбироваться на полярных группах полимера. В микрогелевых образованиях (гелевый СПЭ) или первичных непористых частицах (макропористый СПЭ), в которых находится основная часть ионообменных групп, какие-либо пустоты отсутствуют. Поэтому сорбция воды приводит к набуханию ионита и появлению нового, дополнительного объема, занимаемого сорбированными молекулами. Его образование сопровождается преодолением водой сил межмолекулярного взаимодействия и распрямлением фрагментов полимерных цепей. Очевидно, что чем больше в сетке поперечных связей, тем сильнее противодействие сорбции воды, тем меньше ее удельная сорбция. В то же время отсутствие пустот приводит к тому, что сорбированные молекулы воды находятся в непосредственной близости друг от друга (обычно расстояние между полярными группами составляет 1,0-1,5 нм), что способствует образованию конденсированной фазы раствора.

Как показано в работе [21], СПЭ начинает проводить электрический ток после того, как удельная сорбция воды превысит два-три моля (в зависимости от ионной формы) на г-экв полярных групп. Появление электропроводности в полиэлектролите говорит о том, что в этом случае молекулы воды, сорбированные на соседних полярных группах, объединены в один общий объем. С этого момента можно говорить, что в результате сорбции и последующей конденсации воды образовался раствор СПЭ, концентрация которого определяется количеством сорбированной воды.

На основании анализа молекулярных свойств органических соединений [22] и изучения сорбционных свойств СПЭ в работе [23] установлено, что для описания свойств раствора СПЭ можно воспользоваться справочными данными о свойствах раствора мономера, структурная формула которого соответствует строению звена СПЭ.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров воды полистирольным сульфокатионитом в водородной форме с различным количеством сшивящего агента и зависимость концентрации раствора бензолсульфокислоты, которую можно считать мономерным аналогом данного полиэлектролита, от активности воды (давления водяного пара). Хорошо видно, что в интервале значений активности воды от 0,5 до 1,0 при одном и том же давлении пара концентрации растворов мономера и СПЭ различаются, и это различие увеличивается с ростом % ДВБ.

Так как электролитические свойства сульфогрупп во всех представленных случаях одинаковы [22] различия в количествах поглощенной воды можно объяснить только наличием в полимерной сетке поперечных связей. Количество сшивок определяет среднестатистическое расстояние между узлами сетки, задавая тем самым ее степень набухания и концентрацию получаемого раствора.

Как показано в работе [23] для определения активности воды в фазе раствора СПЭ можно воспользоваться традиционным способом описания равновесия. Известно, что связь между активностями вещества, находящегося при равновесии в двух контактирующих фазах описывается с помощью константы распределения этого вещества. В нашем случае для воды она будет иметь вид:

$$K_{\text{распр}}^W = \frac{\bar{a}_w}{a_w}, \quad (1)$$

где a_w и \bar{a}_w – активности воды во внешней фазе и в фазе раствора СПЭ соответственно.

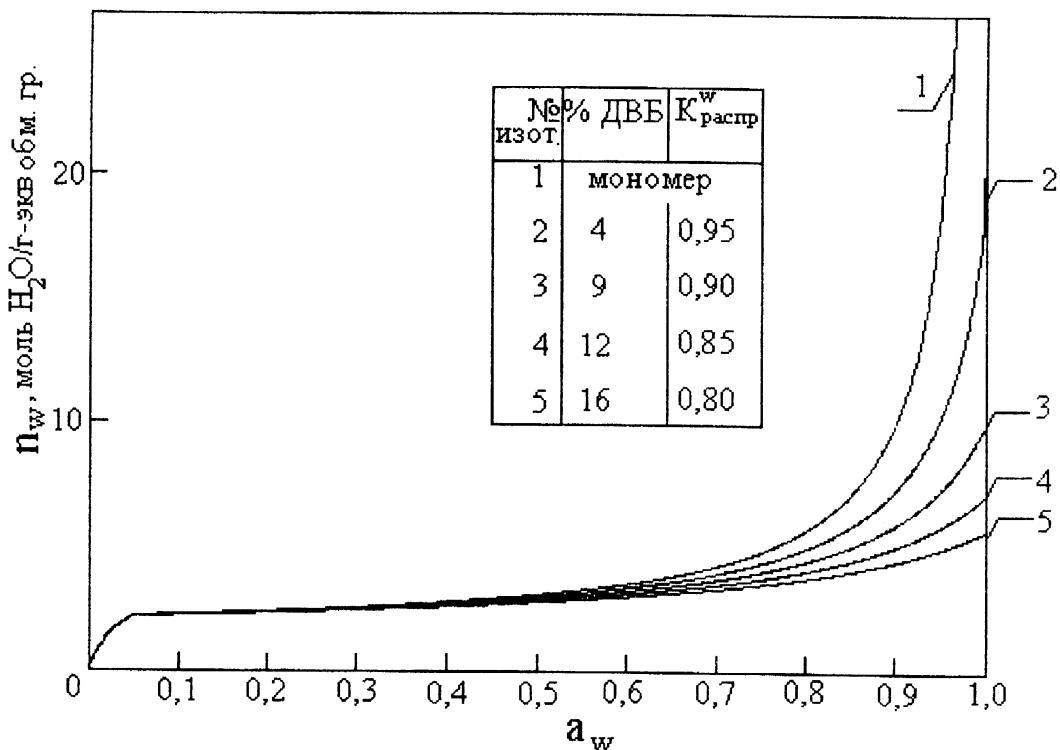


Рис. 1. Зависимость концентрации раствора бензолсульфокислоты (размерность концентрации: моль $H_2O/g\text{-экв обм. гр.}$) от активности воды в ее растворе ($a_w = p/p_0$) (кривая 1) и изотермы сорбции воды полистирольным сульфокатионитом в водородной форме с различным количеством спивающего агента (ДВБ) – кривые 2-5.

Так как активность воды в равновесном растворе бензолсульфокислоты соответствует давлению пара над этим раствором, т. е. для этого мономерного аналога ионита константа распределения воды между паром и раствором равна единице ($K_{\text{распр}}^W = 1$), то сравнением величин a_w для раствора бензолсульфокислоты и \bar{a}_w для раствора СПЭ при равной концентрации этих двух растворов можно оценить величину $K_{\text{распр}}^W$ для данного ионита. Полученные таким путем величины приведены на рис. 1. В работе [23] показано,

что эти величины $K^W_{\text{распр}}$ сохраняют свои значения во всем изученном интервале концентраций.

Если известны значение константы распределения воды и активность воды (давление пара) во внешней фазе, то по уравнению (1) находят активность воды в растворе СПЭ, воспользовавшись справочными данными о свойствах раствора мономера, определяют концентрацию соответствующего раствора СПЭ, а затем и активность его ионообменных групп.

Можно считать, что после того как СПЭ приведен в равновесие с водяным паром, давление которого обеспечивает сорбцию двух или более молекул воды на одну ионообменную группу, он (СПЭ) представляет собой полимерную сетку со статистически равномерно распределенными по объему полярными цепями, каждая из которых окружена одинаковым количеством молекул воды. Это количество характеризует концентрацию раствора СПЭ. Понятно, что эта концентрация зависит как от природы и строения полимера, так и от давления водяного пара во внешней фазе.

Предполагая равномерное распределение цепей по объему набухшего в насыщенных парах геля, можно попытаться оценить среднее расстояние между цепями сетки. Такие попытки были сделаны в работах [24, 25]. В них с помощью метода эталонной порометрии, предназначенного для изучения распределения пор по радиусам в твердых пористых телах, были рассчитаны величины, которые в твердых образцах характеризуют радиусы пор. Изучение пористости проводили на ионообменных мембрanaх и ионитах. Перед началом опыта образец помещали в чистую воду, а затем сушили до обезвоженного состояния. По изменению скорости сушки рассчитывали радиусы пор, из которых испарялась вода. Из результатов обработки опытов, представленных в работе [26], следует, что испарение воды происходит из пор с уменьшающимся радиусом, что соответствует наблюдаемому уменьшению диаметра гранулы. Рассчитанные [26] по уравнению Томсона (Кельвина) (уравнение 2) значения для радиусов пор, соответствующих максимальной сорбции воды фазой раствора СПЭ, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние природы полярной группы и количества сшивющего агента на расстояния между полярными цепями сетки в набухших СПЭ

№	Марка ионита	Природа полярной группы	Количество сшивющего агента, % ДВБ	Среднее расстояние между цепями сетки (r), Å
1	KPC-2п	R-SO ₃ ⁻ H ⁺	2	398
2	KPC-5п	R-SO ₃ ⁻ H ⁺	5	158
3	КУ- 2x8	R-SO ₃ ⁻ H ⁺	8	126
4	КУ- 2x16	R-SO ₃ ⁻ H ⁺	16	79
5	APA-2п	RN(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻	2	316
6	APA-5п	RN(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻	5	132

$$\frac{\bar{p}}{p} = \exp\left(-\frac{2\sigma\bar{V}}{r_o RT}\right), \quad (2)$$

где \bar{V} – парциальный мольный объем жидкости (воды), R – газовая постоянная, σ – поверхностное натяжение на границе жидкость-пар, r_o – радиус мениска, \bar{p} , p – давление пара над жидкостью под мениском и давление пара над плоской поверхностью жидкости при заданной температуре – T .

Можно провести аналогию между понижением давления пара над вогнутым мениском воды, находящейся в порах пористого тела, и понижением равновесного давления пара над набухшим ионитом. Можно продлить эту аналогию утверждением, что и активность воды в набухшем геле понижена в такой же степени, как активность воды в пористом теле с соответствующим размером пор. Отсюда вытекает правомочность корреляции между константой адсорбции паров ионитом, полученной из изотермы сорбции воды, и размером пор эквивалентного пористого тела, полученным методом эталонной порометрии. С учетом

$$a_w = \frac{p}{p_0} \neq \frac{\bar{p}}{\bar{p}_0} = \bar{a}_w, \quad (3)$$

эта корреляция (4) вытекает и из анализа описывающих эти процессы уравнений (1) и (2):

$$K_{\text{распр}}^w = \exp\left(-\frac{2\sigma\bar{V}}{r_o RT}\right) \quad (4)$$

Таким образом, константа сорбции воды оказывается доступной из двух различных экспериментальных подходов – измерения изотермы адсорбции и эталонной порометрии, что не удивительно, т. к. оба метода базируются на измерении тем или иным способом одной и той же физической величины – равновесного давления пара над набухшим ионитом или пористым телом соответственно.

4. Взаимодействие СПЭ с водой или водным раствором

При замене контактирующего с гранулой ионита водяного пара на жидкую воду набухание ионита скачкообразно увеличивается. Это связано с тем, что изначально высокое поверхностное натяжение на границе раствора СПЭ с водяным паром практически исчезает, т. к. заменяется малым по величине поверхностным натяжением на границе набухший гель-вода [27]. Если вначале поверхностное натяжение как бы сжимало гранулу набухшего в порах ионита, ограничивало проникновение в нее молекул воды, то при снятии этого ограничения молекулы воды получают возможность проникать внутрь гранулы в дополнительных количествах, вызывая ее дополнительное набухание. Движущей силой этого процесса можно также считать существенно более высокое

внутреннее давление, которое реализуется в жидкой воде по сравнению с водяным паром. Общее увеличение объема гранулы при контакте с водой (или раствором НМЭ) тем существеннее, чем меньшее количество поперечных связей присутствует в полимерной сетке.

Как уже говорилось в начале этой работы, гранула обезвоженного гелевого ионита представляет собой гомогенную структуру, в которой области с повышенным количеством сшивки (микрогелевые частицы) объединены в один объем таким образом, что четкой границы между соседними частицами провести нельзя. Просто внутри гранулы существуют зоны с менее плотной сшивкой, которые объединяют микрогелевые частицы в один объем. Набухание гелевого ионита в парах воды и переход его в состояние «раствора сшитого полиэлектролита» (РСПЭ) не изменяет его гомогенность. В макропористых ионитах микрочастицы полимерной фазы изначально имеют четкую границу и (как правило) отделены друг от друга газовой фазой – порами. В результате сорбции воды из пара гомогенность первичных непористых частиц в макропористых ионитах также не нарушается. Изменяется лишь их фазовое состояние - они становятся раствором СПЭ, а поверхность первичных непористых частиц становится поверхностью раздела фаз в системе раствор-пар.

Важно, что дополнительно проникающая внутрь гранулы жидкая фаза раздвигает полимерные цепи раствора СПЭ преимущественно в тех местах, где количество поперечных связей понижено. В результате увеличение объема гранулы, то есть ее набухание, по-видимому, приводит к появлению зон с еще более пониженной концентрацией полимерных цепей. Иными словами, появление дополнительного объема внутри гранулы должно приводить к гетерогенизации фазы РСПЭ. В рамках представлений о пористости ионитов можно говорить о том, что проникая внутрь гранулы, внешняя жидккая фаза образует новый объем со значительно большими, чем в исходном материале, порами. В этом случае раствор НМЭ, заполняющий вновь образующееся в фазе сорбента пространство, по своим свойствам может практически не отличаться от раствора, находящегося снаружи гранулы. Эти представления были положены в основу модели, описывающей структуру набухшего гелевого ионита как двухфазной системы [23, 28, 29].

Гетерофазная модель, впервые предложенная и развитая в работах [28, 29], вытекала из результатов экспериментального исследования [28] равновесий в системах ионит-раствор. В первую очередь изучалось распределение компонентов между фазами в отсутствие ионного обмена, то есть те случаи, когда ионит и раствор содержали один общий ион. Было показано, что если НМЭ не проникает в фазу раствора СПЭ (ситуации с проникновением НМЭ в фазу РСПЭ будут рассмотрены ниже), то удельное количество воды в фазе раствора СПЭ однозначно связано с природой ионообменной группы, ионной формой ионита, % ДВБ и активностью воды во внешнем растворе. Но оно не зависит от природы НМЭ (точнее от природы коиона). Более того, это количество всегда совпадает с количеством воды, сорбируемой ионитом из пара, т. е. с изотермой сорбции.

В соответствии с гетерофазной моделью, помещенная в раствор гранула ионита – двухфазная система, состоящая из раствора СПЭ и раствора НМЭ (рис. 2). Основная часть гранулы – раствор СПЭ. Он состоит из полимерной матрицы с фиксированными ионами массой \bar{M}_1 и объемом \bar{V}_1 ; противоионов – \bar{M}_2 , \bar{V}_2 ;

воды и, в случае его сорбции, НМЭ – \bar{M}_3 , \bar{V}_3 , ионы которого ориентированы и удерживаются полярными группами ионита. Вторая фаза представляет собой равновесный раствор НМЭ, который частично присутствует внутри гранулы (M_4, V_4), но основная его часть находится снаружи – M_5, V_5 .

В некоторых случаях раствор СПЭ состоит только из воды и СПЭ. Тогда рассматриваемая модель сводится к гетерогенной модели, предложенной Л.К. Архангельским [30, с.151-155]. Однако значительно чаще встречаются случаи, когда НМЭ из внешнего раствора проникает и в РСПЭ.

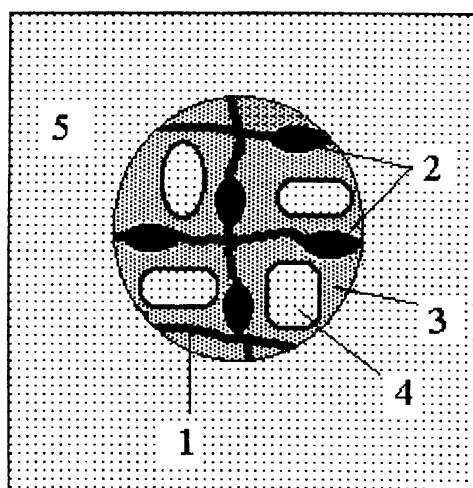


Рис. 2. Двухфазная модель системы гелевый ионит-раствор. Фаза РСПЭ: 1 – полимерная матрица с фиксированными ионами; 2 – противоионы; 3 – вода или раствор НМЭ. Фаза РНМЭ: 4 – раствор НМЭ, идентичный внешнему раствору; 5 – внешний раствор.

5. Определение свойств компонентов в растворе СПЭ в смешанной ионной форме

Как уже говорилось выше, введение константы распределения воды позволяет рассчитывать количества и свойства компонентов в фазе РСПЭ, если известны состав внешнего раствора (или давление пара) и природа ионообменных групп. Расчет возможен и для тех случаев, когда СПЭ находится в смешанной ионной форме.

С позиций двухфазной модели, если отсутствует сорбция НМЭ, набухшая смешанная ионная форма ионита должна рассматриваться как раствор, содержащий два электролита RA и RB, а также воду (рис. 3). Для простоты рассмотрим вариант с 1-1 электролитами. Доли каждой из ионных форм \bar{X}_{RA} и \bar{X}_{RB} могут быть различными, но сумма этих долей равна единице (уравнение 5).

$$\bar{X}_{RA} + \bar{X}_{RB} = 1 \quad (5)$$

Так как количество воды \bar{n}_w^Σ в РСПЭ зависит от доли каждой из ионных форм, то в соответствии с изменением состава будут меняться и концентрация РСПЭ и все связанные с ней параметры.

Суммарное количество воды в РСПЭ (\bar{n}_w^Σ) описывается уравнением (6):

$$\bar{n}_w^\Sigma = \bar{n}_w^{RA} \bar{x}_{RA} + \bar{n}_w^{RB} \bar{x}_{RB} \quad (6)$$

где \bar{n}_w^{RA} , \bar{n}_w^{RB} – удельная сорбция воды данными ионными формами.

Для описания равновесия в таких системах воспользуемся законом действующих масс. Пусть уравнение реакции обмена имеет вид:



Фаза РНМЭ	Фаза РСПЭ
$H_2O (a_w)$	$H_2O (\bar{a}_w, \bar{n}_w^\Sigma)$
$AX (m_{AX}, a_{AX})$	$RA (\bar{x}_{RA}, \bar{m}_{RA}, \bar{a}_{RA})$
$BX (m_{BX}, a_{BX})$	$RB (\bar{x}_{RB}, \bar{m}_{RB}, \bar{a}_{RB})$

Рис. 3. Составы и характеристики фаз при равновесии между смешанным РНМЭ и смешанной ионной формой СПЭ.

Тогда константу равновесия этой реакции запишем следующим образом:

$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{AX} \bar{a}_{RB}}{a_{BX} \bar{a}_{RA}} \quad (7)$$

где a_{AX} , a_{BX} , \bar{a}_{RA} , \bar{a}_{RB} – активности НМЭ во внешнем растворе и соответствующих ионных форм в растворе СПЭ.

В работе [31] описана методика определения долей ионных форм в растворе СПЭ. Надо отметить, что находящийся внутри гранулы, но не в фазе раствора СПЭ низкомолекулярный электролит не оказывает влияния на эти величины.

Если из эксперимента найти мольные доли каждой из ионных форм (\bar{x}_{RA} и \bar{x}_{RB}), то определение численного значения константы ионообменного равновесия сводится к нахождению активностей компонентов.

Воспользовавшись алгоритмом расчета активностей растворенных веществ, предложенным в работе [32], можно записать выражения для активностей каждого из компонентов, входящих в уравнение (7):

$$a_{AX} = x_{AX} (m_{AX}^{\text{bin}} \gamma_{AX\pm}^{\text{bin}})^2, \quad a_{BX} = x_{BX} (m_{BX}^{\text{bin}} \gamma_{BX\pm}^{\text{bin}})^2, \quad (8)$$

$$\bar{a}_{RA} = \bar{x}_{RA} (\bar{m}_{RA}^{\text{bin}} \bar{\gamma}_{RA\pm}^{\text{bin}})^2, \quad \bar{a}_{RB} = \bar{x}_{RB} (\bar{m}_{RB}^{\text{bin}} \bar{\gamma}_{RB\pm}^{\text{bin}})^2,$$

где X_{AX} и X_{BX} – мольные доли НМЭ во внешнем растворе; m_{AX}^{bin} , m_{BX}^{bin} , \bar{m}_{RA}^{bin} , \bar{m}_{RB}^{bin} – моляльные концентрации каждого из указанных веществ в их бинарных растворах при соответствующих активностях воды; $\gamma_{AX\pm}^{bin}$, $\gamma_{BX\pm}^{bin}$, $\bar{\gamma}_{RX\pm}^{bin}$, $\bar{\gamma}_{RX\pm}^{bin}$ – средние моляльные коэффициенты активности электролитов в этих растворах.

6) Для определения $\bar{\gamma}_{RA\pm}^{bin}$ и $\bar{\gamma}_{RB\pm}^{bin}$ надо знать активность воды в фазе СПЭ (\bar{a}_w). Эту величину находят, воспользовавшись константой распределения воды $K_{распр}^w$:

$$\bar{a}_w = K_{распр}^w a_w.$$

С учетом (8) уравнение (7) примет вид:

$$K_{равн} = \frac{X_{BX} (\gamma_{BX\pm}^{bin} m_{BX}^{bin})^2}{X_{AX} (\gamma_{AX\pm}^{bin} m_{AX}^{bin})^2} \frac{\bar{X}_{RA} (\bar{\gamma}_{RA\pm}^{bin} \bar{m}_{RA}^{bin})^2}{\bar{X}_{RB} (\bar{\gamma}_{RB\pm}^{bin} \bar{m}_{RB}^{bin})^2}. \quad (9)$$

Таким образом, используя значения мольных долей ионных форм и константу распределения воды $K_{распр}^w$, можно вычислить константу ионообменного равновесия для ионита, находящегося в равновесии со смешанным раствором НМЭ для тех случаев, когда НМЭ не проникают в фазу раствора СПЭ.

7)

6. НМЭ в фазе раствора СПЭ

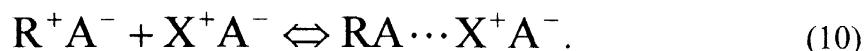
Известно, что, если в равновесии находятся два раствора, и любой компонент каждого из них может перейти в другой раствор, то признаком равновесия в системе является равенство химических потенциалов всех компонентов в контактирующих фазах. Выше описан характер распределения воды между фазами, если одной из фаз является раствор СПЭ. Ионообменные группы не могут перейти во внешний раствор, потому что они связаны с полимерным каркасом. Осталось выяснить, как будут вести себя НМЭ, если внешняя фаза представляет собой раствор НМЭ.

Хорошо известно, что НМЭ проникает внутрь гранулы ионита. Однако в соответствии с двухфазной моделью, присутствие внутри гранулы НМЭ еще не говорит о присутствии его в фазе раствора СПЭ. Этот вопрос требовал дополнительного изучения. В работе [33] представлены результаты такого изучения, из которых следует, что НМЭ может проникать в фазу раствора СПЭ. Более того, исследования, проведенные и описанные в работах [34, 35], показали, что НМЭ проникает в фазу раствора СПЭ в большинстве из изученных случаев. Существенно реже (особенно это касается катионитов) НМЭ в фазе раствора СПЭ практически отсутствуют.

Вероятно, главной причиной, мешающей проникновению НМЭ в фазу раствора СПЭ, является то обстоятельство, что количество воды, которое поступает вместе с НМЭ в фазу РСПЭ не должно превышать максимально возможное, которое определяется как свойствами полимера, так и свойствами НМЭ.

Если НМЭ проникает в фазу РСПЭ, то равновесное распределение компонентов между фазами будет таким, как представлено на рис. 4. Мы можем предположить, что проникновению НМЭ в фазу раствора СПЭ способствует взаимодействие гидратированной молекулы электролита, а точнее гидратированной ионной пары с полярной группой СПЭ. Причиной этого взаимодействия, может быть образование водородной или координационной связи, или наличие ван-дер-ваальсовых сил и т.п. Образовавшийся ассоциат обладает следующими свойствами:

- во-первых, гидратированная ионная пара, связанная с полярной группой, становится компонентом фазы РСПЭ. Поэтому активность НМЭ (\bar{a}_{el}) в фазе РСПЭ будет связана с активностью воды в этой фазе (\bar{a}_w). То есть активность электролита в фазе раствора СПЭ (\bar{a}_{el}) отличается от его активности в фазе раствора НМЭ (a_{el}): $\bar{a}_{el} \neq a_{el}$;
- во-вторых, если при проникновении НМЭ в фазу РСПЭ образуется ассоциат, то количество заряженных частиц в фазе РСПЭ остается неизменным, то есть в этой ситуации полярная группа ведет себя как недиссоциированный адсорбционный центр, экранированный с одной стороны полимерной матрицей, а с другой – гидратированной ионной парой:



По этой причине, количество воды, которое окружает данный ассоциат, становится функцией природы и концентрации НМЭ, что приводит к следующему выражению для суммарного количества воды в фазе:

$$\bar{n}_w^\Sigma = \bar{n}_w + \bar{n}_w^{el} = (1 - \bar{n}_{el}) \bar{n}_w^i + \frac{\bar{n}_{el} W}{\bar{m}_{el}^{bin}}, \quad (11)$$

где \bar{n}_w и \bar{n}_w^{el} – количества воды при ионообменных группах и НМЭ соответственно, \bar{n}_{el} – удельная сорбция НМЭ, \bar{n}_w^i – удельное количество воды при ионообменных группах, \bar{m}_{el}^{bin} – молярная концентрация бинарного РНМЭ в фазе РСПЭ, W – число молей воды в 1000г воды.

Так же, как и для воды, можно считать, что при проникновении НМЭ в РСПЭ его распределение между фазой РСПЭ и фазой РНМЭ описывается с помощью константы распределения, в данном случае электролита ($K_{расп}^{el}$). Очевидно, что в результате этого проникновения количество и состав фазы РСПЭ претерпят изменения. Чтобы полностью описать ее свойства, рассмотрим данную ситуацию более подробно.

Фаза РНМЭ	Фаза РСПЭ
$\text{H}_2\text{O} (a_w)$	$\text{H}_2\text{O} (\bar{n}_w^\Sigma, \bar{a}_w)$
$\text{AX} (m_{\text{AX}}, a_{\text{AX}})$	$\text{RA} (\bar{m}_{\text{RA}}, \bar{a}_{\text{RA}})$ AX $(\bar{m}_{\text{AX}}, \bar{n}_{\text{AX}}, \bar{a}_{\text{AX}})$

Рис. 4. Распределение компонентов между фазами в случае сорбции НМЭ.

Фаза раствора СПЭ представляет собой тройную смесь (НМЭ, ионообменная группа и вода). Определение \bar{a}_{el} в таких смесях удобно проводить по алгоритму, предложенному в работах А.Б. Здановского и Г.И. Микулина [32]. В том случае, когда в растворе находятся два электролита (НМЭ и полярная группа) с общим ионом, выражение для активности НМЭ будет выглядеть следующим образом:

$$\bar{a}_{\text{el}} = \bar{m}_{\text{el}} \bar{m}_\Sigma \bar{\gamma}_{\text{el}\pm}^2, \quad (12)$$

где \bar{m}_{el} – молярная концентрация НМЭ в растворе смеси, \bar{m}_Σ – суммарная молярная концентрация раствора СПЭ, $\bar{\gamma}_{\text{el}\pm}$ – средний молярный коэффициент активности электролита в смеси, который вычисляют по уравнению (13):

$$\bar{\gamma}_{\text{el}\pm} = \bar{\gamma}_{\text{el}\pm}^{\text{bin}} \frac{\bar{m}_{\text{el}}^{\text{bin}}}{\bar{m}_\Sigma}, \quad (13)$$

в котором $\bar{\gamma}_{\text{el}\pm}^{\text{bin}}$ – средний молярный коэффициент активности электролита в бинарном растворе с концентрацией $\bar{m}_{\text{el}}^{\text{bin}}$, которая определяется как функция \bar{a}_w . Величину \bar{m}_{el} можно записать как:

$$\bar{m}_{\text{el}} = \frac{\bar{m}_{\text{el}}}{\bar{m}_\Sigma} \bar{m}_\Sigma = \bar{n}_{\text{el}} \bar{m}_\Sigma. \quad (14)$$

Тогда

$$\bar{a}_{\text{el}} = \bar{m}_{\text{el}} \bar{m}_\Sigma \bar{\gamma}_{\text{el}\pm}^2 = \bar{n}_{\text{el}} \bar{m}_\Sigma \bar{m}_\Sigma \left(\frac{\bar{m}_{\text{el}}^{\text{bin}}}{\bar{m}_\Sigma} \right)^2 \bar{\gamma}_{\text{el}\pm}^{\text{bin}2} = \bar{n}_{\text{el}} \bar{m}_{\text{el}}^{\text{bin}2} \bar{\gamma}_{\text{el}\pm}^{\text{bin}2} \quad (15)$$

и

$$K_{\text{расп}}^{\text{el}} = \frac{\bar{a}_{\text{el}}}{a_{\text{el}}} = \frac{\bar{n}_{\text{el}} \bar{m}_{\text{el}}^{\text{bin}2}}{m_{\text{el}}^2} \frac{\bar{\gamma}_{\text{el}\pm}^{\text{bin}2}}{\gamma_{\text{el}\pm}^{\text{bin}2}}, \quad (16)$$

откуда

$$\bar{n}_{el} = \frac{K_{распр}^{el} m_{el}^2 \gamma_{el\pm}^{bin^2}}{\bar{m}_{el}^{bin^2} \bar{\gamma}_{el\pm}^{bin^2}}. \quad (17)$$

Уравнения (16) и (17) описывают связь между константой распределения электролита ($K_{распр}^{el}$) и его удельной сорбцией \bar{n}_{el} . Если одна из этих величин известна, то по уравнениям (18 и 19) вычисляют \bar{m}_{el} и \bar{m}_{Σ} :

$$\bar{m}_{el} = \frac{\bar{n}_{el} W}{\bar{n}_w^\Sigma}, \quad (18)$$

$$\bar{m}_{\Sigma} = \frac{W}{\bar{n}_w^\Sigma}. \quad (19)$$

Таким образом, зная значения $K_{распр}^W$ и $K_{распр}^{el}$, можно получить полную информацию о составе фазы РСПЭ, в которой находится НМЭ, содержащий тот же ион, что и противоион ионообменной группы.

Для определения константы равновесия ионного обмена $K_{равн}$ в тех случаях, когда НМЭ проникают в фазу раствора СПЭ, требуется найти активности всех НМЭ и ионообменных групп в фазе раствора СПЭ. Для этого можно воспользоваться математическим аппаратом, предложенным в работе [36]. Его применение в работе [37] для описания состава раствора СПЭ, с находящимися там двумя НМЭ с общим ионом (см. рис. 5), дало результат, из которого следует, что $K_{равн}$ в этом случае равна отношению констант распределения НМЭ, присутствующих в фазе раствора СПЭ:

$$K_{равн} = \frac{K_{распр}^{el_1}}{K_{распр}^{el_2}}. \quad (20)$$

Экспериментальная проверка такого способа описания равновесия показала удовлетворительное согласие теоретических расчетов и экспериментальных результатов.

Фаза РНМЭ	Фаза РСПЭ
$H_2O (a_w)$	$H_2O (\bar{a}_w)$
$AX (m_{AX}, a_{AX})$	$RA (\bar{X}_{RA}, \bar{m}_{RA}, \bar{a}_{RA})$
$BX (m_{BX}, a_{BX})$	$RB (\bar{X}_{RB}, \bar{m}_{RB}, \bar{a}_{RB})$ $AX (\bar{n}_{AX}, \bar{m}_{AX}, \bar{a}_{AX})$ $BX (\bar{n}_{AY}, \bar{m}_{BX}, \bar{a}_{BX})$

Рис. 5. Распределение компонентов между фазами в случае проникновения НМЭ в смешанную форму РСПЭ.

7. Заключение

На основании представленных в работе принципов синтеза гелевых и макропористых сшитых полимеров проанализированы их строение и свойства. Объяснены причины неравномерного распределения сшивок. Проведено сравнение причин и степеней набухания сшитых полимеров в неполярных растворителях и СПЭ в воде. Для гелевых частей СПЭ показано, что в случае сорбции из пара, вода, во-первых, статистически равномерно распределяется между ионообменными группами, а во-вторых, эти гидратированные группы объединяются в один объем с сохранением гомогенности системы. Макропористые материалы гетерогенны как в сухом, так и в набухшем состоянии.

Сделан вывод о том, что СПЭ при контакте с парами воды образует фазу раствора СПЭ. Эта фаза характеризуется тем, что в ней статистически равномерно распределены ионные пары ионообменных групп, окруженные водой. Удельное количество воды в фазе зависит от природы ионообменных групп, количества ДВБ и давления водяного пара. Активность воды в растворе СПЭ можно определить, воспользовавшись константой распределения воды.

Описано и влиянием поверхностного натяжения объяснено скачкообразное увеличение степени набухания гранулы ионита при переходе от контакта с паром к контакту с жидкой фазой. Двухфазная модель позволяет описать это увеличение объема гранулы и гетерогенизацию ее структуры как результат проникновения внешнего раствора внутрь гранулы при сохранении неизменным состава фазы раствора СПЭ.

Так как активность ионообменных групп однозначно связана с активностью воды и природой мономера, из которого синтезирован данный СПЭ, в работе представлен способ расчета активностей компонентов раствора СПЭ с использованием справочных данных о физико-химических свойствах растворов аналогичных мономеров. Описан один из вариантов, по которому НМЭ может оказаться в фазе раствора СПЭ. Приведены возможные причины, препятствующие этому проникновению. Предложен расчет константы распределения НМЭ ($K_{\text{распр}}^{\text{el}}$). Показано, что, используя традиционные приемы описания свойств растворов НМЭ, можно рассчитать количество и свойства каждого из компонентов в фазе раствора СПЭ, а также константу равновесия ионного обмена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-03-81004), ВНШ (грант № 00-15-97346) и НШ (грант № 1275.2003.3).

Список литературы

1. Ferapontov N. B., Gorshkov V. I., Parbuzina L. R., Trobov H. T., Strusovskaya N. L. Heterophase model of swollen cross-linked polyelectrolyte// React. Funct. Polym. 1999. V.41. P.213-225.
2. Popov G. Schwachula G., Styrol-Divinylbenzol Kopolymeren. XI. Gas chromatographische Bestimmung der Kopolymerisationsdaten// Plaste und Kautsch. 1979. B26. №7. S.374-377.

3. Malinsky J., Klaban J., Dušek K. Vinyl-divinyl copolymerization: copolymerization and network formation from styrene and m- and p-divinylbenzene// *J. Macromol. Sci.* 1971. A5 P.1071-1075.
4. Ambler M.R., McIntyre D. Randomly branched styrene/divinylbenzene copolymers II. Solution properties and structure// *J. Appl. Polym. Sci.* 1977. V.21. №8. P.2269-2282.
5. Fuhrmann J., Leicht R. Segmentdichte in quellen indizierten polymernetzwerken ermittelt mit Hilfe der Fluoreszenzpolarisation// *Colloid and Polym. Sci.* 1980. V.258. №5. P.631-637.
6. Leicht R., Fuhrmann J. Network formation during styrene-divinylbenzene copolymerization investigated by the fluorescence polarization method// *Polym. Bull.* 1981. V.4. №1-2. P.141-148.
7. Shea K.J., Stoddard G.J. Chemoselective targeting of fluorescence probe in polymer networks. Detection of heterogeneous domen in styren-divinylbenzen copolymerimers// *Macromolecules.* 1991. V.24. №5. P.1207-1209.
8. Spevacek I., Dušek K.// Manifestation of microgel-like particles of styrene-ethylene dimetacrylate copolymers in solution in ^1H and ^{13}C NMR spectra// *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1980. V.18. №10. P.2027-2035.
9. Fink J.K. Kinetics of crosslinking copolymerization of styrene with symmetric divinyl compounds// *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1981. V.19. №1. P.195-202.
10. Dušek K. Feature of network formation in the chain crosslinking (co)polymerization// *Polym. Bull.* 1980. V.3. P.19-25.
11. Seidl J., Malinsky J., Dušek K., Weitz W. Macroporose styrol-divinylbenzol-copolymere und ihre verwendung in der chromatographie und zur darstellung von ionenaustauschern// *Adv. Polym. Sci.* 1967. V.5. № 2. P.113-213.
12. Guyot A. Synthesis and structure of polymer supports// In «Synthesis and separation using functional polymers»/ Ed. by D.C. Sherrington and P. Hodge, John Wiley& sons, 1988, p. 1-42.
13. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ, Ленинград, Наука, 1969.
14. Okay O. Macroporous copolymer networks// *Prog. Polym. Sci.* 2000. V.25. P.711-779.
15. Dušek K. Inhomogeneities induced by crosslinking in the course of crosslinking copolymerization// In «Polymer networks. Structure and mechanical properties»/ Ed. by A.J. Chomptt and S. Newman, New York, Plenum Press, 1971, p. 245-260.
16. Dušek K. Phase separation during the formation of three-dimensional polymers// *J. Polym. Sci.* 1965. B3. №3. P.209-216.
17. Kun K.A., Kunin R. Macroreticular resins. II. Formation of macroreticular styrene-divinylbenzene copolymers// *J. Polym. Sci.* 1968. A1. V.6. P.2689-2701.
18. Mikes J.A. Porous structure of ion exchange materials/ In «Ion Exchange in the Process Industries». Conf. in Imperial Collage of Sci. and Technology. London. July 16-18. 1969. Proceedings. 1969. P. 16-21.
19. Peltzbauer Z., Forst D. The electron microscopic evaluation of the porosity of ion exchanger// *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 1966. V.31. №6. P.2338-2343.
20. Millar J.R., Smith D.G., Marr W.E., Kressman T.R.E. Solvent-modified polymer networks. I. The preparation and characterization of expanded network and macroporous styrene-DVB copolymers and their sulphonates// *J. Chem. Soc.* 1963. V.1963. P.218-225.

21. Березина Н.П., Карпенко Л.В. Перколяционные эффекты в ионообменных материалах// Коллоидн. журн. 2000. Т.62. №6. С.1-9.
22. Днепровский А.С., Темкина Т.И. Теоретические основы органической химии// Л.: Химия. 1991. 560 с.
23. Ферапонтов Н.Б. Модель для описания параметров растворов сшитых полиэлектролитов, их экспериментальная проверка и применение// Дисс... докт. хим. наук. М., МГУ, 2001.
24. Кононенко Н.А., Березина Н.П., Волькович Ю.М., Школьников Е.И., Блинов Н.А. Исследование структуры ионообменных материалов методом эталонной порометрии// Журн. прикл. химии 1985. №10. С. 2199-2203.
25. Волькович Ю.М., Лужин В.К., Ванюлин А.Н., Школьников Е.И. Применение метода эталонной порометрии для исследования пористой структуры ионообменных мембран// Электрохимия. 1984. Т.20. №5. С.656-664.
26. Шелковникова Л.А., Струсовская Н.Л., Ферапонтов Н.Б. Набухание сшитых полиэлектролитов в водных растворах электролитов// Научная сессия МИФИ 2000. Сб. научных трудов. М. МИФИ. 2000. Т.9. С. 142-143.
27. Rosenberg G. I., Shabaeva A. S., Mogyakov V. S., Musin T. G., Tsyrupa M. P., Davankov V. A. Sorption properties of hypercrosslinked polystyrene sorbents// React. Polym. 1983. V.1. P.175-182.
28. Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Тробов Х.Т., Парбузина Л.Р. Изучение равновесия ионит – раствор на примере сульфокатионита КУ-2// Журн. физ. химии. 1994. Т.68. № 6. С.1109-1113.
29. Тробов Х.Т. Равновесия между моноионными формами ионитов и растворами простых электролитов// Дисс... канд. хим. наук. М., МГУ, 1994.
30. Архангельский Л.К./ В кн.: Иониты в химической технологии./ Под ред. Б.П. Никольского, П.Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.
31. Ферапонтов Н.Б., Парбузина Л.Р., Горшков В.И., Струсовская Н.Л., Гагарин А.Н. Расчет параметров раствора сшитого полиэлектролита при ионообменном равновесии// Теория и практика сорбционных процессов: Сб. статей / Под ред. В.Ф.Селеменева. Воронеж. 2000. Вып.26. С.6-18.
32. Микулин Г.И., Вознесенская И.Е. Теория смешанных растворов электролитов, подчиняющихся правилу Здановского. Часть I. Растворы двух солей с общим ионом// Вопросы физической химии растворов электролитов: Сб. статей/ Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. С.304-329.
33. Ferapontov N.B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N. Interaction of cross-linked polyelectrolytes with solutions of low-molecular-weight electrolytes// React. Funct. Polym. 2000. V.45. P.145-153.
34. Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Тробов Х.Т., Парбузина Л.Р., Гавлина О.Т., Струсовская Н.Л. Сорбционные свойства сильноосновных анионитов при равновесии с растворами электролитов// Журн. физ. химии. 1996. Т.70. № 12. С.2238-2243.
35. Ferapontov N., Trobov H., Gorshkov V., Parbusina L., Strusovskaya N., Gavlina O.T. Reagentless electrolytes mixture solutions separation in concentrated wastes processing// INt. Congr. "Water: ecology and technology." Moscow. 6-9 sept. 1994. Abstracts. 1994. V.3. P.915.
36. Микулин Г.И., Вознесенская И.Е. Теория смешанных растворов электролитов, подчиняющихся правилу Здановского. Часть III. Четверные

- водные взаимные системы// Вопросы физической химии растворов электролитов: Сб. статей/ Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. С.346-360.
37. Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б., Парбузина Л.Р. Расчет константы равновесия ионного обмена из констант распределения сорбирующихся электролитов// VIII Всеросс. симп. по молекулярной жидкостной хроматографии и капиллярному электрофорезу. Москва. 15-19 октября 2001г. Тезисы докл. М. 2001. С.69.