

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ СЕТКИ НА АКТИВНОСТЬ ВОДЫ В ФАЗЕ РАСТВОРА СШИТОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА.

Ферапонтов Н. Б., Коробов М. В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

химический факультет, г. Москва

E-mail: nferapontov@mtu-net.ru

В настоящей работе представлена модель, описывающая равновесную сорбцию водяного пара сшитым полиэлектролитом с учетом давления набухания. Указывается возможная физическая природа этого давления. Показано, что в рамках модели, давление набухания в сшитом полиэлектролите с фиксированным числом поперечных связей является величиной постоянной. В результате, при одинаковом внешнем давлении водяного пара, отношение активностей воды в растворе сшитого полиэлектролита и растворе низкомолекулярного электролита, должно быть неизменным. Такой подход позволяет ввести понятие о константе распределения воды K_d^w . Ее существование подтверждено двумя экспериментальными методами.

I. ВВЕДЕНИЕ

Сшивание молекул линейных полиэлектролитов (ПЭ) поперечными связями препятствует распрямлению участков цепи полимерной молекулы и удалению их друг от друга. Вследствие этого, сшитые полиэлектролиты (СПЭ) в воде и водных растворах низкомолекулярных электролитов (НМЭ) набухают, но не растворяются. Сам факт набухания свидетельствует о том, что полярные группы СПЭ взаимодействуют с жидкостью, в которую помещен СПЭ. Об этом же говорит и зависимость степени набухания полимера от его природы и внешних условий, в частности, от количества поперечных связей и активности воды. Кроме того, известно, что степень набухания СПЭ, помещенного в атмосферу водяного пара меньше, чем непосредственно в растворе с соответствующей активностью воды.

Для описания состава и свойств компонентов в набухшем СПЭ обычно используют подход, предложенный Доннаном в работах [1, 2]. Позже, в работах Эйхгорна и Баумана и Грегора [3, 4] этот аппарат был использован для описания равновесий в системах СПЭ – внешний раствор и СПЭ – пар. Указанные равновесия рассматривались как мембранные, осмотические. Практически сразу было установлено, что экспериментальные результаты нечасто совпадают с теоретическими расчетами, выполненными с использованием такого подхода. Тем не менее, и в настоящее время "доннановский подход" является самым распространенным.

В работе Л. К. Архангельского [5], равновесие между СПЭ и внешним раствором или паром рассматривалось как мембранное не осмотическое. Кроме того, автор считал, что набухшая в воде или водном растворе гранула представляет собой двухфазную систему. Допускалось, что граница раздела фаз не совпадает с поверхностью гранулы и внешний раствор может проникать внутрь последней.

В работе [6] была предложена более полная модель систем, состоящих из воды, НМЭ и СПЭ. Такие системы рассматриваются как двухфазные, состоящие из двух растворов: раствора НМЭ и раствора СПЭ. В рамках этой модели дается определение фазы раствора сшитого полиэлектролита (РСПЭ). Из него следует, что при контакте с раствором НМЭ, фаза РСПЭ состоит из СПЭ, воды и НМЭ, который может проникать в эту фазу из внешнего раствора. Другая фаза – это раствор низкомолекулярного электролита (или вода), который присутствует как снаружи, так и внутри гранулы. Подчеркивается, что раствор, проникающий внутрь гранулы, по составу не отличается от внешнего. Иногда фаза раствора СПЭ практически не содержит НМЭ и состоит только из СПЭ и воды.

Если же СПЭ находится в атмосфере водяного пара, то в этом случае он представляет собой гомогенный раствор СПЭ, концентрация и активность воды в котором связаны с давлением водяного пара во внешней фазе. Кроме того, в [6] предложено (с учетом свойств молекул органических соединений [7]) считать, что

свойства полярных групп в СПЭ не отличаются от свойств таких же групп в мономере, который по своему строению не отличается от строения сегмента полимера. Это соответствие позволяет описывать свойства растворов СПЭ, используя справочные данные о свойствах растворов НМЭ.

В предлагаемой работе с позиций гетерофазной модели [6] проанализированы результаты изучения сорбции водяного пара СПЭ.

II. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Одной из основных характеристик любого раствора является его концентрация. Это относится и к растворам СПЭ. В работах [8-10] для определения равновесных концентраций растворов СПЭ было предложено использовать данные, получаемые при изучении сорбции воды полиэлектролитами из водяного пара. Они дают достаточно точную информацию об удельном количестве сорбированной воды при заданном давлении водяного пара p_w в равновесной газовой фазе. При одинаковых внешних условиях ($T=\text{const}$, $p_w=\text{const}$) количество сорбированной воды связано как с природой самого полиэлектролита, так и с количеством поперечных связей.

Присутствие в полимере поперечных связей, не изменяя ни химические свойства, ни, тем более, природу полярных групп, приводит к ситуации, в которой при набухании ограничивается расстояние между этими группами. В результате концентрация групп, а значит и активность воды в растворе СПЭ, становятся функциями (в том числе) и количества поперечных связей. Чем их больше, тем плотнее и жестче полимерная сетка, тем меньше удельная сорбция воды и, соответственно, степень набухания полимера.

В работах [6, 9, 10] было высказано предположение, что зависимость активности воды от концентрации для раствора СПЭ и раствора соответствующего НМЭ (далее в статье будут сравниваться свойства именно таких растворов) должна быть одинаковой. То есть если равны концентрации:

$$\bar{m}(\text{РСПЭ}) = m(\text{РНМЭ})$$

должны быть равны и активности воды в этих растворах:

$$\bar{a}_w (\text{РСПЭ}) = a_w (\text{РНМЭ}) \quad (1)$$

Одним из способов экспериментальной проверки такого предположения является изопиестический метод [11]. В этом случае активности воды в равновесных фазах должны быть связаны уравнением:

$$a_w = \frac{p_w}{p_w^0} \quad (2)$$

где a_w – активность воды в растворах НМЭ или СПЭ при температуре T ; p_w, p_w^0 – давления равновесного водяного пара над раствором НМЭ (СПЭ) и над чистой водой, соответственно.

Однако из полученных экспериментальных данных следует, что одинаковым значениям активности воды, рассчитанным по уравнению (2), соответствуют различные концентрации растворов СПЭ и НМЭ и таким образом, предположение (1), видимо, нарушается.

Тем не менее, простая термодинамическая модель позволяет устранить внешнее противоречие между соотношением (1) и экспериментальными данными. Запишем выражения для химического потенциала воды в РНМЭ и РСПЭ:

$$\begin{aligned} \mu(p, T, m) &= \mu^0(p, T) + RT \ln a_w(m) \\ \mu(p, T, \bar{m}) &= \bar{\mu}^0(\bar{p}, T) + RT \ln \bar{a}_w(\bar{m}) \end{aligned} \quad (3)$$

где $\mu^0(p, T); \bar{\mu}^0(\bar{p}, T)$ – стандартные химические потенциалы жидкой воды в РНМЭ и РСПЭ, соответственно. Оба этих стандартных потенциала равны химическому потенциалу чистой жидкой воды при температуре T , но, при разных давлениях на жидкую фазу. Разница в давлениях связана с тем, что РНМЭ представляет собой традиционную объемную жидкую фазу, а РСПЭ – жидкую фазу с развитой искривленной поверхностью. Такое строение поверхности РСПЭ связано с тем, что набухшая гранула представляет собой полимерный каркас, ячейки которого заполнены раствором. Размер ячеек измеряется в нм и зависит от количества поперечных связей. Строение каркаса таково, что с одной стороны

ячейки соединены друг с другом и таким образом объединены в один общий объем, но с другой стороны весь объем состоит из ячеек, стенками которым служит полимерный каркас. В этом случае поверхность гранулы представляет собой череду капиллярных менисков.

Предположим, что обе фазы находятся под одинаковым внешним давлением p (обычно, реальным атмосферным давлением) которое существенно больше, чем давление насыщенного водяного пара. Кроме того, фаза РСПЭ испытывает капиллярное давление. С учетом кривизны поверхности можно записать:

$$\bar{p} = p + \frac{2\sigma}{r} \quad (4)$$

здесь p - одинаковое внешнее давление на РСПЭ и РНМЭ; σ – поверхностное натяжение на границе РСПЭ – водяной пар; r – радиус кривизны поверхности раствора СПЭ. Дополнительное давление в правой части (4), это давление набухания. Видно, что оно зависит от r (определяется каркасом СПЭ) и не зависит от количества адсорбированной воды.

Выражение (4) позволяет получить соотношение между стандартными химическими потенциалами в РСПЭ и РНМЭ:

$$\bar{\mu}^{\circ}(p + \frac{2\sigma}{r}, T) = \mu^{\circ}(p, T) + \frac{2V\sigma}{r} \quad (5)$$

где V - парциальный мольный объем воды.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда растворы СПЭ и НМЭ одинаковой концентрации находятся в равновесии с насыщенным водяным паром:

$$\mu_{\text{газ}}^{\circ}(T) + RT \ln \frac{\bar{p}_w}{p^{\circ}} = \mu^{\circ}(p, T) + \frac{2V\sigma}{r} + RT \ln \bar{a}_w(\bar{m}) \quad (6)$$

$$\mu_{\text{газ}}^{\circ}(T) + RT \ln \frac{p_w}{p^{\circ}} = \mu^{\circ}(p, T) + RT \ln a_w(m)$$

где $\mu_{\text{газ}}^{\circ}(T)$ – стандартный химический потенциал водяного пара при температуре T ; p° – стандартное давление, равное одной атмосфере.

Если верна гипотеза о равенстве, в этом случае, и активностей воды (см. уравнение 1), то для давлений насыщенного пара воды над РСПЭ и РНМЭ выполняется соотношение:

$$\ln \frac{\bar{p}_w}{p_w} = \frac{2V\sigma}{rRT}; \quad m = \bar{m} \quad (7)$$

Уравнение (7) показывает, что над растворами СПЭ и НМЭ одинаковой концентрации могут наблюдаться неравные равновесные давления водяного пара, при этом предположение о равенстве активностей воды может быть соблюдено. Такая ситуация хорошо иллюстрируется выражением (8). Для растворов НМЭ и СПЭ с одинаковыми концентрациями:

$$\mu_{\text{газ}}^{\circ}(T) + RT \ln \frac{p_w}{p_w^{\circ}} = \mu^{\circ}(p) + RT \ln a_w \neq$$

$$\mu^{\circ}(\bar{p}) + RT \ln \bar{a}_w = \mu_{\text{газ}}^{\circ}(T) + RT \ln \frac{\bar{p}_w}{p_w^{\circ}} \quad (8)$$

$$a_w = \bar{a}_w; \quad m = \bar{m}$$

Различие в давлениях равновесного пара связано с разностью стандартных значений химических потенциалов, поэтому активности воды в РНМЭ и РСПЭ, рассчитанные по формуле (2), в этом случае нельзя сравнивать!

Соотношение (7) предсказывает, что логарифм давления насыщенного пара воды над РСПЭ должен быть больше соответствующей величины для РНМЭ той же концентрации на постоянную величину, определяемую температурой и конкретными свойствами РСПЭ. Соотношение верно для любых равных концентраций. Из него следует, что в описываемых системах должен наблюдаться как бы постоянный «сдвиг» логарифма давления насыщенного пара у РСПЭ по сравнению с РНМЭ.

Поскольку величина $\ln \frac{\bar{p}_w}{p_w}$ легко определяется из сорбционного эксперимента, соотношение (7) было проверено. Установлено, что оно удовлетворительно выполняется в исследованных системах при различных концентрациях. Соотношение (7) позволяет ввести понятие о *константе распределения воды* K_d^w между растворами НМЭ и СПЭ. Эта константа определяется соотношением:

$$RT \ln K_d^w = -2V \frac{\sigma}{r} = 2RT \ln \frac{\bar{a}_w}{a_w} = -RT \ln \frac{\bar{p}_w}{p_w} \quad (9),$$

где: $\frac{\bar{a}_w}{a_w}$ – отношение активностей в растворах СПЭ и НМЭ, имеющих

одинаковое давление равновесного пара воды, но разные концентрации;

$\frac{\bar{p}_w}{p_w}$ – отношение давлений равновесного пара воды над растворами СПЭ и НМЭ

одинаковой концентрации.

Введение K_d^w еще раз подчеркивает, что стандартные химические потенциалы в РНМЭ и РСПЭ должны различаться на константу.

Вводимая константа определяется температурой, поверхностным натяжением на границе раздела и кривизной поверхности раздела. Эта кривизна может меняться для одного и того же СПЭ при изменении в нем количества поперечных связей. Можно предположить, что увеличение числа поперечных связей должно вести к уменьшению r и, соответственно, уменьшению K_d^w .

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

Полученные уравнения весьма схожи с соотношениями, приведенными в [2]. Модель [2] допускает выполнение условия (1) для одного СПЭ при различном количестве сшивок, а в качестве системы сравнения предлагает выбрать гипотетический СПЭ с «нулевой сшивкой». В настоящей работе на основании имеющихся экспериментальных данных соотношение (1) распространено на

раствор мономера, который и предлагается выбрать в качестве системы сравнения. Отметим, что модель [2] не предлагает независимого способа расчета давления набухания. Наша модель дает принципиальную возможность рассчитывать давление набухания по формуле (7). Следует отметить, что если набухшая гранула рассматривается как однофазная система (фаза РСПЭ), формализм Доннана [5] не может быть использован для описания сорбционного равновесия. Равновесие Доннана устанавливается, когда заряженные частицы присутствуют в фазах по обе стороны мембраны. В рассматриваемом случае одной из равновесных фаз является водяной пар, в котором ионов нет.

Экспериментальное определение констант распределения воды было выполнено с привлечением двух альтернативных способов: изопиестического и «метода эталонной порометрии».

Изопиестическим методом определяли концентрации растворов СПЭ, находящихся в равновесии с водяным паром при атмосферном давлении и $T=298\text{K}$. Методика эксперимента подробно описана в [11]. Нужное давление водяного пара в исследуемой системе создавали с помощью эталонных изопиестических насыщенных растворов НМЭ. Количество воды, сорбированное полимером из пара, определяли вычитанием массы сухого полимера из массы набухшего в паре. Исходя из удельной сорбции воды полимером (моль $\text{H}_2\text{O}/\text{г-экв. об. гр.}$) вычисляли концентрацию раствора СПЭ. Определив концентрацию, находили активность воды в этом растворе. Для этого использовали справочные данные об активности воды в растворе мономера, соответствующего по своему строению сегменту исследуемого полимера. Константу распределения воды K_d^w вычисляли как отношение активности воды в фазе раствора СПЭ к активности воды в изопиестическом растворе:

$$K_d^w = \frac{\bar{a}_w}{a_w} \quad (10)$$

Было установлено, что значение константы зависит от природы СПЭ и от количества поперечных связей. В то же время ее значение не меняется при

изменении активности воды в равновесных изопиестических растворах.

Некоторые результаты приведены на рис. 1 и в таблице 1.

На рис. 1 приведены полученные на основании экспериментальных результатов данные о численных значениях констант распределения воды в зависимости от количества сшивающего агента для двух СПЭ. Этот рисунок иллюстрирует, как влияет природа полиэлектролита и количество поперечных связей на величину K_d^w . Из представленных результатов видно, что отклонение значения константы от единицы увеличивается с увеличением содержания сшивающего агента (% ДВБ).

Таблица 1.

Влияние активности эталонного раствора на константу распределения воды (ионит КУ-2х8)¹.

№ п/п	1	2	3	4	5	6
a_w	0,98	0,92	0,84	0,75	0,61	0,50
\bar{a}_w	0,89	0,83	0,77	0,68	0,56	0,46
K_d^w	0,91	0,90	0,92	0,91	0,92	0,91

Другой способ, который называется «Метод эталонной порометрии», детально описан в работе [12]. Он основан на том, что в состоянии капиллярного равновесия по всему объему находящихся в контакте пористых тел имеет место равенство граничных потенциалов влагопереноса, определяющих очередность заполнения или сушки поры. Этим методом измеряется равновесная зависимость влагосодержания (отношение объема жидкости к объему тела) исследуемого образца от влагосодержания эталонного образца. Имея из независимых измерений интегральную кривую распределения радиуса пор по величинам потенциалов влагопереноса в эталоне, получают информацию о количестве и размерах

¹ Средняя погрешность при определении $K_d^w = 0,01$

(радиусах) пор в исследуемом образце. Таким способом были исследованы влагосодержание и распределение пор по радиусам в некоторых СПЭ². Результаты представлены в работах [13-16]. Некоторые из них приведены в таблице 2.

Если в изопиестическом методе для определения K_d^w необходимо определить концентрацию раствора СПЭ, то с помощью метода эталонной порометрии определяют средний радиус пор в образце, а затем с помощью уравнения (7) вычисляют K_d^w как функцию радиуса пор в набухшем полимере. Как видно из таблицы 2, численные значения констант, полученные этими двумя способами, удовлетворительно совпадают.

Таблица 2.

Сравнение констант распределения воды, полученных разными способами.

№ п/п	Марка ионита	Природа полярной группы	K_d^w (изопиест.)	Радиус пор, Å	K_d^w (порометрия)
1	КРС-2п	R-SO ₃ ⁻ H ⁺	0,97	398	0,98
2	КРС-5п	R-SO ₃ ⁻ H ⁺	0,95	158	0,95
3	КУ-2x8	R-SO ₃ ⁻ H ⁺	0,90	126	0,90
4	КУ-2x16	R-SO ₃ ⁻ H ⁺	0,84	79	0,84
5	АРА-2п	RN(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻	0,96	316	0,96
6	АРА-5п	RN(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻	0,90	132	0,90
7	АВ-17x8	RN(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻	0,82	132	0,90

² Так как исследования проводили на ионитах известных марок, в таблице приведены их технические названия

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

В настоящей работе представлена теоретическая модель, описывающая равновесную сорбцию водяного пара сшитым полиэлектролитом. Влияние каркаса СПЭ учитывается с помощью уравнения Кельвина, которое связывает активность воды с кривизной поверхности раздела РСПЭ-газ. Предполагалось, что свойства РСПЭ аналогичны свойствам мелкодисперсной фазы. Наличие кривизны приводит к возникновению избыточного давления, давления набухания, в фазе РСПЭ. Таким образом, предлагаемая модель указывает на возможную физическую природу давления набухания.

В рамках модели давление набухания считалось постоянным при фиксированном числе связей в СПЭ, поэтому отношение активностей воды в РСПЭ и РНМЭ при одинаковых давлениях водяного пара p_w должно быть неизменным. Существование подобной константы распределения воды K_d^w подтверждено двумя экспериментальными методами. Увеличение количества поперечных связей в СПЭ уменьшает константу распределения воды, что означает уменьшение сорбции при данном p_w . Использование полученных значений констант для описания процессов разделения на ионитах показало удовлетворительное согласие между экспериментальными и теоретически рассчитанными результатами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 02-02-81004 и № 03-03-32186).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Donnan F.G.*//Z. Electrochem. 1911. Bd.17. S.572./ Цит. по: Белки и теория коллоидных явлений.// М.: Гизлегпром. 1933. 256 с.
2. *Donnan F.G.*// Z. physik. Chem. 1932. A162. S.346./ Цит. по: Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена.// Пер. с нем. – М.: Изд. ин. лит., 1962. 490 с.
3. *Bauman W.C., Eichhorn J.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V.69, №11. P.2830.

4. *Sundheim B.R., Waxman M.H., Gregor H.P.*// J. Phys. Chem. 1953. V.57, №9. P. 974.
5. *Архангельский Л.К.*// В кн.: Иониты в химической технологии./ Под ред. Б.П.Никольского, П.Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.
6. *Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Тротов Х.Т., Парбузина Л.Р.*// Журн. физ. химии. 1994. Т.68, № 6. С.1109.
7. *Днепровский А.С., Темкина Т.И.* Теоретические основы органической химии// Л.: Химия,1991. 560 с.
- 8.*Архангельский Л.К., Воеводина А.А., Матерова Е.А.*// Вестник ЛГУ. Сер. физ. и хим. 1961. №22, вып.4. С.102.
- 9.*Ferapontov N. B., Gorshkov V. I., Parbuzina L. R., Trobov H. T., Strusovskaya N. L.*// React. Funct. Polym. 1999. V.41. P.213.
10. *Ферапонтов Н.Б., Парбузина Л.Р., Горшков В.И., Струсовская Н.Л., Гагарин А.Н.*// Теория и практика сорбционных процессов: Сб. статей/ Под ред. Г.А. Чикина. Воронеж. 1999. Вып.25. С.74.
11. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.А.* Методы исследования ионитов.// М.: Мир, 1976. 208 с.
12. *Вольфкович Ю.М., Багоцкий В.С., Сосенкин В.Е., Школьников Е.И.*// Электрохимия. 1980. Т.16. № 11. С.1620.
13. *Конonenко Н.А., Березина Н.П., Вольфкович Ю.М., Школьников Е.И., Блинов И.А.*// Журнал прикладной химии. 1985. Т.58. С.2199.
14. *Березина Н.П., Вольфкович Ю.М., Конonenко Н.А., Блинов И.А.*// Электрохимия. 1987. Т.23. С.912.
15. *Березина Н.П., Вольфкович Ю.М., Конonenко Н.А., Фрейдлин Ю.Г., Черноскутова Л.Г.* // Электрохимия. 1989. Т.25. №7. С.1009.
16. *Шелковникова Л.А., Струсовская Н.Л., Ферапонтов Н.Б.* // Научная сессия МИФИ 2000. Сб. научных трудов. М. МИФИ. 2000. Т.9. С. 142.

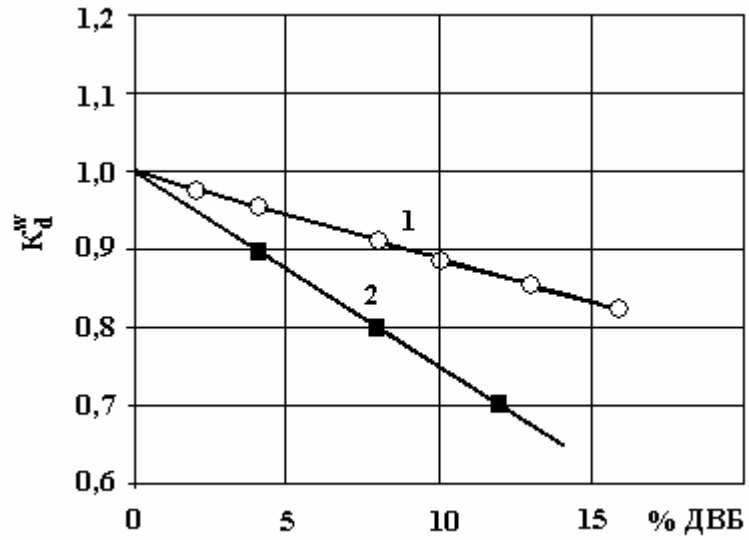


Рис. 1 Влияние количества сшивающего агента (ДВБ) на значение константы распределения воды для сильнокислотного катионита (кривая 1) и сильноосновного анионита (кривая 2) на полистирольной основе.